

不同海拔高度气溶胶粒子吸湿特征的观测研究

——以黄山为例^{*1}

吴奕霄¹ 邱阳阳^{2*} 郭俊¹ 王珂清¹ 王佳¹ 周学东¹

(1. 江苏省气候中心, 江苏南京 210008;

2. 安徽省气象灾害防御技术中心, 安徽合肥 230061)

【摘要】:利用加湿串联差分迁移分析仪 H-TDMA, 观测研究了 2012 年 9~10 月黄山不同高度 40~200nm 大气气溶胶粒子的吸湿增长因子 GF (Growth Factor)。结果表明:当粒子到达潮解点之后, 颗粒物的 GF 多为双峰分布, 分为 GF<1.15 的弱吸湿组和 GF>1.15 的强吸湿组; 相同粒径下, 强吸湿组离散程度大于弱吸湿组。相对湿度的变化对粒子吸湿增长的影响与粒子大小及化学组分有关, 爱根核模态和积聚模态粒子在相同的相对湿度下潮解点不同, 硝酸铵和硫酸铵是颗粒物中主要的吸湿成分。气溶胶粒子的吸湿性有明显的日变化。黄山地区环境相对较清洁, 实验设置的相对湿度 85%较其他地方低, 也是气溶胶粒子整体吸湿性小于城市地区的原因之一。对比不同海拔高度下气溶胶粒子的吸湿性, 发现随海拔高度的增加, 气溶胶的吸湿性减弱。

【关键词】:气溶胶粒子; 吸湿增长; H-TDMA; 黄山

【中图分类号】:X513 **【文献标识码】**:A **【文章编号】**:1004-8227(2018)06-1361-10

DOI:10.11870/cjlyzyhj201806020\

气溶胶的吸湿性是指气溶胶粒子在周围环境湿度改变时的吸水能力^[1, 2]。吸湿性气溶胶可以改变自身的光学参数进而影响大气能见度, 通过直接和间接气候效应对全球能量平衡产生影响。

气溶胶吸湿性研究一般分为实验室模拟和外场观测 2 种, 本研究主要使用的是外场观测的方式。在外场观测方面, 国外研究人员开发了多种试验观测系统, 环境气溶胶吸湿性观测应用最广泛的是 H-TDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyze), 该仪器能测量不同相对湿度条件下各粒径段气溶胶吸湿增长因子 GF (Growth Factor), 并据此推断气溶胶的混合状态^[8]。国外学者利用 H-TDMA 系统进行了一些研究, 但多局限在欧美^[9~12]和日本^[13]等地区, 中国学者仅在大城市进行过短期观测。例如 Eichler^[14]测定了描述性的 GF, 并利用其来精算散光系数; 谭浩波等^[15]在广州珠三角地区的观测实验中发现污染期间的气溶胶颗粒更倾向于外部混合状态。吴奕霄等^[16]研究了南京北郊地区的气溶胶粒子吸湿性, 发现其具有明显的日变化特征。

¹ 收稿日期:2017-08-04; 修回日期:2017-09-21

基金项目:江苏省气象局青年科研基金项目(Q201716); 江苏省气象局科研面上项目(KM201705)

作者简介:吴奕霄(1988~), 女, 助理工程师, 主要从事人工影响天气和气溶胶方面研究. E-mail:511134006@qq.com

*通讯作者 E-mail:243360024@qq.com

此外有学者在北京^[17]和天津^[18]针对颗粒物大小与吸湿性的比例关系和高相对湿度下气溶胶粒子的吸湿增长状况进行了总结分析。

在之前关于黄山气溶胶与云雾化学组分特征的研究中,文彬等^[19]针对黄山地区气溶胶粒子的化学成分进行分析研究,发现无机成分随着海拔高度呈现显著递减趋势。陈卉等^[20]发现黄山夏季气溶胶(70~230nm)中硫酸铵等主要无机成分含量随着粒径的增加而逐渐增加。也有研究显示不同来源的气团对吸湿性参数 κ 影响产生的差异很大^[21]。以上研究都是在同一高度上的观测。现阶段高山地区在垂直高度上气溶胶的对比研究稀少。黄山地处安徽南部山区,森林植被覆盖面大,环境受人为局地影响相对较小。且黄山海拔高,本文两个观测点垂直落差将近1500m,在不同高度同时采样更具区域代表性。因此本文利用H-TDMA系统测量分析黄山不同高度条件下气溶胶的分布,可以了解高山垂直分布气溶胶的吸湿特性。有利于研究高山地区边界层污染物的垂直分布特征,以及污染物在大气边界层和自由大气的交换过程,有利于更好地理解高山相对清洁地区气溶胶的吸湿特征。

1 实验设置与数据处理

1.1 观测点介绍

观测站点设置在黄山,118° 1'E, 30° 1'N,山脉总面积1200km²,核心景区面积约160.6km²(图1)。黄山处于亚热带季风气候,由于山高谷深,气候呈现垂直变化,有云雾多,湿度大,降水多等气候特点。本次观测分布在不同海拔的两个站点,山顶是在黄山主峰之一的光明顶,海拔高度为1860m,另一个观测点是山底的云谷山庄,海拔高度464m。选取的观测资料时段是2012年9月16日到2012年10月24日,包括了气溶胶观测和自动气象站的基本气象要素数据。



图 1 观测地点

Fig. 1 Measurement site

1.2 仪器介绍和数据处理

H-TDMA 系统是本研究使用的最主要的仪器。本研究所用的是置于山底的中国气象局广州热带海洋气象研究所自主搭建的 H-TDMA 系统^[22], 以及放置于光明顶的 MSP 公司生产的型号为 1500 的 H-TDMA 系统。H-TDMA 的核心部件是两台 DMA (Differential Mobility Analyzer) 和两台 CPC (Condensation Particle Counter) 以及中间的加湿控温装置。在实验前使用粒子发生器 atomizer (model 3076TSI Inc.) 发生多种粒径的 PSL 化标准粒子送入 H-TDMA 进行扫描。分别用两台 H-TDMA 做 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) 扫描, 确认检测到的粒子粒径与标准小球粒径吻合, 所得到的数据反演后可以对比研究。由于两台 DMA 在选择粒子的粒径范围时有一定的差距, 所以直接观测得到的 GF 的测量分布函数 (Measured Distribution Function, MDF) 并不是真正的 GF 概率分布密度 (Probability Density Function, PDF), 需要用 MDF 通过数据反演来得到真实的 GF-PDF 分布。

本研究使用的是 Stolzenburg 和 McMurry^[23] 设计的 TDMAfit 算法, 通过对数正态分布来拟合 GF-PDF, 用软件编程实现对初值的自动调整、错误拟合参数的判别以及湿度的校正等功能。为了方便反演结果分析, Gysel^[24] 定义了如下常用统计量: 以 $c(g)$ 表示 GF-PDF, 对其归一化后有 $\int c(g) dg = 1$, 式中 g 代表 GF。

$$g_{\text{mean}} = \int_0^1 g c(g) dg \quad (1)$$

$$\sigma = \left(\int_0^\infty (g - g_{\text{mean}})^2 c(g) dg \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$N^{a, b} = \int_a^b c(g) dg \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\text{AS}} = \frac{Gf^3 - 1}{Gf_{\text{AS}}^3 - 1} \quad (4)$$

$$\kappa = (GF^3 - 1) \left[\frac{1}{RH} \exp\left(\frac{4\sigma M_w}{RT\rho_w DGF}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

式(1~3)中: g_{mean} (即后文表格中的半宽)、 N_a, b 分别表示等效粒径平均 GF、GF 标准差、以及 $a < GF < b$ 的粒子数比例。对于不同反演方式得到的 GF-PDF, 上述统计量都可以由概率谱分布计算得到。(4) 式中 Gf_{AS} 是指在 RH 为 90% 时直径为 100nm 纯硫酸铵粒子的 GF, Gf 是实际观测的 GF。可溶性物质体积比 ε_{AS} , 在公式中并不是指颗粒物中硫酸铵的体积分数, 也不能单纯的说明颗粒物中含有硫酸铵, 这只是一个模型化的吸湿性参量。开尔文效应使相同化学组分的粒子随尺寸变小时 GF 也在变小, 所以 ε_{AS} 也经常被用来界定不同的吸湿模态^[25]。根据 Swietlicki 等^[26] 学者以往的研究和详细综述^[27], 本研究将非吸湿和弱吸湿模态统一划分为弱吸湿模态。基于开尔文曲率效应^[28] 以 $\varepsilon_{\text{AS}}=0.135$ ($GF=1.15$) 为界限: 当 $\varepsilon < 0.135$ ($GF < 1.15$) 时为弱吸湿组 LH (Less Hygroscopic group); 当 $\varepsilon_{\text{AS}} > 0.135$ ($GF > 1.15$) 时为强吸湿组 MH (More Hygroscopic group)。 ε_{AS} 的限制分类也是基于以往的观测以及为了优化分类粒子的能力。Petters 等^[29] 在 2007 年提出(5)式中吸湿性参数 κ , 该参数基于传统的科拉理论, 考虑了开尔文效应和拉乌尔效应的影响, 用来表征气溶胶的吸湿活化能力。其中 GF 为观测吸湿增长因子, RH 为相对湿度, σ 为溶液和空气的表面张力 ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$), M_w 为水的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为理想气体常数, T 为温度 (K), ρ_w 为水的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), D 为粒子的干粒径 (m)。

2 结果与讨论

2.1 气象条件

本次观测期间的气象要素, 都来自于自动气象站的观测数据。从图 2 可以看出整个观测时段 (2012 年 9 月 16 日到 2012 年 10 月 25 日), 温度和相对湿度 RH (Relative Humidity) 具有明显的日变化特征, 因为典型的山地作用使昼夜温差可达五度以上。因此实验期间, 除了 10 月 1~2 日的湿度变化实验外大部分时段设置的 H-TDMA 的 RH 是 85%, 是为了防止环境温度变化使加湿管路内高湿气流冷凝损坏仪器。气压的变化不大, 山顶风速总体大于山底的, 且风速的变化和温度呈现很好的负相关性。除了 9 月 21 到 22 日和 10 月 22 日有两次持续性降水外, 其余时段都没有持续性降水。

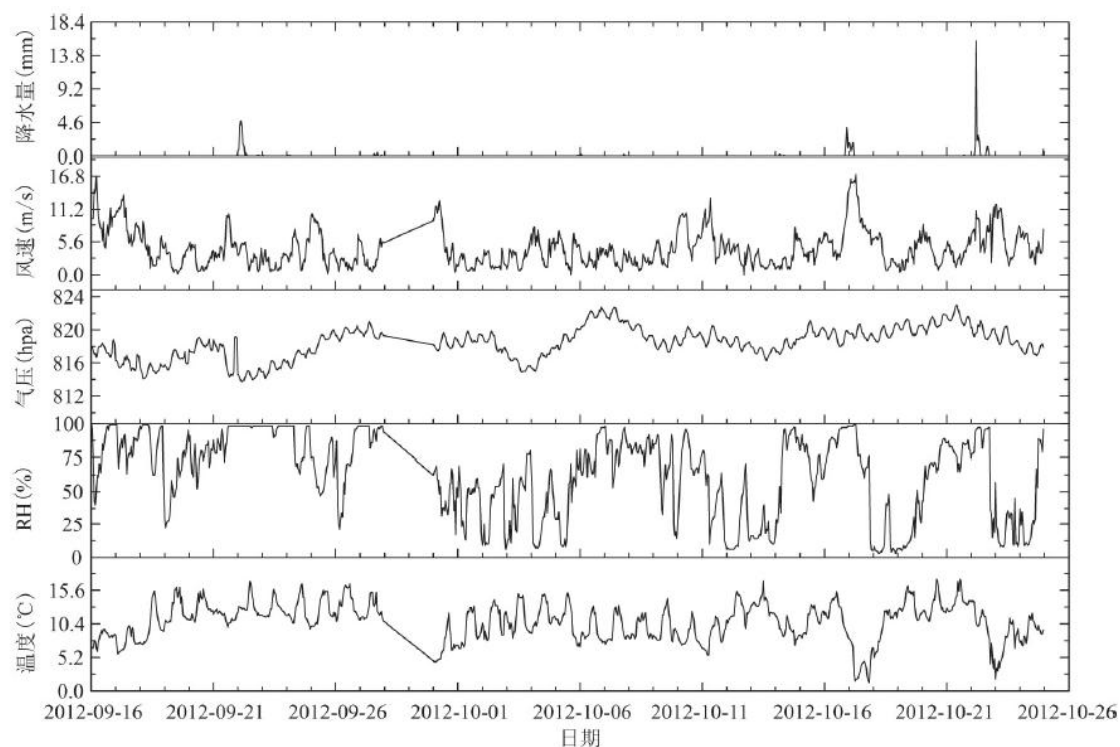


图2 观测期间山顶温度、RH、气压、风速和降水量的时间变化

Fig. 2 Temperature, RH, pressure, wind speed and precipitation distribution during the whole observational period

2.2 气溶胶粒子谱分布

从山顶气溶胶粒子的 GF-PDF 分布(图 3)看出, 双峰的存在表明了气溶胶粒子可能处于外部混合状态, 说明气溶胶内部存在有不同的吸湿性模态。弱吸湿部分的峰值在 1.15 左右, 随着粒径的增加弱吸湿部分的概率分布逐渐变小, 对应强吸湿组的变化趋势相反。考虑到黄山的观测 RH 设定的是 85%, 设想增加到 90% 以上, 弱吸湿的部分会有所增加, 会有部分面积继续增大而跨越到强吸湿组中。RH 对气溶胶吸湿性的准确性存在很大影响, 在高相对湿度条件下更能够得到较准确的粒子吸湿的情况。国际上已经有了能够测量相对湿度 98.5% 的下气溶胶吸湿性的仪器, 如德国对流层研究所(Institute for Tropospheric Research, IfT)研制开发的高相对湿度串联差分迁移性粒径分析仪(High Humidity Tandem Differential Mobility Analyser)^[30], 但由于控制湿度精度等各方面原因国内目前尚无类似仪器。

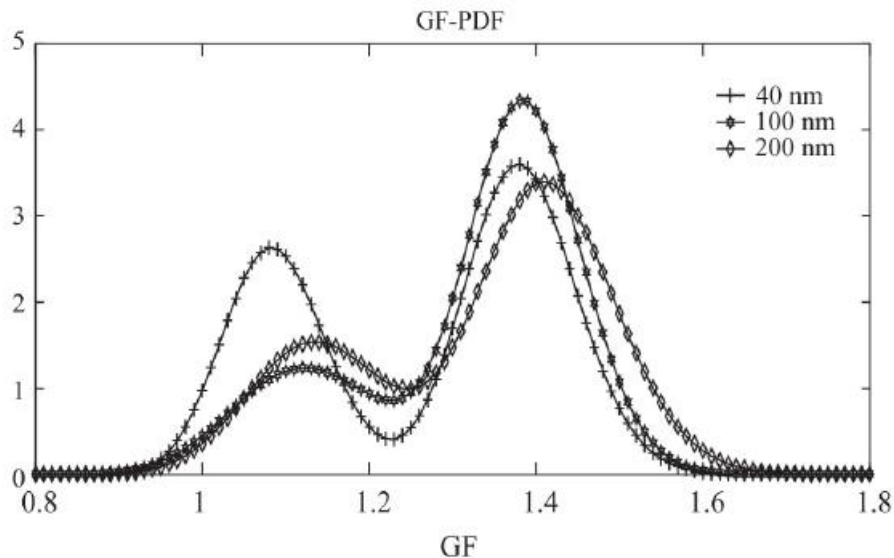


图3 山顶气溶胶粒子的 GF-PDF 分布
Fig. 3 GF-PDF distribution of aerosol particles
at top of Mt. Huangshan

2.3 相对湿度对气溶胶粒子的影响

相对湿度是影响气溶胶吸湿性的主要因素之一。当 RH 达到潮解相对湿度时，气溶胶粒子会瞬间吸收大量的水分而吸湿长大；而 RH 低于风化点时，气溶胶粒子会释放水分结晶使粒径变小。为了研究 RH 变化对于黄山山顶大气气溶胶吸湿性的影响，于 2012 年 10 月 1 日和 10 月 2 日在黄山山顶观测了 40、80、100、150 和 200nm 的气溶胶粒子在 RH=50%，60%，75%，80%和 85%时的 GF 及对应的 MH 组的数量分数 NF (Number Fraction)。从图 4 中可以看出，在 RH<60%的时候，所有粒径的 GF 都在 1.03 左右，基本上处于不吸湿状态。当 RH=75%的时候，除了 40nm 的粒子以外其余的粒子都发生了明显的吸湿增长。40nm 的粒子在 RH=80%的时候才出现了双峰分布，GF 迅速变大。在到达潮解点之后，粒子分为双峰分布，GFMH 随着 RH 的增长而持续的吸湿长大，LH 组的粒子也有略微的增长，但是都维持在 1.15 以下。不仅是 GF 随着 RH 的增加而增加，图中右边的 NFMH 也随着增长，说明在到达潮解点之后，气溶胶粒子吸湿性变强，随着 RH 的增加 MH 组的粒子越来越多。GF 随着 RH 变化的增长趋势和南京北郊^[16]的观测结果基本一致，但是整体数值较南京北郊地区偏小，说明黄山的气溶胶粒子相对较清洁，颗粒物所包含的可吸湿性成分较城市地区的偏少。

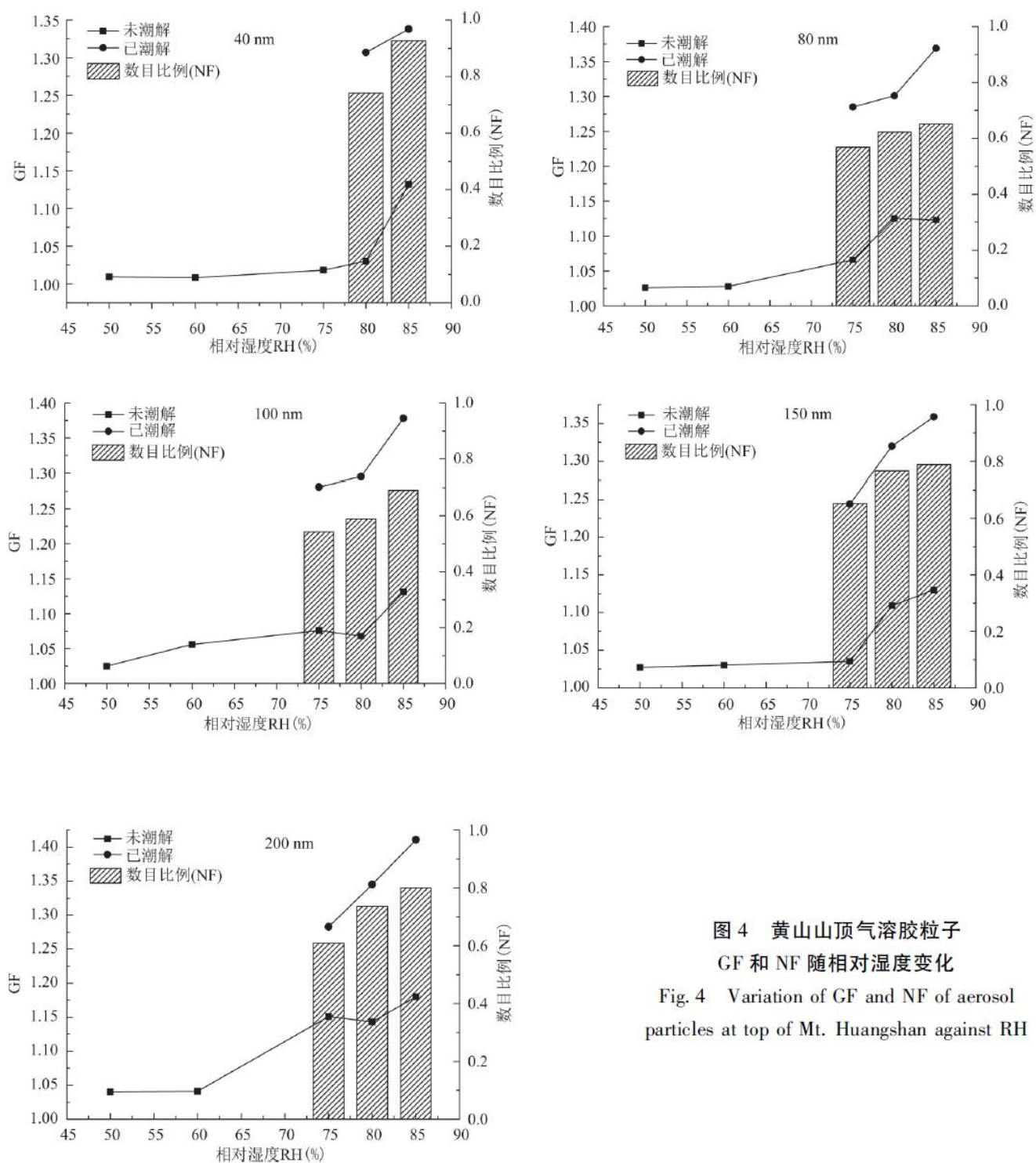


图4 黄山山顶气溶胶粒子
GF 和 NF 随相对湿度变化

Fig. 4 Variation of GF and NF of aerosol particles at top of Mt. Huangshan against RH

2.4 气溶胶化学组分分析

图5为黄山山顶的GFMH随粒径变化的分布图。图中3条虚线是用公式(4)计算出来40~200nm粒径段 $\epsilon_{AS}=0.5, 0.6, 0.7$ 时的情况。可以看出在同粒径段下随着 ϵ_{AS} 的增大, GF都是呈现增长的趋势。同时在相同的 ϵ_{AS} 条件下, 大粒径的GF值略高。反应出了 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 等强吸湿性无机盐在粒子吸湿程度上的贡献。与华北地区^[18]和珠江三角洲^[15]地区相比, 黄山山顶的 ϵ

ε_{AS} 小于以上地区，这与污染排放的类型密切相关。硫酸盐细颗粒通常来自火力发电厂为主排放的 SO_2 在大气中经多步反应氧化为 H_2SO_4 ，再与氨气反应生成的 $(NH_4)_2SO_4$ [31]。黄山山顶周围环境较城市地区更清洁，污染源以周围居民生活排放以及生物植被和气团的远距离输送为主，较少受到化工污染气体排放的影响，这也是 MH 组的 ε_{AS} 略偏低的原因之一。

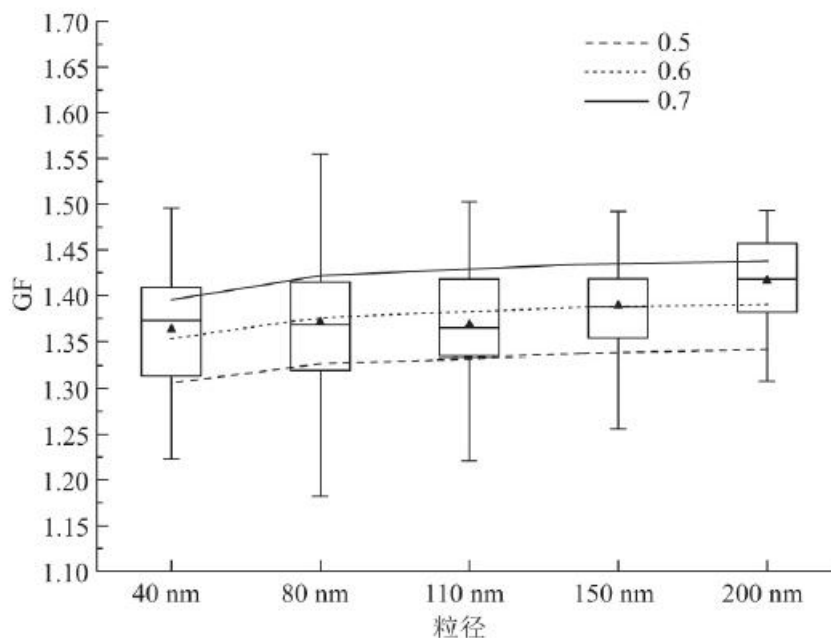


图 5 不同粒径粒子的 GF_{MH} 分布

Fig. 5 Distribution of GF_{MH} for different particle diameters

吸湿增长特性随粒径的变化，跟颗粒物中所含的化学成分也有密切的联系。在黄山采样实验期间，利用气溶胶化学采样装置多级串联式采样器 MOUDI 进行膜采样，选取的粒径段和各离子数浓度所占总离子数浓度的百分比如图 6 所示。在粒径小于 100nm 的情况下， Ca^{2+} 离子所占的比例较大，结合后向轨迹(图 7)分析，可能是受到北方大陆气流的影响，风速较大，有助于北方的沙尘黄土等物质的远距离输送。途中大颗粒的物质积聚沉淀，细粒子部分到达黄山后，使得黄山地区的 Ca^{2+} 粒子浓度增加 [32]。其次 Cl^- 和 Na^+ 在此粒径范围内所占比例也较大，猜测是生物质燃烧形成的，这也解释了在 40nm 粒径下气溶胶粒子的 GF_{MH} 偏大。

SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 粒子在 0.18~0.56 μm 粒径段内所占的比例最高， SO_4^{2-} 是非常重要的水溶性粒子，其来源和产生方式对气溶

胶粒子的吸湿性有很大影响。 SO_4^{2-} 可通过黄山周围居民生活中以燃煤为能源排放的 SO_2 经过光化学反应生成 [33]。 NH_4^+ 主

要来源于动植物的活动、土壤微生物排放等天然过程，以及农业活动排放。气态的氨和大气化学过程产生的二次污染物 H_2SO_4 和

HNO_3 结合形成 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 ，这都是气溶胶吸湿的主要贡献物质。 NO_3^- 主要是由 NO_2 的光化学反应或多向化学反应有关而

形成的。 NH_4^+ 对气溶胶吸湿性的贡献主要是与 NO_3^- 结合形成 NH_4NO_3 。因此可以看出积聚模态粒子的吸湿性高于爱根核模态主要

是由于 NH_4^+ 和 NH_4^+ 的贡献。

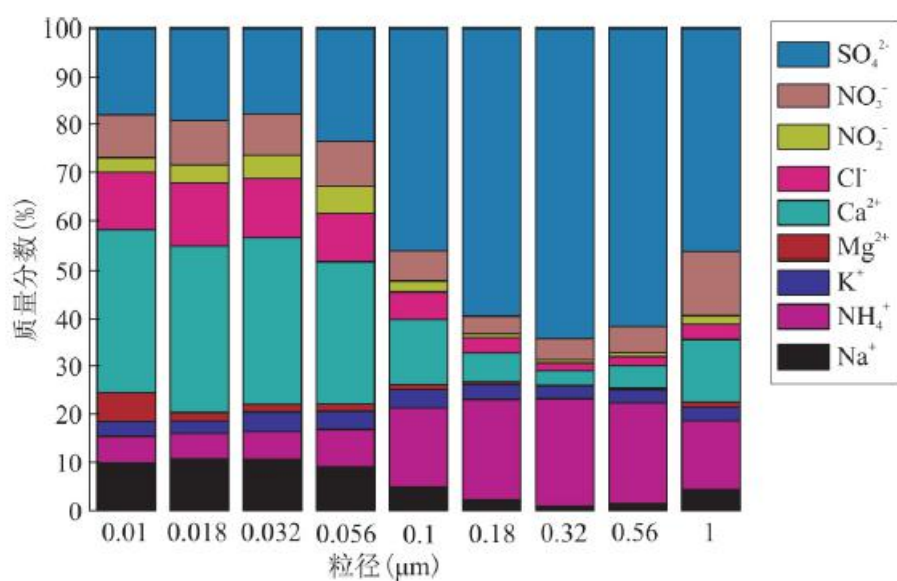


图 6 分粒径颗粒物主要的离子成分

Fig. 6 Main ion composition with different particle diameters

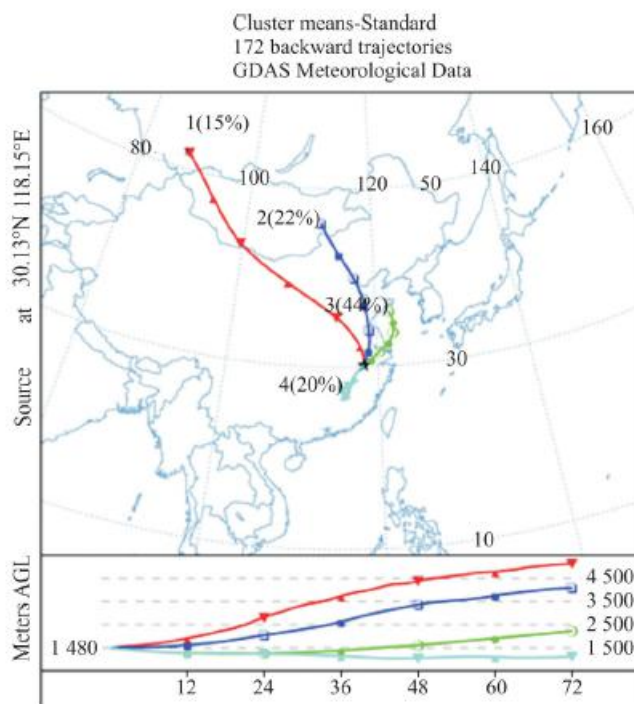


图 7 观测期间影响黄山的气团来源

Fig. 7 Origin of the air mass affecting Mt. Huangshan during the whole observational period

2.5 气溶胶粒子吸湿性日变化

将山底整个观测时段的数据进行了日夜观测的对比分析,如图8(a~d)所示,发现不同粒径气溶胶粒子白天与夜间的GF均呈现出起伏变化。但白天和夜晚各自有着不同的特征,吸湿性存在差别。如图8(a)GFLH在8点之后开始上升一直到16点维持在一天中较高的水平。早晨混合层在升高的同时将夜里一些老化的吸湿粒子夹卷带到近地层,导致不吸湿粒子比例下降而 GF_{mean} 增强。图8(b)中的 GF_{mean} 也在白天有所上升,跟GFLH的变化趋势相似,说明白天时段由弱吸湿性物质比例增大而使得平均吸湿性加强。图8(c)中NFMH除了40nm粒径的变化较为明显,其余粒子跟图8(a)中GFMH的变化趋势基本一致,在正午时分有一个小幅度的上升。小粒径粒子受到周围排放的一次有机碳,二次有机碳等非吸湿或弱吸湿物质的影响较大,所以波动较大。当40nm粒子的NFMH减小时, GF_{mean} 也在减小。图8(d)给出了平均离散度 σ 的变化,可以看出离散度随着粒径的变化而增大,200nm粒子的 σ 大于40nm的,说明干粒径越大包含的化学成分的分散度越大。

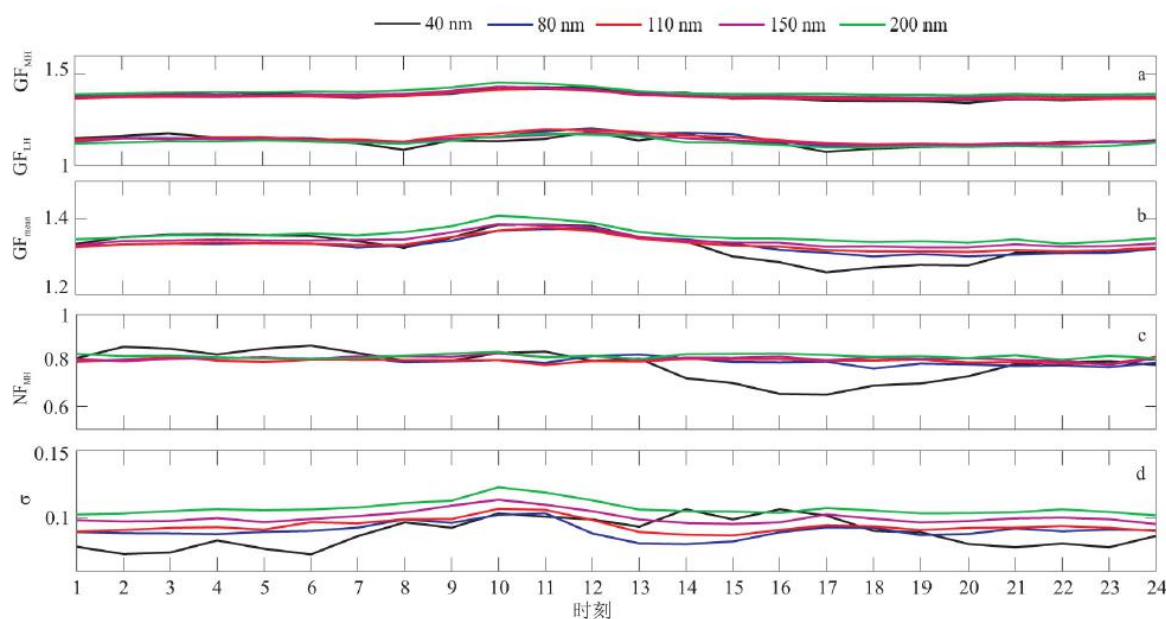


图8 山底不同粒径 GF_{LH} 、 GF_{MH} 、 GF_{mean} 、 $NFMH$ 和 σ 的平均日变化

Fig. 8 Averaged diurnal variations of hygroscopic parameters for different particle diameters at the Foot of Mt. Huangshan

2.6 不同高度下气溶胶粒子的吸湿性

为了研究不同高度对于气溶胶粒子吸湿性的影响,本研究将观测期间两个站点的数据做了统计,便于进行对比研究。表1和表2分别是黄山山底和山顶气溶胶粒子吸湿性的统计。针对LH和MH吸湿组的气溶胶粒子,我们统计了五个粒径段下强弱两吸湿组的吸湿增长因子GFMH和GFLH,占总数目比例的NF以及吸湿性参数 κ 和半宽 σ ;另外还统计了MH组的 ε_{AS} 。山底和山顶气溶胶粒子的GFMH都随着粒径的增大而增大,而GFLH则在1.10左右小幅度变化,山下略大于山上。NFMH所占的比例大于NFLH,且变化趋势也和粒径的增长相关。说明气溶胶粒子的吸湿性变化与干粒径的变化有很大关系。对于LH组的 κ 来说,基本没有明显的差别,都小于0.1,吸湿性非常的弱;相对MH组, κ 随着干粒径的增大而持续增大。例如在山顶40nm的 κ 为0.248,当粒径为200nm的时候 κ 增长到0.313。这说明不同粒径的气溶胶粒子吸湿性的变化除了和开尔文效应有关,还与不同粒径的粒子包含的化学成分有关,在之前的研究中有相同结果^[20]。这也解释了LH组的 κ 随着干粒径的增大而有所减小,大粒径的粒子比小粒径的粒子有更强的吸湿性。从表格中的 σ 可以看出,山底的 σ 略大于相同粒径下山顶的值,说明山底气溶胶粒子的化学成分分布更分散。MH组的气溶胶粒子的 σ 略大于LH组,说明MH组化学成分分布比LH组的更复杂。相同的吸湿模式下,大粒径的粒子半宽比小粒径的要大。

表 1 观测期间山底气溶胶吸湿性统计

粒径 (nm)	40	80	110	150	200
弱吸湿组 (LH)					
数目比例 (NF) $\pm$ s. d.	0.22 ± 0.168	0.20 ± 0.113	0.20 ± 0.096	0.19 ± 0.094	0.18 ± 0.108
$GF_{LH} \pm$ s. d	1.13 ± 0.077	1.14 ± 0.073	1.14 ± 0.073	1.14 ± 0.072	1.12 ± 0.075
半宽 $\sigma \pm$ s. d	0.03 ± 0.025	0.032 ± 0.018	0.035 ± 0.017	0.036 ± 0.019	0.036 ± 0.024
$\kappa \pm$ s. d	0.081 ± 0.055	0.089 ± 0.053	0.091 ± 0.052	0.085 ± 0.051	0.078 ± 0.052
强吸湿组 (MH)					
数目比例 (NF) $\pm$ s. d.	0.78 ± 0.168	0.80 ± 0.113	0.80 ± 0.096	0.81 ± 0.094	0.82 ± 0.108
$GF_{MH} \pm$ s. d.	1.38 ± 0.060	1.38 ± 0.056	1.38 ± 0.050	1.39 ± 0.047	1.40 ± 0.049
ϵ_{AS}	0.66	0.60	0.60	0.60	0.62
半宽 $\sigma \pm$ s. d	0.033 ± 0.014	0.036 ± 0.011	0.037 ± 0.009	0.041 ± 0.010	0.044 ± 0.010
$\kappa \pm$ s. d	0.290 ± 0.060	0.285 ± 0.056	0.286 ± 0.050	0.295 ± 0.049	0.310 ± 0.051

表 2 观测期间山顶气溶胶吸湿性统计

粒径 (nm)	40	80	110	150	200
弱吸湿组 (LH)					
数目比例 (NF) $\pm$ s. d.	0.42 ± 0.255	0.25 ± 0.234	0.22 ± 0.236	0.24 ± 0.247	0.22 ± 0.236
$GF_{LH} \pm$ s. d	1.09 ± 0.083	1.11 ± 0.134	1.13 ± 0.076	1.09 ± 0.140	1.10 ± 0.143
半宽 $\sigma \pm$ s. d	0.029 ± 0.028	0.032 ± 0.033	0.040 ± 0.033	0.049 ± 0.062	0.038 ± 0.043
$\kappa \pm$ s. d	0.059 ± 0.054	0.075 ± 0.085	0.083 ± 0.052	0.061 ± 0.075	0.071 ± 0.080
强吸湿组 (MH)					
数目比例 (NF) $\pm$ s. d.	0.58 ± 0.255	0.75 ± 0.234	0.78 ± 0.236	0.76 ± 0.247	0.78 ± 0.236
$GF_{MH} \pm$ s. d	1.33 ± 0.100	1.34 ± 0.181	1.37 ± 0.060	1.38 ± 0.053	1.40 ± 0.059
ϵ_{AS}	0.55	0.52	0.58	0.58	0.62

半宽 $\sigma \pm s. d.$	0.049 ± 0.045	0.048 ± 0.056	0.033 ± 0.012	0.037 ± 0.018	0.047 ± 0.027
$\kappa \pm s. d.$	0.248 ± 0.086	0.271 ± 0.102	0.280 ± 0.059	0.290 ± 0.053	0.313 ± 0.056

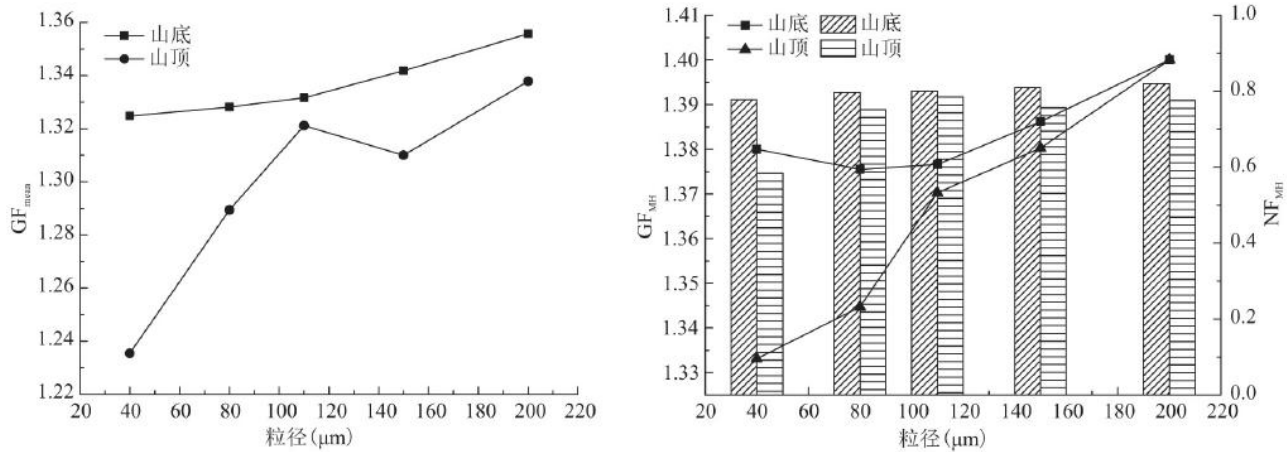


图9 不同高度下 GF_{mean} 、 GF_{MH} 和 NF_{MH} 对比

Fig. 9 Comparisons of GF_{mean} 、 GF_{MH} and NF_{MH} at different altitudes

图9将山底和山顶的 G_{mean} 以及 $GFMH$ 进行了直观的对比,从图中可以发现 GF_{mean} 的变化曲线和对应的 $GFMH$ 相类似,山底的 GF_{mean} 变化比较平稳,而山顶100nm以内粒子值有大幅上升。可能是由于山顶50~100nm粒径段中吸湿性较强的硫酸盐含量高,因此一旦潮解后 $GFMH$ 增长幅度更快,这在黄山之前的研究中也得到相同结论^[20]。除了200nm的粒径的 $GFMH$ 一样,其余粒径下山底的 $GFMH$ 大于山顶的, $NFMH$ 随着海拔的增高而呈现减弱的趋势。这是因为山底观测地处于旅游景点中人为活动较多的区域,所以人为污染会比山顶严重。随着黄山海拔高度的增加,周围环境也越来越清洁,气溶胶粒子所包含的可吸湿性化学成分变少,所以气溶胶粒子的吸湿性也变弱。

3 结论

本研究讨论了2012年9月至10月黄山山顶和山底两个站点的大气气溶胶粒子的吸湿性。得到了以下结论:

(1)观测期间气溶胶粒子浓度差异较大,新粒子生成导致小粒径段出现几次峰值。 GF -PDF的双峰分布,表明随粒径增大,粒子的可吸湿性逐渐增大。

(2) $RH < 60\%$ 几乎所有气溶胶都处于不吸湿状态。积聚模态的粒子在 $RH > 70\%$ 之后发生潮解,之后 GF 随 RH 增加而增大。爱根核模态的粒子在 $RH < 80\%$ 下不吸湿。当 RH 大于潮解点后,所有粒径吸湿性增强。

(3)气溶胶粒子的吸湿程度与其颗粒物中包含的化学成分相关,变化趋势都随着干粒径的增长而增长。黄山周围居民以燃煤为能源排放的 SO_2 经过光化学反应生成的 SO_4^{2-} 和来源于动植物的活动、土壤微生物排放等天然过程的 NH_4^+ 是气溶胶吸湿的主要贡献物。

(4) 由于气溶胶混合状态的不同, 存在着明显的日变化特征。白天 GFLH 随光化学反应和边界层运动开始增大, GF_{mean} 增长趋势与其一致。半宽 σ 随着粒径的增大而增大, 说明干粒径大的粒子包含的化学成分更复杂。

(5) 随着海拔高度的增加, 气溶胶的吸湿性减弱。 GF_{mean} 的变化趋势和 GFMH 相似, 50~100nm 粒径段的粒子所含的硫酸盐等吸湿性物质较多, 潮解后上升幅度更大。MH 组 κ 随着干粒径的增大而持续增大。山顶气溶胶化学成分单一, 导致山顶的 σ 小于同粒径下的山底的 σ 。

参考文献:

[1] GASPARINI R, LI R, COLLINS D R. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston Supersite for compositional categorization of the aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(20) : 3285—3303.

[2] LIU B Y H, PUI D Y H, WHITBY K T, et al. The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols [J]. Atmospheric Environment (1967) , 1978, 12(1) : 99 —104.

[3] TANG I N. Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984 — 2012) , 1997, 102 (D2) :1883—1893.

[4] TANG I N, MUNKELWITZ H R. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984 — 2012) , 1994, 99 (D9) :18801—18808.

[5] TANG I N, MUNKELWITZ H R. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1993, 27(4) : 467—473.

[6] HANSSON H C, ROOD M J, KOLOUTSOU-VAKAKIS S, et al. NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1998, 31(3) : 321—346.

[7] LEINERT S, WIEDENSOHLER A. A DMA and APS based technique for measuring aerodynamic hygroscopic growth factors of micrometer-size aerosol particles [J]. Journal of Aerosol Science, 2008, 39(5) : 393—402.

[8] MCMURRY P H, LITCHY M, HUANG P F, et al. Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(1) : 101—108.

[9] ZHANG X Q, MCMURRAY P H, HERING S V, et al. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1993, 27 (10) : 1593 —1607.

[10] SAKURAI H, FINK M A, MCMURRY P H, et al. Hygroscopicity and volatility of 4— 10 nm particles during summertime atmospheric nucleation events in urban Atlanta [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984 — 2012) , 2005, 110(D22) .

-
- [11] FERRON G A, KARG E, BUSCH B, et al. Ambient particles at an urban, semi-urban and rural site in Central Europe: hygroscopic properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(2) : 343–352.
- [12] TSCHIERSCHE J, BUSCH B, FOGH C L. Measurements of concentration, size distribution and hygroscopicity of Munich winter aerosol [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1997, 28: S209 –S210.
- [13] MOCHIDA M, KUWATA M, MIYAKAWA T, et al. Relationship between hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity for urban aerosols in Tokyo [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) , 2006(11) : D23204.
- [14] EICHLER H, CHENG Y F, BIRMILI W, et al. Hygroscopic properties and extinction of aerosol particles at ambient relative humidity in South-Eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25) : 6321–6334.
- [15] TAN H, YIN Y, GU X, et al. An Observational Study of the Hygroscopic Properties of Aerosols over the Pearl River Delta Region [J]. *Atmospheric Environment*, 2013.
- [16] 吴奕霄, 银燕, 顾雪松, 等. 南京北郊大气气溶胶的吸湿性观测研究 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34 (8) : 1938–1949.
- [17] MASSLING A, STOCK M, WEHNER B, et al. Size segregated water uptake of the urban submicrometer aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(8) : 1578–1589.
- [18] LIU P F, ZHAO C S, G BEL T, et al. Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(7) : 3479–3494.
- [19] 文彬. 黄山地区大气气溶胶与云雾化学组分特征研究 [D]. 南京信息工程大学, 2013.
- [20] 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 等. 黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 [J]. *环境科学*, 2016, 37 (6) : 2008–2016.
- [21] 王启花. 黄山气溶胶吸湿性的参数化方案构建及其对云雾微物理特征影响研究 [D]. 南京信息工程大学, 2016.
- [22] TAN H, XU H, WAN Q, et al. Design and Application of an Unattended Multifunctional H-TDMA System[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2013, 30 (6) : 1136 –1148.
- [23] STOLZENBURG M R, MCMURRY P H. Equations governing single and tandem DMA configurations and a new lognormal approximation to the transfer function [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42(6) : 421–432.
- [24] GYSEL M, MCFIGGANS G B, COE H. Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2009, 40(2) : 134–151.

-
- [25] RISSLER J, VESTINA, SWIETLICKI E, et al. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia [J] . Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6(2) : 471–491.
- [26] SWIETLICKI E, ZHOU J, BERG O H, et al. A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behavior [J] . Atmospheric Research , 1999, 50: 205–240.
- [27] SWIETLICKI E, HANSSON H C, H MERI K, et al. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments–A review [J] . Tellus B, 2008, 60(3) : 432–469.
- [28] CHEN L Y, JENG F T, CHEN C C, et al. Hygroscopic behaviour of atmospheric aerosol in Taipei[J]. Atmos. Environ, 2003, 37: 2069–2075.
- [29] PETTERS M D, KREIDENWEIS S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity [J] . Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(8) : 1961–1971.
- [30] HENNIG T, MASSLING A, BRECHTEL F J, et al. A tandem DMA for highly temperature-stabilized hygroscopic particle growth measurements between 90% and 98% relative humidity [J] . Journal of aerosol science, 2005, 36(10) : 1210–1223.
- [31] ZHANG X Y, WANG Y Q, NIU T, et al. Atmospheric aerosol compositions in China: spatial /temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols, Atmos [J] . Chem Phys , 2012 , 12: 779 – 799, doi: 10. 5194 /acp–12–779–2012.
- [32] ODABASI M, MUEZZINOGLU A, BOZLAKER A. Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir, Turkey [J] . Atmospheric Environment, 2002, 36 (38) :5841–5851.
- [33] KIM Y P, SEINFELD J H, SAXENA P. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model [J] . Aerosol Science and Technology, 1993, 19(2) : 157–181.