

刘新罡, 张远航. 2010. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展 [J]. 气候与环境研究, 15 (6): 808-816. Liu Xingang, Zhang Yuanhang. 2010. Advances in research on aerosol hygroscopic properties at home and abroad [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 15 (6): 808-816.

大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展

刘新罡^{1,2} 张远航²

1 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875

2 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

摘要 大气气溶胶的吸湿性质是联系气溶胶微物理、化学参数的桥梁和纽带之一, 更是气溶胶基本光学性质的决定性参数之一, 因此研究气溶胶吸湿性质在整个大气气溶胶科学研究中处于基础地位。对气溶胶吸湿性质的研究意义、研究方法与技术、主要研究结论做了系统回顾, 并指出该研究领域存在的不足并对未来的研究方向做出展望。众多研究者从实验室分析、外场实验、数值模拟 3 个方面来研究颗粒物的吸湿性质, 研究表明大气气溶胶的吸湿性质对研究大气能见度、大气辐射强迫具有重要影响。国内对大气气溶胶吸湿性质的研究数量偏少, 研究方法单一, 在国内广泛开展气溶胶吸湿性质的研究非常必要。

关键词 大气气溶胶 吸湿增长因子 实验室研究 观测研究 模型研究

文章编号 1006-9585 (2010) 06-0808-09 **中图分类号** X513 **文献标识码** A

Advances in Research on Aerosol Hygroscopic Properties at Home and Abroad

LIU Xingang^{1,2} and ZHANG Yuanhang²

1 *State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875*

2 *College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871*

Abstract Hygroscopic properties of atmospheric aerosols are not only the bridge of micro-aerosol physics and their chemical parameters, but also the fundamental optical properties. So, the study of the hygroscopic properties of aerosol is in the basic position of the atmospheric sciences. A comprehensive review about the significance of the research, research methods and technology, and the main conclusion in this field is discussed. Many researchers study the hygroscopic nature of particulate matter from the laboratory, field experiments, numerical simulation, and prove that the hygroscopic properties of atmospheric aerosols have an important influence on atmospheric visibility and atmospheric radiative forcing. There is few study with limited methodology on aerosol hygroscopic properties in China. So, it is essential to widely carry out research on aerosol hygroscopic properties in China.

Key words atmospheric aerosol, hygroscopic growth factor, laboratory research, field experiments, numerical simulation

收稿日期 2009-12-03 收到, 2010-07-06 收到修定稿

资助项目 国家高技术研究发展计划项目 2006AA06A306、2009AA06A416, 国家重点基础研究发展规划项目 2005CB422207, 国家自然科学基金项目 40905055、41005063

作者简介 刘新罡, 男, 1977 年出生, 博士, 讲师, 主要从事大气物理与大气环境化学方面的研究。E-mail: liuxingang@bnu.edu.cn

1 引言

大气气溶胶是指悬浮在大气中直径为 0.001~100 μm 的液体、固体微粒体系。由于其对大气环境、自然景观、人体健康、地球辐射收支等方面都有重要的影响，成为当今地球科学研究领域的热点问题之一；另外，大气气溶胶的化学成分、浓度、谱分布等物理、化学参数在时间、空间尺度上具有较高的不确定性，大气气溶胶成为地球科学领域研究的难点问题（邱金桓等，2003）。而其中大气气溶胶的吸湿性性质，是联系气溶胶微物理、化学参数的桥梁和纽带之一，更是气溶胶光学性质的决定性参数之一，因此气溶胶吸湿性质在整个大气气溶胶科学研究中处于基础地位。本文系统介绍与评述了国内外气溶胶吸湿性质研究的主要进展、成果及存在的问题，并对气溶胶吸湿性质研究的未来发展方向做出展望。

2 气溶胶吸湿性质研究的意义

大气气溶胶的化学组分按照其吸湿性可以分为吸湿性（亲水性）气溶胶和非吸湿性（憎水性）气溶胶，吸湿性气溶胶大部分为硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐等无机成份及部分吸湿性有机物，而非吸湿性的气溶胶主要为碳黑及部分有机物。环境大气中的相对湿度（Relative Humidity, RH）具有明显的日变化、季节变化过程，大气气溶胶各化学组分就在不断的随着相对湿度的变化发生着潮解、风化过程（Pilinis et al., 1989; Tang and Munkelwitz, 1994）。在潮解、风化过程中，单个大气颗粒物的粒径、质量、密度、折射指数等微物理参数发生了变化，致使气溶胶粒子群宏观上的物理、化学、光学性质发生变化。

2.1 对大气能见度、辐射强迫的影响

大气气溶胶吸湿后对大气辐射传输的影响，从微观上，当一个干粒子吸湿后，其粒径有明显的增长，而其密度、折射指数单调减小；根据米（Mie）散射理论，前向散射迅速增大（Bohren and Huffman, 1983; 刘长盛和刘文保, 1990）。以上颗粒物微物理参数的改变，必将改变颗粒物的辐射特性参数（如单次散射反照率、后向散射

比、不对称因子等），进而影响大气能见度及地球表面、大气层顶的辐射强迫（Yoon and Kim, 2006）。

早期研究表明，大气能见度与水汽含量具有较好的相关性：相对湿度越大，能见度越低（Noll et al., 1968; Charlson, 1969）。从大气能见度的角度，一般使用公式（1）计算气溶胶粒子散射吸湿增长因子 f_{RH} （Kotchenruther et al., 1999）：

$$f_{\text{RH}} = \frac{\sigma_{\text{RH}}}{\sigma_{\text{dry}}}, \quad (1)$$

式中， σ 为大气气溶胶散射系数， σ_{dry} 、 σ_{RH} 分别为干、湿状态下气溶胶散射系数。

相对湿度 RH 对大气气溶胶辐射强迫 ΔF 的影响见公式（2）（Chylek et al., 1995; Kotchenruther et al., 1999）：

$$\xi_{\text{RH}} = \frac{\Delta F_{\text{RH}}}{\Delta F_{\text{dry}}} = \frac{(1 - R_s)^2 \bar{\beta}_{\text{RH}} \alpha_s f_{\text{RH}} - R_s \alpha_a}{(1 - R_s)^2 \bar{\beta}_{\text{dry}} \alpha_s f_{\text{dry}} - R_s \alpha_a}, \quad (2)$$

其中， ξ_{RH} 表示大气气溶胶辐射强迫吸湿增长因子，即环境相对湿度 RH 的增大引起的气溶胶辐射强迫增强的倍数； ΔF 为辐射强迫值， R_s 为下界面的反照率， $\bar{\beta}$ 为气溶胶平均的向上散射比， α_s 、 α_a 分别表示质量散射系数、质量吸收系数。北半球近地面大气层的平均相对湿度为 80%（Charlson et al., 1991），而且气溶胶的主要组分为亲水性的硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐等，因此，气溶胶辐射强迫效应对大气相对湿度具有很强的依赖性。

2.2 对云凝结核的影响

在合理的过饱和度下，能够被激活形成云滴的气溶胶粒子为云凝结核（Cloud Condensation Nuclei, CCN）。能否成为云的凝结核取决于粒子的粒径、化学组分及该地区的过饱和度（Hänel and Lehmann, 1981）。Cruz and Pandis (1997) 研究指出，吸湿性二次气溶胶（硫酸盐、硝酸盐、铵盐等）可以作为 CCN，其激活过程可以用 Köhler 理论来解释（Seinfeld and Pandis, 2006）。Hudson and Clark (1992) 报道了在 Kuwait 大概 70% 的石油燃烧产生的粒子（直径 $D_p > 0.024 \mu\text{m}$ ）在 1% 的过饱和度下可以成为 CCN，是因为粒子中还有高浓度的可溶性海盐、硫酸盐。而非吸湿性油烟的凝结核效率非常低（Hallett et al.,

1989; Rogers et al., 1991)。非吸湿性的碳黑、颗粒有机物 (Particulate Organic Matter)、沙尘等是否可作为有效的云凝结核依然没有明确的结论, 值得深入研究 (Saxena et al., 1995; Ackerman et al., 2000)。

2.3 对人体健康的影响

大气气溶胶的吸湿性还和人类健康密切相关。大气气溶胶会随着人的呼吸活动进入呼吸道, 部分沉积下来, 从而引起肺炎、肺癌等各种疾病 (Peters et al., 1997a, 1997b)。在颗粒物人体健康研究方面, 粒子数浓度、谱分布、化学组分是 3 个重要因素, 而气溶胶的吸湿增长决定了颗粒物在呼吸道中的位置及沉积速率。一方面, 大气颗粒物由鼻腔吸入, 在呼吸道内 99%~99.5% 相对湿度的影响下 (Ferron et al., 1998), 颗粒物尤其是硫酸盐等易溶于水的颗粒物将在约 9 ns 的时间内完全长大, 其粒径增长可在 3~6 倍之间 (Massling et al., 2005)。另一方面, 颗粒物粒径的大小与其沉积速度、位置又有密切关系。综合以上两点, 颗粒物的吸湿性质对大气气溶胶在人体呼吸道中的沉降量、沉降位置等具有深远影响。

2.4 对颗粒物酸性的影响

大气气溶胶的酸性程度与周围大气环境的相对湿度密切相关 (于凤莲, 2001)。蒲一芬和杨建亮 (2000) 利用箱模式及实际观测结果对北京、重庆 2 个地区酸雨的不同特征进行研究分析, 发现大气环境相对湿度对气溶胶理化性质起到重要作用, 其值的大小决定了在气溶胶表面由酸化反应而累积的酸和酸根的多少。相对湿度的值越大, 颗粒物发生液相氧化的本领越强, 二氧化硫 SO_2 转化为硫酸的量越多, 当相对湿度为 82% 时, 颗粒物中的硫酸比率大概是相对湿度 30% 时的 2 倍, 水汽对 SO_2 非均相转换所起的影响是很明显的。中国的北京和重庆污染程度接近, 大气中 SO_2 的浓度都较高, 但北京很少有酸雨产生, 而重庆却是中国的酸雨中心。北京除了夏季外天气通常是干旱少雨的, 在夏季 7 月份的相对湿度可以达到 70%, 而其他季节差不多只有 30%, 而重庆地区的相对湿度通常在 85%~95% 之间, 气溶胶极易发生液相化学反应而被酸化。在一些城市气溶胶研究中也发现高的相对湿度可以促进硫酸及硫酸盐的生成, 从而增强粒子群的酸性 (Chan et al.,

1999)。

3 气溶胶吸湿性质国内外研究方法 及主要结论

众多研究者从实验室分析、外场实验、数值模拟 3 个方面来研究纯化学物种颗粒物、环境状态下大气颗粒物的吸湿性质。

3.1 气溶胶吸湿性质的实验室研究

Tang (1996, 1997)、Tang and Munkelwitz (1991, 1993, 1994) 和 Tang et al. (1997) 利用单颗粒悬浮技术 (Single Particle Levitation Technique) 实验室分析常见化学物种的粒径增长系数。其试验装置由单粒子悬浮腔室、加湿装置、激光探测部分、实验数据采集 4 部分组成。核心部分是单粒子悬浮腔室, 单粒子带电克服重力作用使得粒子时刻处于悬浮状态, 其物理方程为:

$$m = qU/(gz), \quad (3)$$

其中, m 为粒子质量, q 为粒子电荷量, U 为电板两端电压, g 为重力加速度, z 为电板距离。改变电磁场内的相对湿度, 颗粒物将吸湿长大、自身的重量增加, 为了维持颗粒物的力学平衡, 必须增加电磁场两端的电压, 而电压信号直接输出到计算机。测量电板的电压信号就可以获得颗粒物质量的数据, 同时, 激光探测部分获得粒子侧向散射变化信息。最后得到相对湿度与颗粒物质量、粒径、密度的函数关系曲线。Tang and Munkelwitz (1991) 和 Tang (1996) 还进一步给出了基于 Kelvin 效应纯化学物种 [硫酸氨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、硝酸氨 NH_4NO_3 、硫酸氢氨 NH_4HSO_4 、硫酸 H_2SO_4 、硫酸氢钠 NaHSO_4 、硫酸钠 Na_2SO_4 、硝酸钠 NaNO_3 、氯化钠 NaCl 等] 粒径增长函数曲线拟合的经验参数。

Chang and Lee (2002) 利用 GC-TCD (Gas Chromatograph equipped with Thermal Conductivity Detector) 研究了硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐的吸湿性质, 并与 Tang and Munkelwitz (1993)、Tang (1996, 1997) 和 Chan et al. (1992, 1997) 的研究结果进行了对比, 各实验结果平行性较好。

3.2 颗粒物吸湿性质的外场观测

颗粒物吸湿性的外场研究目前大部分集中在

西欧、美国等国家和地区 (Day and Malm, 2001; Im et al., 2001; Ferron et al., 2005), 观测的方法主要集中在使用双电迁移性颗粒物吸湿粒径分析仪 H-TDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer)、电迁移性颗粒物吸湿粒径分析仪 H-DMPS (Humidified Differential Mobility Particle Sizer) 和浊度计串联、并联分别观测颗粒物的粒径、散射系数的变化。

3.2.1 颗粒物的吸湿性粒径增长

双电迁移性颗粒物吸湿粒径分析仪 H-TDMA 由 3 部分组成: (1) 微分迁移率分析仪 DMA1 (Differential Mobility Analyzer) 及凝结粒子计数器 CPC1 (Condensation Particle Counter), DMA 用来区分不同的粒径, CPC 用来计数; (2) 相对湿度 RH 控制部分, 调节颗粒物的环境相对湿度; (3) DMA2 和 CPC2, 用来区分吸湿长大后的粒径并计数。颗粒物经过采样口, 经过干燥器成为干燥粒子, 然后进入 DMA1 和 CPC1, 随后进入加湿系统, 颗粒物吸湿长大后进入 DMA2 和 CPC2, 完成一个测试循环。对德国莱比锡城中度污染地区研究表明, 核模态气溶胶的吸湿增长因子在不溶、微溶、易溶 3 个分级中, 均比积聚模态气溶胶散射吸湿增长因子小, 这是因为核模态多来自一次源排放, 而积聚模态多为二次转化的产物, 硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机酸含量高, 化学组分中可溶性气溶胶的比例大; 另外, 根据亲水性气溶胶粒径增长、憎水性气溶胶不增长的关系, 在不同的相对湿度下测量增长系数, 可以计算这 2 类气溶胶的混和比例 (Massling et al., 2005)。

此类方法的优势在于对颗粒物由小到大的粒子的吸湿增长情况进行了“全扫描”, 能够考察不同模态 (核模态、积聚模态、粗模态) 粒子的粒径增长因子的变化规律。但是, 此类研究方法的基本前提假设是: 粒子随着相对湿度增长, 不会发生碰并, 即粒子总个数不会变化, 变化的仅仅是粒径大小。这显然与基本事实不相符合, 因为在核模态, 随着相对湿度增大, 颗粒物粒径增长, 其碰并效率会有显著的提高。

3.2.2 利用浊度计监测气溶胶散射吸湿增长因子

几次大型外场实验 (ACE-1, 2, Asia; TAR-FOX; INDOEX; SCAR-B) 均利用串联、并联浊

度计的方法研究颗粒物的吸湿性。Carrico (2000, 2003)、Sheridan et al. (2002) 利用 2 台串联的浊度计测量颗粒物散射吸湿增长因子: 颗粒物首先经过干燥管进入第一台浊度计测量其散射系数, 经过可程序控制的加湿系统颗粒物吸湿增长, 进入第二台浊度计测量其吸湿后的散射系数, 最后利用公式 (1) 来计算颗粒物散射吸湿增长因子。另外一种变通方法如下: 1 台浊度计与相对湿度控制组件相结合, 相对湿度通过自动控制装置程序性的升高或者降低来改变气溶胶的环境相对湿度, 以达到研究不同相对湿度下气溶胶散射性质的变化规律 (Day et al., 2000)。2 台浊度计并联的方法是 2 台仪器独立的抽取环境大气进行监测, 其中一台前端安装自动加湿装置, 两仪器观测值的比较得到气溶胶的散射吸湿增长因子 (Gassó et al., 2000; Pan et al., 2009)。

此类方法的优点是能够直接测量气溶胶散射性质随环境相对湿度的变化, 但是该实验方法也有局限性: 控制测量过程中的相对湿度, 特别是浊度计腔体内的相对湿度非常困难。浊度计本身是靠发光同时又会发热影响腔体室内相对湿度的光源来工作的, 在 95% 相对湿度下, 光源温度每变化 1 °C, 相对湿度大概变化 5% 左右, 尽管前端进行了良好的相对湿度控制, 但进入浊度计测量腔室, 面对的将是发光二极管 LED 光源, 对腔室内相对湿度的精确控制是实验成败的关键 (Day et al., 2000)。因此, 在利用此方法时, 必须考虑相对湿度的不确定性。

Liu et al. (2008) 在并联浊度计方法的基础上, 充分利用环境湿度的日变化, 省去控制相对湿度的加湿设备, 以环境湿度下的大气消光系数 σ_{ext} 减去气溶胶的吸收系数 σ_{ap} 、污染气体的吸收系数 σ_{ag} 、干洁大气瑞利 (Rayleigh) 散射系数 σ_{sg} 得到环境湿度下气溶胶的散射系数 σ_{RH} , 并与相应的干燥状态下气溶胶的散射系数 σ_{dry} 相比较, 得到气溶胶散射吸湿增长因子 f_{RH} ,

$$f_{\text{RH}} = (\sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{ap}} - \sigma_{\text{ag}} - \sigma_{\text{sg}}) / \sigma_{\text{dry}} \quad (4)$$

该“光学综合法”对大气颗粒物采取非接触式测量, 操作简便、容易控制, 不会改变气态、颗粒态污染物的物理、化学、光学性质, 比较适用于相对湿度变化较大的外场实验。

利用 2 台浊度计并联、串联的方式监测颗粒

物散射吸湿增长因子的国际大型外场实验结果归纳见表 1。一般来讲,海洋型气溶胶的散射吸湿增长因子要明显偏大,而城市型、陆地型气溶胶的散射吸湿增长因子居于中间,生物质燃烧源所排放的气溶胶其散射吸湿增长因子是最小的,这与生物质燃烧产物中碳黑质量分数偏大有明显关系。

程雅芳(2007)基于外场实验观测值,利用 3 组分光学平衡球形气溶胶模型研究了水汽对广州新垦地区气溶胶光散射、单次散射反照率的影响,结果表明随着相对湿度从 30% 增长到 80%~90%,散射系数可以增强 1.54~2.31 倍;杨军等(1999)利用 Mie 散射原理和重庆实测气溶胶资料,详细计算了边界层内单个气溶胶粒子的光学特性参数,以及气溶胶粒子群的散射、吸收、消光系数、不对称因子、散射比、光学厚度,进而采用二流近似和累加法计算了边界层内太阳短波辐射增温率。结果表明,相对湿度在 65%~95% 之间变化时,相对湿度对气溶胶粒子群体光学参数和大气增温率的影响在量级上可以与气溶胶粒子浓度成倍改变的影响相比拟,因此对实际大气气溶胶,不考虑相对湿度对光学特性的影响将会给结算结果带来较大的误差。Charlson et al. (1991)在对硫酸盐北半球直接辐射强迫(Direct

Radiative Forcing)的初步估算中,根据有限的美国个别地区观测结果,把硫酸盐在 80% 相对湿度下的散射吸湿增长因子取值为 $f_{RH}=1.7$,且 f_{RH} 不确定性很大(20%)。颜鹏(2006)利用并联浊度计法在北京远郊区上甸子测量的 $f_{RH=80\%}=1.22$ 。在外场观测实验 TARFOX (Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment)中,Kotchenruther et al. (1999)研究指出来自西部空气团(人为污染源)的辐射强迫吸湿增长因子 $\xi_{RH=80\%}=1.98$,而来自南部,经过遥远海域的城市气溶胶 $\xi_{RH=80\%}=1.55$ 。Im et al. (2001)对美国东南部两个观测点的数据分析指出海盐、大陆型、城市型气溶胶平均的辐射强迫吸湿增长因子 $\xi_{RH=80\%}=1.45$ 。程雅芳(2007)研究显示在广州新垦地区当相对湿度 RH 从 30% 增长到 90% 时,大气气溶胶的直接辐射强迫增大 2.7 倍。

3.3 气溶胶散射吸湿增长因子的模型研究

在环境大气中,各化学物种的粒径数谱分布是时刻变化着的,但又符合一定的规律性。粒子群在干燥状态下,各化学物种一般按照对数正态分布形式存在。比如硫酸盐粒子大部分存在于亚微米级的粒子群里,而海盐气溶胶的粒径数谱分

表 1 大型试验中气溶胶散射吸湿增长因子的观测值
Table 1 The measured value of aerosol hygroscopic growth factor f_{RH} during campaigns

试验地区	实验名称	观测日期	气溶胶类型	f_{RH}	相对湿度范围 (最大值/最小值)	波长/nm
巴西	SCAR-B	1995 年 8~9 月	生物质燃烧	1.16	80/30	550
美国东部海岸	TARFOX	1996 年 7 月 10~31 日	城市型	1.81~2.30	80/30	550
葡萄牙	ACE-2	1997 年 6 月 15 日~7 月 25 日	清洁 人为源	1.69±0.16 1.46±0.10	82/27	550
印度洋实验	INDOEX	1999 年 2~3 月	生物质燃烧或沙尘	1.58±0.21	85/40	-
南非	SAFARI 2000	2000 年 8 月 10 日~9 月 18 日	生物质燃烧	1.42~2.07	80/30	550
东亚地区	ACE-Asia	2001 年 4 月 11~27 日	沙尘 人为源(中国) 人为源(韩国) 生物质燃烧	2.00±0.27 2.75±0.38 1.91±0.16 1.60±0.20	85/40	550
浙江临安		1999 年 11 月	人为源	1.70~2.00	80/<40	530
北京上甸子地区		2005 年 12 月~2006 年 1 月	清洁	1.22	80/<40	525
广州市区	2006 PRIDE-PRD	2006 年 7 月	城市型 海洋/城市混合型 海洋型	2.04±0.28 2.29±0.28 2.68±0.59	80/45	550
北京市区	2006 CAREBeijing	2006 年 8 月 19 日~9 月 10 日	城市型	1.63±0.19	80/35	550

注: -表示文献中无特别说明。

布以粗粒子模态为主。Sloane (1986) 在 Detroit 测量城市气溶胶的质量谱分布, 各物种在 59% 相对湿度下的 (几何中值粒径 D_g , 几何标准方差 $\ln\sigma_g$) 分别为硫酸盐 (0.49, 0.73)、有机碳 (0.29, 0.84)、元素碳 (0.31, 0.73); 同样的, Malm and Kreidenweis (1997) 在 Grand Canyon 国家公园测量的硫酸盐质量分布为 (0.35, 0.57), 在 Shenandoah 国家公园测量的硫酸盐质量谱分布为 (0.52, 0.52)。在模型中, 硫酸钠 Na_2SO_4 、硝酸钠 NaNO_3 、硫酸氨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等的 (中值粒径 D_g , 几何标准方差 $\ln\sigma_g$) 一般取为 (0.3~0.6, 0.4~0.7) (Tang, 1997)。而各个物种在各个相对湿度下其粒径的增长又是可以由 Tang and Munkelwitz (1994) 给出的基于 Kelvin 效应的经验拟合公式得到。具备了各个化学物种的干燥状态下谱分布、根据 Tang 的经验公式获得纯化学物种的理论增长曲线及相应的折射指数, 由 Mie 理论 (Bohren and Huffman, 1983) 就可以得到此化学物种在干、湿状态下的散射系数。

$$\sigma_{\text{RH}} = \int_0^{\infty} \pi(D/2)^2 Q_{\text{sca}}(\alpha, n) N(D) d(D), \quad (5)$$

其中, D 表示粒子直径, $\alpha (= \pi D/\lambda)$ 表示粒子光学参数, 是粒子周长与入射波长的比值; n 表示粒子的折射指数; Q_{sca} 表示单粒子给定 α 、 n 时的散射效率; N 表示粒子群的数浓度。

最后, 由公式 (1) 计算散射系数的吸湿增长因子。

2 种或者 2 种以上化学组分混和型大气气溶胶的吸湿性粒径增长要比纯物种化合物的吸湿增长复杂的多, 可以用 ZSR (Zdanovskii-Stokes-Robinson) 方程求得 (Stokes and Robinson, 1966), ZSR 经验公式的计算结果往往和实验结果吻合得很好 (Nessler, 2005a, 2005b)。

另外, Wang et al. (2002) 和 Liu et al. (2009) 用实际测量的环境颗粒物的数谱分布、膜采样法得到颗粒物化学物种谱分布、Tang 实验室测得的颗粒物吸湿性粒径增长因子, 利用 Mie 理论得到环境大气的消光系数, 能够与实际测量的消光系数相匹配, 实现了消光系数的闭合实验。

李子华和徐晓萍 (1996) 和李子华等 (2000) 根据在重庆的实测气溶胶资料, 研究了相对湿度对气溶胶粒子短波辐射特性的影响以及考虑了相

对湿度影响以后气溶胶对城市白天和夜间温度效应, 结果显示: 考虑和不考虑相对湿度的影响可以使计算得到的大气增温率偏差达 1.0 K 以上。但张立盛和石广玉 (2002) 利用已有的气溶胶折射指数资料, 计算了在不同相对湿度条件下的硫酸盐气溶胶全球辐射特性, 结果与以往的研究结果有一些明显的不同, 即考虑相对湿度的影响后全球平均辐射强迫有所减小, 其根本原因在于随着相对湿度的增加, 粒子的质量消光效率在减小, 不对称因子有所增大, 单次散射反照率变化不明显, 因此其导致的整体效应是辐射强迫减小。

4 研究的不足与未来研究展望

颗粒物的吸湿性质是联系气溶胶微物理、化学参数的桥梁和纽带之一, 更是气溶胶基本光学性质的重要参数之一, 因此研究气溶胶吸湿性质在整个大气气溶胶科学研究中处于基础地位, 对此问题的深入了解必将对研究探索大气气溶胶的环境、气候、人体健康效应打下坚实的基础。

国内外众多学者从实验室、外场观测、数值模拟 3 个角度来研究气溶胶散射吸湿增长因子, 实验室研究方法的对象多为单一化学物种的吸湿增长因子随相对湿度的变化情况, 仅仅有少数学者探讨 2 种组分的混合物其吸湿性性质, 但在实际环境大气中, 单一化学物种是很难存在的。但实验室研究毕竟撇开了复杂的环境体系, 使问题简单化, 为处理更为复杂的问题打下基础。另外, 实验室研究的对象以无机化学组分居多, 尽管近年来对有机碳的吸湿性质开始涉足, 但数量毕竟有限 (Saxena et al., 1995; Prenni, et al., 2003)。

外场观测方法直接面对的是环境大气中的各种混和状态、各化学组分的气溶胶, 对于研究气溶胶吸湿性质的关键科学问题是一个很好的途径。使用浊度计并联、串联方法的技术关键在于: (1) 加湿装置具有良好的稳定性; (2) 颗粒物吸湿后碰并要尽量少; (3) 测量腔体内灯源加热作用尽量小。上述外场实验中的 3 个不利影响将在数据分析中给予重点介绍。另外, 浊度计的串联、并联观测由于加湿装置的限制, 仅仅能测量几个相对湿度档 (例如 80%、70%、60% 等) 下的气

溶胶散射系数吸湿增长因子, 然后根据经验关系式进行内插、外推的方式得到不同相对湿度下的增长因子。在外场实验中, 采用双电迁移性颗粒物吸湿粒径分析仪 H-TDMA 研究颗粒物吸湿性粒径增长, 其能够监测的粒径在亚微米级, 而且同样存在相对湿度档数较少, 需采用经验关系式内插、外推的问题。

数值模拟的方法一般是假设了各化学组分的粒径谱分布, 由其实验室测量得到的粒径吸湿增长因子, 通过 Mie 散射理论得到不同相对湿度下的气溶胶散射系数, 进而得到不同相对湿度的颗粒物吸湿增长因子。所得数值的准确性依赖于对颗粒物粒径数谱分布认识的水平。

与众多的国外研究颗粒物吸湿性相比较, 国内在此方面的研究, 仅仅在北京郊区、上海郊区、广州进行了观测研究, 很少在污染较重的市区进行系统的研究, 整体上看研究数量偏少; 在研究方法上, 也比较单一, 仅仅涉及光学仪器的观测及基于观测的数值模拟。而且, 现有的研究成果与正确认识大气能见度衰减成因、保护人群健康的迫切需求还有一段距离, 这也与目前国内较重的空气污染, 国家对大气污染进行调控的迫切性不相适应, 因此, 在国内广泛开展气溶胶吸湿性质的研究具有必要性和紧迫性。

为此, 我们提出如下研究建议:

(1) 必须开展大气中常见化学物种及其混合物的水溶性增长机制实验室基础理论研究, 定量研究亲水性化合物的吸湿能力及亲水性、憎水性化合物混合状态对颗粒物水溶性质及光学性质的影响。

(2) 尽快开展基于大气能见度、辐射强迫、环境健康影响与成因控制的气溶胶吸湿性外场观测研究, 为政府实行动态调控的环保措施提供科学支撑。开展气溶胶吸湿性质的立体监测及其对我国区域和全球气候变化影响的研究, 为制定我国可持续发展战略提供科技支撑。

(3) 基于大气化学组分的气溶胶吸湿性质闭合试验, 建立地基国家大气物理—颗粒物化学组分—大气能见度—大气辐射强迫综合监测网, 对颗粒物进行长期稳定的物理、化学光学特性的观测, 强化地面立体观测与数值同化研究的接合。

参考文献 (References)

- Ackerman A S, Toon O B, Stevens D E. 2000. Reduction of tropical cloudiness by soot [J]. *Science*, 288: 1042–1047.
- Bohren C F, Huffman D R. 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 82–129.
- Carrico C M, Rood M J, Ogren J A, et al. 2000. Aerosol optical properties at Sagres, Portugal during ACE-2 [J]. *Tellus*, 52B: 694–715.
- Carrico C M, Kus P, Rood M J, et al. 2003. Mixtures of pollution, dust, sea salt, and volcanic aerosol during ACE-Asia: Radiative properties as a function of relative humidity [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (D23), doi: 10.1029/2003JD003405.
- Chan C K, Flagan R H, Seinfeld J H. 1992. Water activities of NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions [J]. *Atmos. Environ.*, 26: 1661–1673.
- Chan C K, Liang Z, Zheng J, et al. 1997. Thermodynamic properties of aqueous aerosols to high supersaturation: I—Measurements of water activity of the system Na^+ - Cl^- - NO_3^- - SO_4^{2-} - H_2O at 298.15 K [J]. *Aerosol Science and Technology*, 27: 324–344.
- Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H. 1999. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (19): 3237–3250.
- Chang S Y, Lee C T. 2002. Applying GC-TCD to investigate the hygroscopic characteristics of mixed aerosols [J]. *Atmos. Environ.*, 36 (9): 1521–1530.
- Charlson R J. 1969. Atmospheric visibility related to aerosol mass concentration [J]. *Environmental Science and Technology*, 3: 913–918.
- Charlson R J, Langner J, Rodhe H, et al. 1991. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols [J]. *Tellus*, 43: 152–163.
- 程雅芳. 2007. 珠江三角洲新垦地区气溶胶的辐射特性—基于观测的模型研究 [D]. 北京大学博士论文, 146–166.
- Cheng Yafang. 2007. *Aerosol radiative properties at Xinken in Pearl River Delta of China: an observation based numerical study* [D]. Doctoral thesis, Peking University, 146–166.
- Chýlek P, Videen G, Nat D, et al. 1995. Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosols [J]. *J. Geophys. Res.*, 100: 16325–16332.
- Cruz C N, Pandis S N. 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei [J]. *Atmos. Environ.*, 31: 2205–2214.
- Day D E, Malm W C. 2001. Aerosol light scattering measurements as a function of relative humidity: A comparison between meas-

- measurements made at three different sites [J]. *Atmos. Environ.*, 35: 5169–5176.
- Day D E, Malm W C, Kreidenweis S M. 2000. Aerosol light scattering measurements as a function of relative humidity [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50: 710–716.
- Ferron G A, Karg E, Peter J E. 1998. Estimation of deposition of polydisperse hygroscopic aerosols in the human respiratory tract [J]. *Journal of Aerosol Science*, 24: 655–670.
- Ferron G A, Karg E, Busch B, et al. 2005. Ambient particles at an urban, semi-urban and rural site in Central Europe: Hygroscopic properties [J]. *Atmos. Environ.*, 39: 343–352.
- Gassó S, Hegg D A, Covert D S, et al. 2000. Influence of humidity on the aerosol scattering coefficient and its effect on the upwelling radiance during ACE-2 [J]. *Tellus*, 52B (2): 546–567.
- Hallett J, Hudson J, Rogers C F. 1989. Characterization of combustion aerosols for haze and cloud formation [J]. *Aerosol Science and Technology*, 10: 70–83.
- Hänel G, Lehmann M. 1981. Equilibrium size of aerosol particles and relative humidity: New experimental data from various aerosol types and their treatment for cloud physics applications [J]. *Beitrag zur Physik der Atmosphäre*, 54: 57–71.
- Hudson J G, Clark A D. 1992. Aerosol and cloud condensation nuclei measurements in the Kuwait plume [J]. *J. Geophys. Res.*, 97: 14533–14536.
- Im J S, Saxena V K, Wenny B N. 2001. Temporal trends of black carbon concentrations and regional climate forcing in the south-eastern United States [J]. *Atmos. Environ.*, 35: 3293–3302.
- Kotchenruther R A, Hobbs P V, Hegg D A. 1999. Humidification factors for atmospheric aerosol off the mid-Atlantic coast of United States [J]. *J. Geophys. Res.*, 104 (D2): 2239–2251.
- 刘长盛, 刘文保. 1990. 大气辐射学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 120–124. Liu Changsheng, Liu Wenbao. 1990. *The Theory of Atmospheric Radiation* [M] (in Chinese). Nanjing: Nanjing University Press, 156–160.
- Liu X, Cheng Y, Zhang Y, et al. 2008. Influences of relative humidity and particle chemical composition on aerosol scattering properties during the 2006 PRD campaign [J]. *Atmos. Environ.*, 42: 1525–1536.
- Liu X, Zhang Y, Jung J, et al. 2009. Research on aerosol hygroscopic properties by measurement and model during the 2006 CAREBeijing campaign [J]. *J. Geophys. Res.*, 114, D00G16, doi: 10.1029/2008JD010805.
- 李子华, 涂晓萍. 1996. 考虑湿度影响的城市气溶胶夜晚温度效应 [J]. *大气科学*, 20 (3): 359–366. Li Zhihua, Tu Xiaoping. 1996. The influence of urban aerosols with humidity effect on temperature during night [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 20 (3): 359–366.
- 李子华, 杨军, 黄世鸿. 2000. 考虑湿度影响的城市气溶胶粒子的白天温度效应 [J]. *大气科学*, 24 (1): 87–94. Li Zhihua, Yang Jun. 2000. Influence of urban aerosols with humidity effect on temperature during daytime [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 24 (1): 87–94.
- Malm W C, Kreidenweis S M. 1997. The effects of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction [J]. *Atmos. Environ.*, 31 (13): 1965–1976.
- Massling A, Stock M, Wiedensohler A. 2005. Diurnal, weekly, and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles [J]. *Atmos. Environ.*, 39: 3911–3922.
- Nessler R, Weingartner E, Baltensperger U. 2005a. Effects of humidity on aerosol light absorption and its implications for extinction and the single scattering albedo illustrated for a site in the lower free troposphere [J]. *Journal of Aerosol Science*, 36 (8): 958–972.
- Nessler R, Weingartner E, Baltensperger U. 2005b. Adaption of dry nephelometer measurements to ambient conditions at the Jungfraujoch [J]. *Environmental Science and Technology*, 39: 2219–2228.
- Noll K E, Mueller P K, Imada M. 1968. Visibility and aerosol concentration in urban air [J]. *Atmos. Environ.*, 2: 465–475.
- Pan X L, Yan P, Tang J, et al. 2009. Observational study of influence of aerosol hygroscopic growth on scattering coefficient over rural area near Beijing mega-city [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 9: 7519–7530.
- Peters A, Wichmann H E, Tuch T, et al. 1997a. Comparison of the number of ultra-fine particles and the mass of fine particles with respiratory symptoms in asthmatics [J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 41 (1): 19–23.
- Peters A, Wichmann H E, Tuch T, et al. 1997b. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles [J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155 (4): 1376–1383.
- Pilinis C, Seinfeld J H, Grosjean D. 1989. Water content of atmospheric aerosols [J]. *Atmos. Environ.*, 23: 1601–1606.
- Prenni A J, DeMott P J, Kreidenweis S M. 2003. Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids [J]. *Atmos. Environ.*, 37: 4243–4251.
- 蒲一芬, 杨建亮. 2000. 大气气溶胶的酸化与相对湿度的关系及其对酸雨形成的贡献 [J]. *气候与环境研究*, 5 (3): 296–303.
- Pu Yifen, Yang Jianliang. 2000. Relationship of acidification of air aerosols with relative humidity and its contribution to the formation of acid rain [J]. *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 5 (3): 296–303.
- 邱金桓, 吕达仁, 陈洪斌, 等. 2003. 现代大气物理学研究进展 [J]. *大气科学*, 27 (4): 628–651. Qiu Jinhuan, Lu Daren, Chen Hongbin, et al. 2003. Modern research progress in atmospheric physics [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 27 (4): 628–651.
- Rogers C F, Hudson J G, Zielinska B, et al. 1991. Cloud droplet nucleation by crude oil/wood smoke particles [J]. *Atmos. Envi-*

- ron. , 25A: 2571 - 2580.
- Saxena P, Hildemann L M, McMurry P H. et al. 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particle [J]. *J. Geophys. Res.* , 100 (D9): 18755 - 18770.
- Seinfeld J H, Pandis S N. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* [M]. New York: John Willey and Sons Inc. , 791 - 809.
- Sheridan P J, Jefferson A, Ogren J A. 2002. Spatial variability of submicrometer aerosol radiative properties over the Indian Ocean during INDOEX [J]. *J. Geophys. Res.* , 108 (D13), doi: 10.1029/2000JD00166.
- Sloane C S. 1986. Effect of composition on aerosol light scattering efficiencies [J]. *Atmos. Environ.* , 20 (5): 1025 - 1037.
- Stokes R H, Robinson R A. 1966. Interactions in aqueous non-electrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria [J]. *Journal of Physical Chemistry* , 70: 2126 - 2131.
- Tang I N. 1996. Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients [J]. *J. Geophys. Res.* , 101 (D14): 19245 - 19250.
- Tang I N. 1997. Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance [J]. *J. Geophys. Res.* , 102: 1883 - 1893.
- Tang I N, Munkelwitz H R. 1991. Simultaneous determination of refractive index and density of an evaporating aqueous solution droplet [J]. *Aerosol Science and Technology* , 15: 201 - 207.
- Tang I N, Munkelwitz H R. 1993. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols [J]. *Atmos. Environ.* , 27A (4): 467 - 473.
- Tang I N, Munkelwitz H R. 1994. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfate and sodium nitrate droplets of atmospheric importance [J]. *J. Geophys. Res.* , 99 (D9): 18801 - 18808.
- Tang I N, Tridico A C, Fung K H. 1997. Thermodynamic and optical properties of sea salt aerosols [J]. *J. Geophys. Res.* , 102: 23269 - 23275.
- Wang J, Flagan R C, Seinfeld J H. et al. 2002. Clear-column radiative closure during ACE-Asia: Comparison of multiwavelength extinction derived from particle size and composition with results from Sun photometry [J]. *J. Geophys. Res.* , 107 (D23), doi: 10.1029/2002JD002465.
- 杨军, 李子华, 黄世鸿. 1999. 相对湿度对大气气溶胶粒子短波辐射特性的影响 [J]. *大气科学* , 23 (2): 239 - 247. Yang Jun, Li Zhihua, Huang Shihong. 1999. Influence of relative humidity on shortwave radiative properties of atmospheric aerosol particles [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese)* , 23 (2): 239 - 247.
- 颜鹏. 2006. 中国东部背景地区大气气溶胶光学特性研究 [D]. 北京大学博士论文, 162pp. Yan Peng. 2006. Study on the aerosol optical properties in the background regions in the east part of China [D]. Doctoral thesis, Peking University, 162pp.
- Yoon C S, Kim J Y. 2006. Influences of relative humidity on aerosol optical properties and aerosol radiative forcing during ACE-Asia [J]. *Atmos. Environ.* , 40: 4328 - 4338.
- 于凤莲. 2001. 城市大气气溶胶细粒子的物理和化学特征及其影响 [J]. *国内外城市环境气象学研究动态* , 10: 1 - 16. Yu Fenglian. 2001. The physical and chemical characters of the urban fine aerosols and their effects [J]. *Research progress of urban environmental meteorology at home and abroad (in Chinese)* , 10: 1 - 16.
- 张立盛, 石广玉. 2002. 相对湿度对气溶胶辐射特性和辐射强迫的影响 [J]. *气象学报* , 60 (2): 230 - 237. Zhang Lisheng, Shi Guangyu. 2002. The impact of relative humidity on the radiative property and radiative forcing of sulfate aerosol [J]. *Acta Meteorological Sinica (in Chinese)* , 60 (2): 230 - 237.