

北京和邢台新粒子生成的差别及其对 CCN 活性的影响

高颖¹, 王玉莹^{1*}, 李占清², 金筱艾³, 王靖凌¹, 胡嵘¹,

曾思琪¹, 张睿¹, 陈曦¹, 许嘉璐¹

- 1 南京信息工程大学 大气物理学院, 中国气象局气溶胶-云-降水重点开放实验室, 南京 210044
- 2 马里兰大学 大气与海洋科学系, 马里兰州 大学园 20740
- 3 北京师范大学 全球变化与地球系统科学研究院, 北京 100082

摘要: 基于 2016 年冬季和 2017 年夏季在北京、2016 年夏季在邢台的三次气溶胶外场观测实验, 选取三次观测期间典型的新粒子生成事件, 分析其对气溶胶吸湿和云凝结核 (CCN) 活化特性的影响。两地分别位于华北平原北部超大城市区域和中南部工业化区域, 两地不同季节新粒子形成机制不同, 对应的凝结汇 (CS)、生长速率 (GR) 以及气溶胶化学组分也不同。北京站点新粒子生成事件的发生以有机物的生成主导, 而邢台站点新粒子生成事件的发生则以硫酸盐和有机物的生成共同主导。邢台站点新粒子生成过程中气溶胶吸湿性及云凝结核活化能力明显强于北京站点, 此特点在核模态尺度粒子中表现尤为明显。以上结果表明, 在估算新粒子生成对 CCN 数浓度的影响时, 应充分考虑气溶胶吸湿和活化特性的差异。

关键词: 气溶胶; 新粒子生成; 吸湿性; 云凝结核

文章编号:

中图分类号: X513

文献标识码:

doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2107.21013

收稿日期 2021-08-31; 网络预出版日期

作者简介 高颖 (1998~), 女, 本科生, 主要从事大气环境与大气化学研究, E-mail: 1346564012@qq.com

通讯作者 王玉莹, E-mail: yuyingwang@nuist.edu.cn

资助项目 国家自然科学基金青年项目 42005067, 国家自然科学基金重点项目 42030606, 重点研发计划项目 2017YFC1501702, 江苏省高等学校大学生创新训练计划项目 202010300056Y

Funded by Youth Program of National Natural Science Foundation of China (Grant 42005067), National Key Basic Research and Development Program of China (Grant 2017YFC1501702), College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program in Jiangsu Province (Grant 202010300056Y)

Difference of New Particle Formation and Its Influence on Cloud Condensation Nuclei Activity in Beijing and Xingtai

Gao Ying¹, Wang Yuying^{1*}, Li Zhanqing², Jin Xiaoi³, Wang Jingling¹, Hu Rong¹, Zeng Siqu¹, Zhang Rui¹, Chen Xi¹, Xu Jialu¹

1 *Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044*

2 *Department of Atmospheric and Oceanic Science, University of Maryland, College Park, MD 20740*

3 *College of Global Change and Earth System Science, Beijing Normal University, Beijing 100082*

Abstract:

Taking three aerosol field measurement experiments carried out in 2016 summer at Xingtai (XT) site, 2016 winter and 2017 winter at Beijing (BJ) site as examples, typical new particle formation events during these three experiments are selected to analyze their effects on aerosol hygroscopicity and cloud condensation nuclei (CCN) activity. BJ and XT were considered as two typical cities located in a northern megalopolis area and a central-southern industrial area, respectively, in the North China Plain. The formation mechanism of new particles in different seasons at two sites were different, and the corresponding condensation sink (CS), growth rate (GR) and aerosol chemical composition were also different. The dominant chemical species formed during NPF events was organics at BJ site, but which was sulfate at XT site. The further study found that aerosol hygroscopicity and CCN activity were significantly stronger at XT site than these at BJ site, especially for the nucleation mode particles. The above results indicate that the difference in aerosol hygroscopicity and activation ability should be fully considered when estimating the influence of new particle formation on CCN number concentration.

Key words: Aerosol; New Particle Formation; Hygroscopicity; Cloud Condensation Nuclei

1 引言

大气气溶胶是指悬浮在大气中的液态和固态微粒组成的多相悬浮体系,具有明显的环境效应,不仅能影响大气能见度,也会对人类身体健康造成危害(Zellner et al., 2016);此外,气溶胶也具有气候效应,可以通过吸收和散射太阳辐射直接改变地球大气层系统的辐射平衡,也可以作为云凝结核改变云的微物理特性,从而间接改变大气层系统的辐射平衡(Lohmann, 2007; Myhre and Shindell, 2013; 石广玉等, 2008; 牛生杰等, 2001)。气溶胶的物理、化学特性十分多样复杂,其中气溶胶粒子数浓度尺度谱分布(Particle Number Size Distribution, PNSD)是气溶胶最基本的物理特性,结合气溶胶化学组分、吸湿和活化等特性的观测结果,可用于研究和分析气溶胶的来源和分析新粒子生成及增长速率、气溶胶光学特性和云凝结核活化率等科学问题(Zhang et al., 2017; Wang Z B et al., 2013; Peng et al., 2014; Schmale et al., 2018; Wang et al., 2018)。

新粒子生成(New Particle Formation, NPF)事件是指大气中过饱和蒸汽成核形成分子簇(最初生成的颗粒物),并通过凝结、碰并等过程长大到可观测到的粒子的现象(Kulmala et al., 2013; Chu et al., 2019)。NPF事件作为气溶胶的一个重要来源,对于区域空气污染的形和全球气候变化都具有十分重要的意义(Lee et al., 2019)。岳玎利等(2015)的研究发现,NPF发生时的气象条件往往是高温、低湿、强辐射、高风速。先前的许多研究表明NPF事件在相对清洁的环境下常常发生,这是由于在清洁环境下前体微粒浓度较低,原有粒子的碰并及凝结作用较弱,使得过饱和蒸汽更容易成核从而形成新的粒子。然而,在我国重污染地区,尽管既有颗粒物浓度高(碰并清除新粒子和竞争可凝物质,抑制NPF)(Cai et al., 2017),但NPF事件也可以频繁发生,原因是高污染地区的气态前体物浓度较高并且二次可凝物质的生成也较快(促进NPF)(Wang Z., 2017; Wang et al., 2018)。

新粒子生成及增长在气溶胶的气候效应中扮演着重要角色,对于大气气溶胶化学组分、光学特性、吸湿性和云凝结核都有重要的影响(沈小静, 2012)。Yue等(2011)的研究表明,NPF事件是云凝结核(Cloud Condensation Nuclei, CCN)的重要来源,NPF事件发生后,CCN数浓度有显著增加。Dameto等(2017)对维也纳城市背景下两年的气溶胶粒子数浓度谱分布和CCN数浓度进行了分析,发现在539个观测日里,有70天发生了NPF事件,其中有14天NPF事件对CCN数浓度(在过饱和度为0.5%时测量得到)具有重要的贡献,使CCN浓度增长到NPF发生前的143%。由此可见NPF事件对CCN数浓度的影响在不同地点不同时间具有不同的表现,量化此影响对于改进气溶胶参数化方案、提高气溶胶间接气候

效应准确性具有重要意义，这就需要对 NPF 事件发生过程中气溶胶理化特性进行综合观测和分析。气溶胶吸湿性描述了在亚饱和及过饱和条件下气溶胶与水汽的相互作用，是气溶胶生命周期、活化能力以及气溶胶直接和间接气候效应的重要参数 (Tao et al., 2012; Swietlicki et al., 2008; Wang G et al., 2018; Bian et al., 2014)。亚微米气溶胶中吸湿性物质的化学组分主要由硫酸盐、硝酸盐、铵盐和二次有机物等组成，而非吸湿性气溶胶则主要由黑碳和一次有机物等组成(王玉莹, 2019; 刘新罡和张远航, 2010)，吸湿性气溶胶比非吸湿性气溶胶更易活化形成 CCN。之前的研究表明 CCN 的活化能力主要由气溶胶粒子的粒径、混合状态和化学组分这三个基本参量所决定(王玉莹, 2019)。

目前，我国新粒子生成研究主要依靠短期科学实验，缺乏长期的综合观测，尤其是气态前体物和新粒子增长后化学组分、吸湿性、活化性等关键参数的测量(胡敏等, 2016; Li et al., 2019; 李占清, 2020)。华北平原 (North China Plain, NCP) 是世界上人为污染最严重的地区之一，气溶胶气态前体物的高排放和较强的大气氧化性使得该地区 NPF 事件频发，对该地区大气颗粒物的浓度产生了重要影响，促使该地区雾霾的形成及发展，新形成和增长后的气溶胶粒子可能也会对该地区的云微物理性质和降水量产生影响 (Ma et al., 2016)。

本研究通过完整的气溶胶理化性质观测系统，在华北平原的北部的北京站点和中南部的邢台站点开展了三次外场观测实验，从北京冬季观测中挑选出三次典型的新粒子生成事件 (2016 年 11 月 21 日、2016 年 11 月 22 日和 2016 年 11 月 27 日)，从北京夏季观测中挑选出三次典型的新粒子生成事件 (2017 年 5 月 25 日、2017 年 6 月 1 日和 2017 年 6 月 2 日)，以及从邢台五月的观测中挑选出四次典型的新粒子生成事件 (2016 年 5 月 15 日、2016 年 5 月 22 日、2016 年 5 月 24 日和 2016 年 5 月 26 日) 进行研究。由于邢台站点五月中下旬的气象条件已接近于夏季，所以本文将邢台站点的观测时间所在季节也定义为夏季。本文对比三次外场观测实验中新粒子生成事件发生的强度的区别，结合气溶胶化学组分等观测资料，进一步对比分析了华北平原地区不同季节、不同站点的新粒子生成特征的差别以及其对气溶胶吸湿和 CCN 活化特性的影响。

2 材料与方 法

2.1 研究区域概况

北京位于华北平原地区北部，地势西北高、东南低，西、北、东北部三面环山，东南部为平原。北京的气候为典型的暖温带半湿润大陆性季风气候，夏季高温多雨，冬季寒冷干燥。

北京市城市化水平高，污染排放源以居民生活排放（交通和烹饪）为主。北京观测站点位于北京市区北三环附近的中国科学院大气物理研究所铁塔分部（39°58' N，116°22' E，海拔 49 m），站点周围人口稠密，为典型的超大城市中心站点。

邢台市位于河北省南部，华北平原地区中南部，太行山的南部，境内地势高度差大，西高东低（见图 1）。该市工业化程度高，主要的工业包括煤电厂、钢铁厂、玻璃厂和水泥厂，弱扩散条件和重工业排放使得该地大气气溶胶和气态前体物浓度常年较高，雾霾天气频发。邢台观测站点位于邢台市西北部郊区的国家气象站（37° 11' N，114° 22' E，海拔 180 m），距离邢台市区西南方向约 17 km，该站点是典型的重污染工业化站点（Wang Y et al., 2018）。

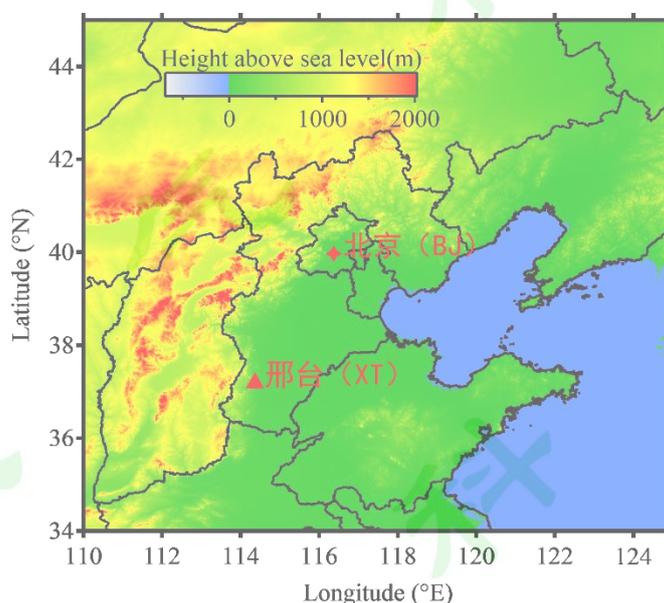


图 1 北京、邢台观测站点在地形高度图中的位置

Fig.1 Locations of Beijing (BJ) and Xingtai (XT) sampling sites in the topographic elevation map

2.2 仪器和分析方法

2.2.1 仪器介绍

本研究使用了一整套气溶胶理化特性观测仪器，包括美国 TSI 公司研制的扫描电迁移率粒径分析仪（Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS），该仪器可以测量斯托克斯（Stokes）粒径为 10-600 nm 之间的气溶胶粒子数浓度尺度谱分布（即：PNSD）（王玉莹, 2019）。三次观测实验中的 SMPS 时间分辨率均设置为 5 min。本研究中将气溶胶粒子按粒径大小分为三种模态：15-40 nm 粒径范围内为核模态；40-100nm 粒径范围内为爱根核模态；100-600nm

粒径范围内为积聚模态。

北京站点气溶胶化学组分的观测使用的仪器是美国 Aerodyne 公司制造的高分辨率气溶胶质谱仪 (Aerosol Mass Spectrometer, AMS), 邢台站点使用的是气溶胶化学组成在线监测仪 (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM) (王玉莹, 2019)。AMS 和 ACSM 可实时测量粒径小于 1 μm 的颗粒物 (PM_{10}) 的化学组分, 得到 PM_{10} 中有机物 (Org)、硫酸盐 (SO_4^{2-})、硝酸盐 (NO_3^-)、铵盐 (NH_4^+) 和氯盐 (Cl) 的质量浓度信息, 此外, AMS 还可以同时测量不同粒径气溶胶的化学组分。三次观测的 PM_{10} 中黑碳 (BC) 气溶胶的观测均使用美国 Magee 公司生产的黑碳仪 (型号: AE-33) 进行测量。

气溶胶吸湿特性观测使用吸湿性串联差分电迁移率分析仪 (Hygroscopicity Tandem Different Mobility Analyzer, H-TDMA), 该仪器能够测量不同粒径气溶胶 (本研究测量的是 40、80、110、150 和 200 nm 的气溶胶) 在高湿条件下 (一般设置为 90%) 的吸湿性增长因子 (growth factor, GF)。Wang et al. (2017) 对 H-TDMA 的工作原理进行了详细的介绍。云凝结核活化特性则由本文作者自主搭建的分粒径云凝结核测量系统 (SMPS-CCNc) 测量得到, 该系统主要由前文所述的 SMPS 及美国 DMT 公司生产的云凝结核计数器 (Cloud Condensation Nuclei counter, CCNc) 组成, 可以测量不同过饱和度条件下不同粒径气溶胶粒子的活化能力, 通过反演可得到不同过饱和度条件下气溶胶的活化率曲线 (王玉莹, 2019; Zhang et al., 2017), 由活化率曲线结合气溶胶粒子谱的测量结果, 可以计算得到不同过饱和条件下 CCN 的数浓度 (Ren et al., 2018)。

2.2.2 气溶胶吸湿性参数的计算

根据 κ -Köhler 理论, 气溶胶吸湿性可用气溶胶吸湿性参数 (κ) 进行描述 (Petters and Kreidenweis, 2007)。根据测量仪器的差异, κ 的计算公式可以有多种。本文中所使用的 κ 基于 H-TDMA 的测量结果进行计算:

$$\kappa = (GF^3 - 1) \cdot \left(\frac{1}{RH} \exp\left(\frac{4\sigma_{s/a}M_W}{RT\rho_W D_{p,dry}GF}\right) - 1 \right) \quad (1)$$

其中, GF 为气溶胶吸湿性增长因子, 由 H-TDMA 测得; RH 为 H-TDMA 测量过程中设置的相对湿度; $\sigma_{s/a}$ 为溶液和空气之间的表面张力 (单位: J/m^2), M_W 为水的相对分子质量, R 为通用气体常数, T 为温度 (单位: K), ρ_W 为水的密度 (单位: kg/m^3), $D_{p,dry}$ 为粒子干粒径 (单位: nm)。

2.2.3 粒子增长速率的计算

本研究中气溶胶粒子增长速率 (Growth Rate, GR) 的计算公式如下:

$$GR = \frac{dD_p}{dt} = \frac{\Delta D_p}{\Delta t} = \frac{D_{p2} - D_{p1}}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

其中， D_p 为气溶胶浓度最大值所对应的粒径（单位：nm）； D_{p1} 和 D_{p2} 分别是时间为 t_1 和 t_2 所对应的最大浓度粒径。 GR 的单位设为 nm/h。新粒子的增长速率定义为核模态粒子在一定时间 Δt 内的增长速率，是描述新粒子生成的一个关键参数。

2.2.4 凝结汇的计算

凝结汇（Condensation Sink, CS）描述的是可凝结蒸汽凝结到已存在的大气颗粒表面上的速度，本研究中凝结汇的计算公式如下：

$$\begin{aligned} CS &= 2\pi D \int_0^{\infty} D_p \beta_M(D_p) n(D_p) dD_p \\ &= 2\pi D \sum_i \beta_M D_{p,i} N_i \end{aligned} \quad (3)$$

$$\beta_M = \frac{K_n + 1}{0.377 K_n + 1 + \frac{4}{3} \alpha^{-1} K_n^2 + \frac{4}{3} \alpha^{-1} K_n} \quad (4)$$

其中， D 为扩散参数（单位：m²/s）； D_p 为粒径（单位：nm）； β_M 为气溶胶质量通量的迁移校正因子； n 为粒子数浓度（单位：m⁻³）； $D_{p,i}$ 为某粒径段的几何中值粒径（nm）； N_i 为某粒径段的粒子数浓度（单位：m⁻³）； K_n 为努森数； α 为质量系数。

3 结果与分析

3.1 新粒子生成事件的对比

新粒子生成事件发生时，核模态气溶胶粒子数浓度首先爆发性增加，当核模态粒子逐渐增大到爱根核模态粒径范围时，爱根核模态粒子数浓度也开始增多并逐渐过渡到积聚模态，在此期间粒子凝结汇和碰并汇会慢慢增大，凝结和碰并作用使得积聚模态粒子数浓度上升而核模态的增长受到抑制（沈小静，2012），于是 PNSD 的日变化图在新粒子生成期间呈现出明显的“香蕉型”变化特征，从图 2a-c 可以看出三次观测实验中 NPF 事件发生时 PNSD 的日变化均有此特征，其中邢台夏季 PNSD 的这一变化特征尤其明显。从图 2a-c 还可以看到三次观测实验的最大浓度粒径（在图中用黑色原点标出）分别于 12:00 左右、10:00 左右和 11:00 左右突然降低，在此之前，15-40 nm 粒径范围内的超细粒子总数浓度已有明显升高（图 2d-f）。紧随其后，伴随着粒子的碰并、凝结增长，最大浓度粒径渐渐增大，这进一步验证了新粒子生成事件的发生。

新粒子的生成受较多条件（气态前体物浓度、大气氧化性、气象条件等）影响，使得不同站点、不同季节 NPF 事件的生成强度会有明显区别。从图 2a-c 可以看出，北京冬季和邢

台夏季的新粒子生成事件比北京夏季强烈得多，主要表现为新形成的气溶胶数浓度更高（图 2d-f）。在夏季光照强烈的情况下，对比邢台和北京的新粒子生成事件，发现邢台的新粒子生成事件强度更大，积聚模态粒子数浓度增长得更多（图 2e-f），但粒子尺度增长速率较北京夏季更低（表 1）。这是由于邢台站点重工业污染物排放量较大，大气气溶胶的气态前体物浓度较高，为新粒子生成和增长提供了有利条件（Wang Y et al., 2018; Zhang et al., 2018），但另一方面因为该站点粒子凝结汇较强（CS 值较大，图 2i），新粒子的增长速率却较低。由此可见，华北平原地区不同区域由于受不同排放源的影响，NPF 事件的发生强度会有明显区别。

从图 2d-e 还可以看出北京冬季观测期间 NPF 事件产生的核模态(粒径范围为 15-40 nm)气溶胶粒子数浓度要比北京夏季大得多，新粒子生成事件强度也较大，这可能是由于北京冬季居民取暖等排放增多，且静稳的天气条件更有利于气溶胶气态前体物的积聚，使得 NPF 事件发生时能够产生更多的新粒子，但由于冬季粒子凝结汇作用较强而光化学反应较弱，使得北京冬季的粒子增长速率较低（表 1）。北京夏季气温较高，高温使得挥发性组分不易凝结成为纳米级尺寸的粒子，核化速率较低，同时，夏季更高的混合层使得粒子数浓度进一步降低，又由于北京夏季光照较强，强烈的光化学反应生成的物质容易凝结在已存在的颗粒物上，因此，北京夏季新粒子生成强度较弱而粒子增长速率较大（表 1）。

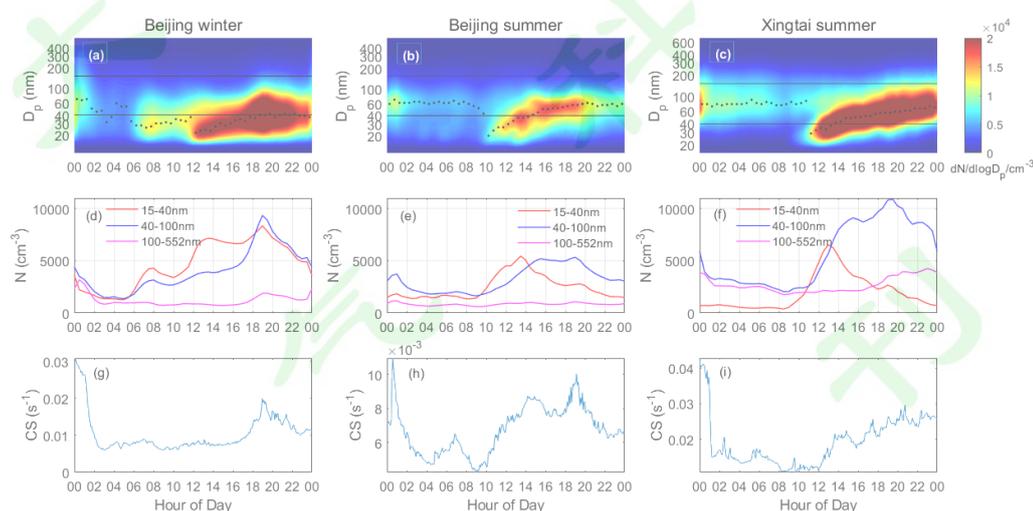


图 2 三次观测实验新粒子事件中的 (a-c) 气溶胶数浓度尺度谱 (PNSD) 的日变化、(d-e) 三种模态粒子数浓度的日变化和 (g-i) 凝结汇的日变化

Fig.2 The diurnal Variations of (a-c) aerosol particle number size distribution (PNSD), (d-e) aerosol number concentration in three modes, and (g-i) condensation sinks (CS) during the selected new particle formation (NPF) events in the three experiments.

表 1 三次观测实验新粒子生成事件中的粒径增长速率

Table 1 aerosol growth rates (GR) in selected NPF events during the three experiments

地区	季节	粒径增长速率/(nm · h ⁻¹)
北京	冬季	1.8
	夏季	2.4
邢台	夏季	2.0

3.2 气溶胶化学组分的对比分析

气溶胶的化学组分可以在一定程度上反映气溶胶的来源以及老化过程，此外，气溶胶化学组分信息也有助于分析气溶胶的吸湿和云凝结核活化特性(王明星等, 1981)。污染排放是影响气溶胶化学组分的重要因素，北京站点为典型的城市背景站点，污染排放源主要为人类生活排放（如交通、烹饪等）(张仁健等, 2000; 王丽丽等, 2009)，而邢台站点周围分布着大量燃煤企业，除居民的生活排放外，工业排放也同样不可忽视。

图 3a 显示了三次观测实验中 NPF 事件发生日 PM₁ 中的气溶胶化学组分质量浓度的平均日变化曲线，图 3b 和图 3c 为对应的各类化学组分质量占比的平均日变化以及各类化学组分的平均质量占比。从图中可以看到在三次观测中各类化学组分质量浓度在夜间要高于白天，其中有机物质量浓度的日变化特征尤其明显。有机物的质量浓度在 18:00 到 22:00 之间会达到一个峰值，这可能与居民晚高峰期间交通和烹饪等生活的集中排放有关，并且由于傍晚大气混合层高度开始降低，夜间混合层高度明显低于白天，使得有机气溶胶在夜间明显积聚 (Wang et al., 2018)。北京冬季观测到的气溶胶化学组分的日变化特征较其他两次观测则更加明显，夜间各类化学组分质量浓度明显高于白天，造成这一现象的原因有以下几点：1. 北京冬季夜间相对湿度高，液相化学反应强烈，促使夜间二次气溶胶的快速生成；2. 北京冬季夜间的边界层稳定，高度较低，较低的大气容量更有利于污染物的积聚；3. 北京市区大卡车在夜间通行量增加，直接排放的污染物明显增多(表现为黑碳质量浓度和占比的明显增加)。三次观测实验中新粒子生成事件都发生在白天，新粒子生成事件的发生是由二次气溶胶的生成引起的，因此可以通过调查白天气溶胶化学组分的变化特征以确定主导新粒子生成及增长的化学成分。从气溶胶化学组分质量占比的平均日变化（图 3b）情况来看，北京冬季的有机物质量占比在白天显著增加，表明北京冬季的新粒子生成事件可能主要由二次有机物的生

成主导。北京夏季的情况则与冬季明显不同，在白天新粒子生成时，有机物和硫酸盐质量浓度都有所增加，说明北京夏季的新粒子生成事件由有机物、硫酸盐共同主导，这与 Chen 等（2019）的模拟结果相一致。此外，图 3b 还表明北京夏季白天硝酸盐质量占比也有所增加，这说明硝酸盐在新粒子的增长过程中也起到一定的促进作用，Sun 等（2015）的研究表明夏季高湿环境有助于硝酸盐的液相生成。在邢台站点夏季白天 NPF 事件发生时，硫酸盐和有机物质量占比也同时增加，这说明邢台夏季的新粒子生成事件也由硫酸盐、有机物共同主导，这与 Du 等（2021）的模拟结果相似，说明夏季 NPF 事件的发生具有区域性特征。然而，对比三次观测实验中各类化学组分的平均占比（图 3c），可以发现邢台夏季硫酸盐在 PM₁ 中的平均质量占比明显高于北京冬、夏季的观测结果，这表明硫酸盐的生成在邢台夏季新粒子生成和增长过程中起到关键作用。

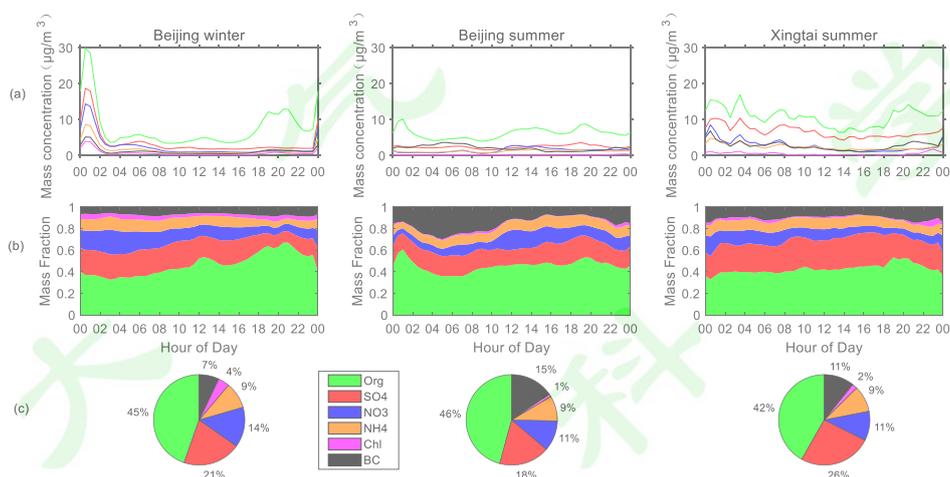


图 3 三次观测实验新粒子生成事件中的 (a) 气溶胶化学组分质量浓度的平均日变化，(b) 各类化学组分质量占比的平均日变化以及 (c) 各类化学组分的平均质量占比

Fig.3 The diurnal variations of (a) mass concentrations and (b) mass fractions of aerosol chemical compositions; and (c) the mass fractions of aerosol chemical compositions during the selected new particle formation (NPF) events in the three experiments.

通过图 3，结合图 4 还可以看出邢台站点夏季的有机物（Org）和硫酸盐（SO₄²⁻）质量浓度明显高于北京站点冬季和北京站点夏季，这与邢台站点附近较强的工业排放有关。邢台站点周围分布着大量玻璃、水泥、煤电、钢铁、化工和焦化等企业，这些企业在燃煤过程中排放了大量二氧化硫（SO₂）和挥发性有机物（VOCs），夏季强烈的光化学反应使 SO₂、VOCs 转化为硫酸盐和二次有机物，导致邢台夏季新粒子生成事件频发，而硫酸盐属于亲水性化学

组分,所以新粒子生成后更容易吸湿长大到爱根核模态甚至到积聚模态。从图 4 还可以看出,北京冬季有机物及各类无机物的质量浓度均高于夏季,但冬季的黑碳气溶胶质量浓度较夏季低。Sun 等(2015)和 Hu 等(2016)的研究同样发现北京有机物和无机物的浓度在冬季要明显高于夏季,并指出这是由于冬季煤燃烧等一次排放增多和由此导致的二次污染物生成增强共同导致的。

由以上的分析可知,三次观测实验中 NPF 事件发生日气溶胶化学组分的变化特征存在显著差异,结果表明不同季节、不同站点的新粒子生成及增长过程中的气溶胶化学组分存在显著差异,这势必会对气溶胶的吸湿、活化特性产生不同的影响。

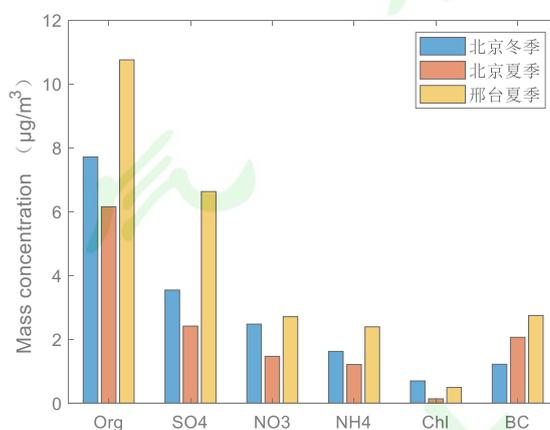


图 4 三次观测实验新粒子生成事件中的气溶胶化学组分质量浓度对比图

Fig.4 Comparison of mass concentrations of aerosol chemical compositions in PM₁ during the selected new particle formation (NPF) events in the three experiments.

3.3 气溶胶吸湿和活化特性的对比分析

由图 5a 可以看出,新生成的粒子(以 40nm 为例)的吸湿性参数 κ 在不同观测实验中具有明显不同的日变化特征,而 κ 值的大小与气溶胶的化学成分息息相关(Petters and Kreidenweis, 2007),由 κ 值的日变化特征可以进一步判识不同观测实验中主导新粒子生成和增长的化学组分(Ma et al., 2016)。研究表明吸湿性较低的气溶胶化学组分主要以黑碳、有机物以及它们的混合物为主,而吸湿性较强的气溶胶则主要来源于二次形成或一次排放的颗粒物的老化(Wang et al., 2019)。二次有机气溶胶的 κ 值一般在 0.2 左右,而无机盐中硫酸盐的 κ 值在 0.5 左右,硝酸盐的 κ 值大于 0.5(Petters and Kreidenweis, 2007)。

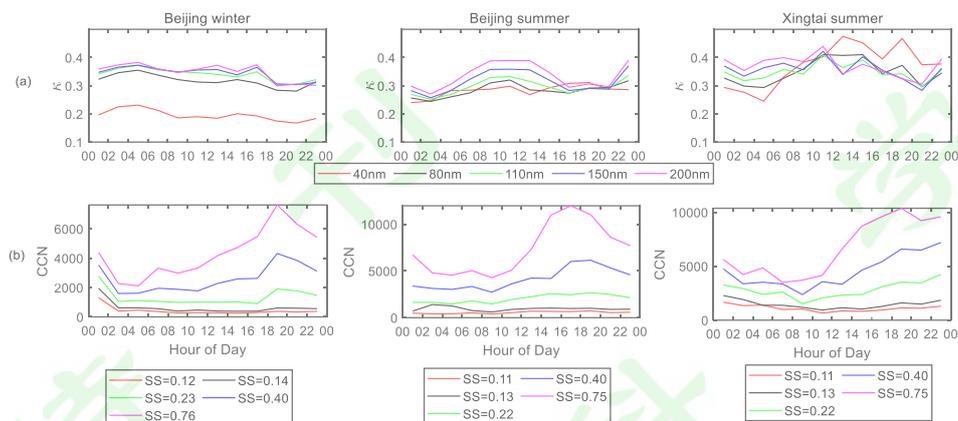


图5 三次观测实验新粒子生成事件中的(a)吸湿性参数(κ)日变化和(b)不同过饱和度下CCN数浓度日变化

Fig.5 The diurnal variations of (a) aerosol hygroscopicity parameters and (b) CCN number concentrations at different supersaturation (SS)

during the selected new particle formation (NPF) events in the three experiments.

从图 5a 还可以看出北京站点不论冬季、夏季, 40 nm 粒子的 κ 日变化都不明显, 其中, 在冬季, 40 nm 粒子的 κ 值稳定在 0.2 左右, 在夏季, 40 nm 粒子的 κ 值稍高于 0.2, 这一结果进一步说明了北京站点 NPF 事件中新粒子的生成主要由低吸湿性的二次有机物主导。邢台站点 40 nm 气溶胶粒子的吸湿性日变化特征与北京站点有显著差异, κ 值在白天明显增大, 最高值在 0.5 左右, 这也进一步表明邢台夏季新粒子生成事件中, 吸湿性较强的硫酸盐发挥了重要作用, 然而在邢台夏季气溶胶化学组分质量浓度日变化中硫酸盐在白天的增加并不十分明显 (图 3b), 这是因为图 3b 中显示的是 PM_{10} 的化学组分质量浓度, 由于核模态粒子质量浓度远低于积聚模态, 使得 PM_{10} 的化学组分变化特征主要体现了积聚模态粒子化学组分变化特征, 难以体现核模态粒子 (如: 40 nm 粒子) 化学组分的变化特征。

除 40 nm 粒径的气溶胶粒子以外, 其他粒径 (80~200 nm) 的气溶胶粒子都表现出类似的吸湿性日变化特征 (图 5a)。80~200 nm 气溶胶粒子的 κ 值在傍晚时分明下降, 这是由于居民生活 (交通和烹饪) 排放了大量吸湿性较弱的粒子 (以一次有机物和黑碳气溶胶为主)。另外, 受强烈的光化学反应影响, 夏季气溶胶吸湿性的日变化较冬季更加剧烈。图 6a 直接对比了三次观测中不同粒径气溶胶的 κ 值, 80~200 nm 的气溶胶粒子的平均 κ 值在北京夏季最低, 在邢台夏季最高, 这和前面图 3 和图 4 所提供的 PM_{10} 化学组分信息具有较好的一致性: 北京夏季吸湿性较弱的有机物和黑碳等化学组分质量占比较大, 而吸湿性强的无机盐质量占比最小; 邢台夏季吸湿性强的硫酸盐质量浓度较高, 吸湿性无机盐总体质量占比相较于北京

冬夏两次观测大得多。从图 6a 还可以看出，北京站点的气溶胶吸湿性随着粒径的增大而增强，这与粒子的老化程度有关，一般情况下，粒径大的粒子老化程度更高；此外，北京冬季 40 nm 粒子的 κ 值显著低于其他粒径的 κ 值和夏季观测到的 40 nm 粒子的 κ 值，由此可以说明新粒子生成主导化学组分的季节性差异。新粒子生成和增长强度及吸湿性的差异势必会对 CCN 数浓度造成不同的影响。

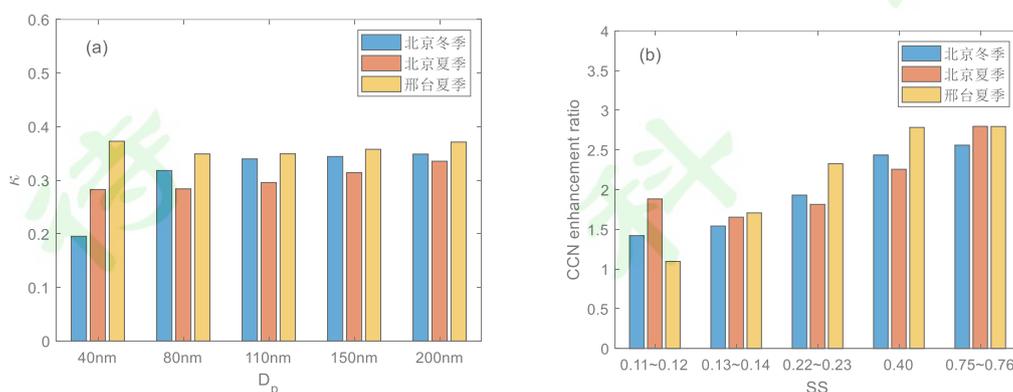


图 6 三次观测实验中新粒子生成事件中 (a) 不同粒径粒子的吸湿性参数和 (b) CCN 数浓度增强因子的对比

Fig.6 Comparisons of (a) hygroscopicity parameter and (b) enhancement ratio of CCN number concentration during the selected new particle formation (NPF) events in the three experiments.

图 5b 展示了三次观测实验期间 NPF 发生时 CCN 数浓度的平均日变化特征，可以看出，NPF 事件刚开始发生时，所有过饱和度条件下的 CCN 数浓度值均较低，新粒子生成并开始增长后（大于 10:00），CCN 数浓度逐渐增大，并于傍晚达到一个最大值，其中高过饱和度（0.40~0.76%）条件下的 CCN 数浓度增长最为明显。

CCN 数浓度的增强因子被定义为新粒子生成事件发生的过程中 CCN 数浓度的最大值与最小值的比值（Wu et al., 2017），图 6b 对比了三次观测实验中不同过饱和度下的 CCN 数浓度增强因子，这些增强因子代表了 NPF 对 CCN 影响的上限，因为在计算 CCN 时，先前就存在的 CCN 数浓度没有被减去。从图 6b 中可以看到，在过饱和度最低时，CCN 数浓度增强因子最小，随着过饱和度逐渐增加，CCN 数浓度增强因子逐渐增强，在过饱和度达到 0.70% 以上时，CCN 数浓度可以增多到原来的 2.5 倍以上，这验证了 NPF 对 CCN 数浓度有较大影响，且过饱和度越高，气溶胶粒子所对应的活化粒径越小，CCN 数浓度越容易受到 NPF 事件的影响。从图 6b 还可以看出三次观测中 CCN 数浓度的增强因子也存在差异。总体来看，邢台夏季的 CCN 数浓度增强因子要高于北京的两次观测，这可能是由于硫酸盐主导生成的新粒子更易活化成为 CCN；北京夏季和冬季的 CCN 数浓度增强因子的对比在不同过饱和

度条件下具有不同的特征，这可能是因为北京两个季节的观测中主导 NPF 事件的气溶胶化学组分的整体变化较小，新粒子生成都主要由二次有机物的生成主导，CCN 数浓度受其他因子（如粒子尺度、混合状态）影响较大，加上当地扩散条件和远距离输送的作用，使得 CCN 数浓度的变化更加复杂。

4 结论

华北平原是我国人为污染最严重的地区之一，含有丰富的气态前体物，NPF 事件的出现频率高，对颗粒物浓度的影响明显，而高浓度的气溶胶粒子可能对云的微物理性质和降水量产生影响。本研究通过完整的气溶胶理化性质观测系统，从华北平原的邢台站点和北京站点开展的三次外场观测实验中选取出典型的新粒子生成事件进行化学组分、吸湿性以及云凝结核活性的分析，主要发现如下：

(1) 三次观测实验都发现了新粒子生成事件的发生，邢台站点夏季的新粒子生成事件最为频繁，强度最大，积聚模态气溶胶粒子的数浓度也最大，这是由于邢台站点污染排放强度大，大气氧化性强，有利于新粒子的生成以及增长。北京夏季的新粒子生成事件的强度低于冬季，是由于夏季高温下，新形成的粒子易分解而不易长大，而冬季居民取暖造成的排放增多，污染天气更严重，边界层高度低，所以新粒子生成事件更加频繁且明显。

(2) 三次观测实验的化学组分质量浓度的日变化主要与工厂排放、居民生活排放以及气象条件有关，对化学组分的研究中发现北京冬季的新粒子生成事件主要由二次有机物主导，北京夏季的新粒子生成事件则由有机物、硫酸盐共同主导，此外，硝酸盐的贡献也不可忽略，邢台夏季的新粒子生成事件也主要由硫酸盐和有机物主导，其中，硫酸盐发挥的作用明显强于北京冬夏季。

(3) 对于 40nm 粒径粒子的吸湿性分析进一步验证了 (2) 中的结论，北京的新粒子生成事件中，低吸湿性的有机物的贡献最大，邢台站点的新粒子生成事件中，吸湿性高的硫酸盐的贡献不可忽视。

(4) 新粒子生成对 CCN 数浓度有明显的影响，三次观测实验都观测到 CCN 数浓度在新粒子生成后有所增大，在过饱和度较高的情况下，增大尤为明显。总的来说，邢台站点夏季吸湿性粒子多，CCN 数浓度增强因子也大，而北京站点低吸湿性的有机物和黑碳成分占比高，CCN 数浓度增强因子相对较小。

致谢 本文所用数据来源于我国华北平原地区开展的三次外场科研实验，分别是在邢台站点开展的“大气-气溶胶-边界层-云相互作用”综合观测实验（A²BC），以及在北京站点开展的“中国超大城市大气污染及其对人体健康的影响”（APHH-Beijing）的冬季和夏季观测实验，在此感谢观测人员在实验观测期间的辛勤付出。

参考文献

- Bian Y X, Ma N, Xu W Y, et al. 2014. A study of aerosol liquid water content based on hygroscopicity measurements at high relative humidity in the North China Plain[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12): 6417-6426. doi: 10.5194/acp-14-6417-2014.
- Cai R, Yang D, Fu Y, et al, 2017. Aerosol surface area concentration: a governing factor in new particle formation in Beijing[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17: 12327-12340. doi: 10.5194/acp-17-12327-2017.
- Chen X, Yang W, Wang Z, et al. 2019. Improve new particle formation simulation by coupling a volatility-basis set (VBS) organic aerosol module in NAQPMS+APM[J]. *Atmos. Environ.*, 204(MAY): 1–11. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.01.053.
- Chu B, Kerminen V M, Bianchi F, et al. 2019. Atmospheric new particle formation in China[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 19(1): 115-138. doi: 10.5194/acp-19-115-2019.
- Dameto de E C., Wonaschütz A, Steiner G, et al. 2017. Long-term quantitative field study of New Particle Formation (NPF) events as a source of Cloud Condensation Nuclei (CCN) in the urban background of Vienna[J]. *Atmos. Environ.*, 164: 289-298. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.06.001.
- Du W, Dada L, Zhao J, et al. 2021. A 3D study on the amplification of regional haze and particle growth by local emissions [J], *npj Climate and Atmospheric Science*, 4, 4, doi: 10.1038/s41612-020-00156-5.
- 胡敏,尚冬杰,郭松,等. 2016. 大气复合污染条件下新粒子生成和增长机制及其环境影响[J]. *化学学报*, 74(05): 385-391. Hu Min, Shang Dongjie, Guo Song, et al. 2016. Mechanism of New Particle Formation and Growth as well as Environmental Effects under Complex Air Pollution in China[J]. *Acta Chimica Sinica*, 74(05):385-391. doi: 10.6023/A16020105.

- Hu W, Hu M, Hu W, et al. 2016. Chemical composition, sources, and aging process of submicron aerosols in Beijing: Contrast between summer and winter [J], *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(4): 1955-1977, doi:10.1002/2015JD024020.
- Kulmala M, Kontkanen J, Junninen H, et al. 2013. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation[J]. *Science*, 339(6122): 943-946. doi: 10.1126/science.1227385.
- Lee S, Gordon H, Yu H, et al. 2019. New Particle Formation in the Atmosphere: From Molecular Clusters to Global Climate[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(13): 7098-7146. doi: 10.1029/2018JD029356.
- 李占清. 2020. 气溶胶对中国天气、气候和环境影响综述[J]. *大气科学学报*, 43(1):76-92. Li Zhanqing. 2020. Impact of aerosols on the weather, climate and environment of China: an overview[J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 43(1):76-92. doi: CNKI:SUN:NJQX.0.2020-01-009.
- Li Z Q, Wang Y Y, Guo J, et al. 2019. East Asian Study of Tropospheric Aerosols and their Impact on Regional Clouds, Precipitation, and Climate (EAST-AIRCPC)[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124:1-29. doi: 10.1029/2019JD030758
- 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):808-816.2010. 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. doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2010.06.10.
- Lohmann U. 2007. Aerosol effects on clouds and climate[J].*Space. Sci. Rev.*, 125(1 /2 /3 /4):129-137. doi:10.1007/s11214-006-9051-8.
- Ma N , Zhao C S , Tao J C , et al. 2016. Variation of CCN activity during new particle formation events in the North China Plain[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16(13):1-25. doi: 10.5194/acp-2016-23.
- Myhre G, Shindell D. 2013. Anthropogenic and natural radiative forcing [C] //The fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge,United Kingdom and New York,USA: Cambridge University Press: 659-740.
- 牛生杰, 章澄昌, 孙继明. 2001. 贺兰山地区沙尘气溶胶粒子谱分布的观测研究[J]. *大气科学*, 25(02):243-252. Niu Shengjie, Zhang Chengchang, Sun Jiming. 2001. Observational Researches on the Size Distribution of Sand Aerosol Particles in the Helan Mountain Area[J].

- Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 25(2): 243-252. doi:
10.3878/j.issn.1006-9895.2001.02.10.
- Peng J F, Hu M, Wang Z B, et al. 2014. Submicron aerosols at thirteen diversified sites in China: size distribution, new particle formation and corresponding contribution to cloud condensation nuclei production[J]. Atmos. Chem. Phys., 14(18): 10249-10265. doi:
10.5194/acp-14-10249-2014
- Petters M D, Kreidenweis S M. 2007. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity[J]. Atmos. Chem. Phys., 7: 1961-1971. doi:
10.5194/acp-7-1961-2007.
- Ren J., Zhang F.*, Wang Y., et al. 2018. Using different assumptions of aerosol mixing state and chemical composition to predict CCN concentrations based on field measurements in urban Beijing[J]. Atmos. Chem. Phys., 18: 6907-6921. doi: 10.5194/acp-2017-806.
- Schmale J, Henning S, Decesari S, et al. 2018. Long-term cloud condensation nuclei number concentration, particle number size distribution and chemical composition measurements at regionally representative observatories[J]. Atmos. Chem. Phys., 18(4): 2853-2881. doi:
10.5194/acp-18-2853-2018.
- 沈小静. 2012. 泰山大气气溶胶数谱分布特征及光学特性研究[D]. 中国气象科学研究院博士学位论文. Sheng Xiaojing. 2012. Characteristics of the particle number size distribution and optical properties at Mt. Tai[D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Chinese Academy of Meteorological Sciences.
- 石广玉, 王标, 张华, 等. 2008. 大气气溶胶的辐射与气候效应[J]. 大气科学, 32(4): 826-840.
Shi Guangyu, Wang Biao, Zhang Hua, et al. 2008. The Radiative and Climatic Effects of Atmospheric Aerosols[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 32(4): 826-840. doi:
10.3878/j.issn.1006-9895.2008.04.11
- Sun Y L, Wang Z F, Du W, et al. 2015. Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: seasonal variations, meteorological effects, and source analysis[J]. Atmos. Chem. Phys., 15(17):10149-10165. doi: 10.5194/acp-15-10149-2015.
- Swietlicki E, Hansson H C, Hämeri K, et al. 2008. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—a review[J]. Tellus B, 60: 432-469. doi: 10.1111/j.1600-0889.2008.00350.x.

- Tao W K, Chen J P, Li Z, et al. 2012. Impact of Aerosols on Convective Clouds and Precipitation[J]. *Rev. Geophys.*, 50(RG2001): 1-62. doi: 10.1029/2011RG000369
- 王明星, 吕位秀, 任丽新, 等. 1981. 华北山区大气气溶胶的化学成份[J]. *大气科学*, 5(2): 136-144. Wang Mingxing, Lü Weixiu, Ren Lixin, et al. 1981. Aerosol composition in a nonurban area near the Great Wall[J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 5(2): 136-144. doi: 10.3878/j.issn.1006-9895.1981.02.03
- 王丽丽, 张仁健, 李定龙, 荆俊山. 2009. 北京秋季气溶胶化学成分的高分辨率观测及来源分析[J]. *气候与环境研究*, 14(4): 399-404. Wang Lili, Zhang Renjian, Li Dinglong, Jin Junshan. 2009. High Resolution Observation of Chemical Components of Atmospheric Aerosol in Autumn of Beijing and Its Source Identification[J]. *Climatic and Environmental Research (in Chinese)*, 14(4): 399-404.
- 王玉莹. 2019. 华北地区典型站点气溶胶吸湿增长及活化特性的观测研究[D]. 北京师范大学博士学位论文. Wang Yuying. 2019. Observational Studies of Aerosol Hygroscopic and Activation Properties at Typical Stations in North China[D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Beijing Normal University.
- Wang Z B, Hu M, Wu Z J, et al. 2013. Long-term measurements of particle number size distributions and the relationships with air mass history and source apportionment in the summer of Beijing[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(20): 10159-10170. doi: 10.5194/acp-13-10159-2013.
- Wang Y., Zhang F.*, Li Z.*, et al. 2017. Enhanced hydrophobicity and volatility of submicron aerosols under severe emission control conditions in Beijing[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 17: 5239-5251. doi: 10.5194/acp-17-5239-2017.
- Wang Y., Li Z., Zhang Y., et al. 2018. Characterization of aerosol hygroscopicity, mixing state, and CCN activity at a suburban site in the central North China Plain[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18(16): 11739-11752. doi: 10.5194/acp-18-11739-2018.
- Wang Z, Wu Z, Yue D, et al. 2017. New particle formation in China: Current knowledge and further directions[J]. *Science of The Total Environment*, 577: 258-266. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.177
- Wang G, Zhang F, Peng J, et al. 2018. Particle acidity and sulfate production during severe haze events in China cannot be reliably inferred by assuming a mixture of inorganic salts[J]. *Atmos.*

- Chem. Phys., 18(14): 10123-10132. doi: 10.5194/acp-18-10123-2018.
- Wang Y, Li Z*, Zhang Y, et al. 2018. Characterization of aerosol hygroscopicity, mixing state, and CCN activity at a suburban site in the central North China Plain[J]. Atmos. Chem. Phys., 18: 11739-11752. doi: 10.5194/acp-18-11739-2018.
- Wang Y, Li Z, Zhang R, et al. 2019. Distinct Ultrafine- and Accumulation-Mode Particle Properties in Clean and Polluted Urban Environments[J]. Geophys. Res. Lett., 46(19): 10918-10925. doi:10.5194/egusphere-egu2020-2146.
- Wu Z J, Ma N, Größ J, et al. 2017. Thermodynamic properties of nanoparticles during new particle formation events in the atmosphere of North China Plain[J]. Atmospheric Research, 188:55-63. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.01.007>.
- 岳玎利,钟流举,沈劲,等. 2015. 珠三角地区大气新粒子生成事件的参数模拟与特征[J].中国科技论文, 10(21):2500-2504+2508. Yue Dingli, Zhong Liuju, Shen Jin, et al. 2015. Parameter simulation and characterizations of new particle formation events in different seasons in the Pearl River Delta region[J]. China Sciencepaper, 10(21):2500-2504+2508. doi: 10.3969/j.issn.2095-2783.2015.21.007.
- Yue D L, Hu M, Zhang R Y, et al. 2011. Wiedensohler. Potential contribution of new particle formation to cloud condensation nuclei in Beijing[J]. Atmos. Environ., 45(33):6070-6077. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.07.037.
- Zellner R, Seinfeld J H, Pandis S N. 2016. Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change[J]. J. Atmos. Chem., 37(2):212_214.
- 张仁健,王明星,张文,王跃思,李爱国,朱光华.2000.北京冬春季气溶胶化学成分及其谱分布研究[J].气候与环境研究,5(1):6-12. Zhang Renjian, Wang Mingxing, Zhang Wen, Wang Yuesi, Li Aiguo, Zhu Guanghua.2000. Research on Elemental Concentrations and Distributions of Aerosols in Winter/Spring in Beijing[J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese),5(1):6-12. doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2000.01.02.
- Zhang F, Wang Y, Peng J, et al. 2017. Uncertainty in Predicting CCN Activity of Aged and Primary Aerosols[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 122(21): 11, 711-723, 736. doi: 10.1002/2017JD027058.
- Zhang Y., Du W., Wang Y., et al. 2018. Aerosol chemistry and particle growth events at an urban downwind site in North China Plain[J]. Atmos. Chem. Phys., 18(19):14637-14651. doi:

