论文

基于实测 PM_{2.5} 化学组分估算其有效吸湿参数和含水量: 理论模型与实例分析

刘玥晨, 吴志军*, 谭天怡, 王玉珏, 秦艳红, 郑竞, 李梦仁, 胡敏

北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871

* 通讯作者, E-mail: zhijunwu@pku.edu.cn

收稿日期: 2016-01-29; 接受日期: 2016-03-15; 网络版发表日期: 2016-06-28

国家自然科学基金面上项目(批准号: 41475127)、环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费项目(编号: 14L02ESPC)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(编号: XDB05010500)资助

摘要 PM_{2.5} 吸湿性和含水量是揭示霾形成机制的重要参数. 本文发展了基于 κ -Köhler 理论和 ZSR 方法, 利用实测化学组分估算大气 PM_{2.5} 有效吸湿参数 κ 和含水量的计算模型, 并以北京地区为例进行了实例分析. 研究显示可以通过 PM_{2.5} 质量浓度、水溶性无机离子和水溶性有机碳合理估算 PM_{2.5} 有效吸湿参数 κ , 结合有效吸湿参数 κ 和相对湿度 RH 可以进一步估算 PM_{2.5} 的含水量. 实例分析显示北京大气 PM_{2.5} 有效吸湿参数 κ 年均值为 (0.25 ± 0.09) , 夏季略高, 为 (0.26 ± 0.08) , 四季整体变化不大. PM_{2.5} 含水量受其吸湿能力和环境相对湿度(RH)的影响, 含水量占比年均值为 (0.18 ± 0.20) , 夏季含水量最高, 占 PM_{2.5} 质量比值为 (0.31 ± 0.25) . 北京地区 PM_{2.5} 含水量 $m(\%)$ 与相对湿度 RH 之间存在函数关系: $m(\%) = 0.03 + (5.73 \times 10^{-8}) \times RH^{3.72}$, 这一参数化公式将有助于理解大气能见度和霾污染之间的关系.

关键词 PM_{2.5}, 有效吸湿参数, 化学组分, 相对湿度, 含水量

1 引言

吸湿性是大气颗粒物的重要热动力学性质, 它是指颗粒物在周围环境相对湿度(relative humidity, RH)增加时的吸水能力(Gasparini等, 2004). 颗粒物的吸水能力与其环境效应密切相关, 颗粒物在较高相对湿度下吸水粒径增大, 消光能力增强, 进而对大气能见度造成显著影响(Liu等, 1978; Malm和Day,

2001); 大气颗粒物吸湿后所含凝结水可作为异相成核和非均相化学反应床, 影响大气光化学反应(McMurry和Wilson, 1983); 区域和全球尺度上, 颗粒物吸湿性是决定颗粒物活化成云的关键参数, 进而对气候造成影响.

吸湿性串联差分电迁移率粒径分析仪(Hygrosopicity Tandem Differential Mobility Analyzer, H-TDMA)是目前普遍用于在线测量颗粒物吸湿性的仪

中文引用格式: 刘玥晨, 吴志军, 谭天怡, 王玉珏, 秦艳红, 郑竞, 李梦仁, 胡敏. 2016. 基于实测 PM_{2.5} 化学组分估算其有效吸湿参数和含水量: 理论模型与实例分析. 中国科学: 地球科学, 46: 976–985, doi: 10.1360/N072015-00422

英文引用格式: Liu Y C, Wu Z J, Tan T Y, Wang Y J, Qin Y H, Zheng J, Li M R, Hu M. 2016. Estimation of the PM_{2.5} effective hygroscopic parameter and water content based on particle chemical composition: Methodology and case study. Science China Earth Sciences, 59: 1683–1691, doi: 10.1007/s11430-016-5313-9

器. 该设备能通过测定特定相对湿度下颗粒物粒径的变化, 给出某一粒径的吸湿增长因子(Hygroscopic Growth Factor, HGF)(Rader和McMurry, 1986). 基于ZSR(Zdanovskii-Stokes-Robinson mixing rule)(Robinson等, 1970)方法可以建立多组分混合物HGF和化学组分的关系. 目前已经有大量的研究证实, 利用ZSR方法可以较好地实现颗粒物化学组分和吸湿性的闭合(Dusek等, 2010; Shinozuka等, 2009). Petters和Kreidenweis(2007)修改了经典Köhler理论公式, 在新的 κ -Köhler理论中定义了有效吸湿参数 κ , 该参数包含了所有与颗粒物化学组分有关的因子, 与颗粒物初始粒径以及RH无关. 基于ZSR方法和 κ -Köhler理论可以利用颗粒物化学组分的信息预测颗粒物的吸湿性和活化成云(Cloud Condensation Nucleation, CCN)的能力. 例如, Wu等(2015)利用气溶胶质谱测量化学成分谱信息估算PM_{2.5}的吸湿性, 与H-TDMA同步测量结果一致; Gunthe等(2009)基于ZSR方法, 预测亚马逊雨林大气颗粒物CCN活化能力, 与云凝结核计数器(Cloud Condensation Nucleation Counter, CCNc)同步测量结果闭合良好. 这些研究成果为利用化学组分预测颗粒物吸湿性提供了理论基础和实证.

近年来, 随着经济的发展, 我国大气复合污染的态势日益严峻. 卫星观测结果表明, 我国约30%国土面积正遭受霾的危害. 尤其是京津冀、长三角和珠三角等区域面临着严重的霾污染. 其中, 北京、上海发生频率大于50%, 广州、深圳等地霾发生频率超过30%(Chang等, 2009; Che等, 2008). 霾形成的一个关键因素是大气中存在高浓度的细颗粒物PM_{2.5}, 而PM_{2.5}的吸湿性在霾形成过程中扮演着重要角色(Liu等, 2010; Ye等, 2011), 例如, 改变细颗粒物的消光能力, 增加细颗粒物质量, 为PM_{2.5}中多相化学反应提供介质. 因此有必要量化细颗粒物的吸湿性及其含水量, 从而提高对大气细颗粒物PM_{2.5}环境行为的认识.

如前所述, H-TDMA普遍应用于对颗粒物吸湿性的测量, 例如, Kitamori等(2009)运用H-TDMA对100和200nm颗粒物吸湿前后的粒径进行了测定, 进而给出吸湿前后颗粒物的体积差, 以此表示为颗粒物吸湿后含水量的占比, 并据此推算出颗粒物有效吸湿参数 κ ; Bian等(2014)将H-TDMA与DMA、APS等仪器

结合, 测得颗粒物吸湿增长因子(growth factor, GF)以及粒径谱分布, 并据此给出颗粒物含水量估算方法. 类似的, Engelhart等(2011)分别利用环境/干燥气溶胶粒径光谱仪(Dry-Ambient Aerosol Size Spectrometer, DAASS)测定环境大气颗粒物粒径以及干燥后的颗粒物粒径, 将估算的颗粒物含水量与Q-AMS(Quadrupole-Aerosol Mass Spectrometer)进行闭合, 结果良好. 然而, 由于DMA测量粒径的限制, 这些技术手段只能对粒径为500nm以下的颗粒物吸湿性进行测量, 并且这些测量仪器价格昂贵、操作复杂, 并不能普遍应用于常规的大气监测. 相比之下, 颗粒物化学组分测量逐渐常规化, 同时, 相对湿度RH是常规测量的气象参数. 因此, 本研究整理出了基于 κ -Köhler理论和ZSR方法利用化学组分估算PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 及其含水量的计算模型, 并将该方法应用于北京大气PM_{2.5}的有效吸湿参数 κ 和含水量的估算.

2 实验方法

采样地点为北京大学理科楼楼顶, 距地面高度约为30m, 采样点四周为北京大学教学楼, 东侧200m左右为中关村北大街. 采样仪器为Partisol-plus2025连续采样器(美国安普有限责任公司(R&P)), 流量为16.7L min⁻¹, 使用47mm的Teflon滤膜收集空气动力学粒径小于2.5 μ m的大气颗粒物. 采样时长为24h(7:01AM至第二天7:00AM). 本研究所用样品采集时间为2013-01-16~2013-12-29.

采样前后, Teflon膜均放置在恒温恒湿超净室((20 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C, RH(40 $\pm$ 5)%)内平衡24h后用十万分之一天平(AX105DR型, 瑞士Mettler Toledo公司)进行称重, 通过差减法得到PM_{2.5}质量. 将称量后的Teflon膜倒扣于100mL洁净干燥的小烧杯中, 加入20mL去离子水(Milli-Q Gradient纯水机制备, 25 $^{\circ}$ C, 18.2M Ω), 超声提取30min, 采用离子色谱法(DIONEX ICS2000/ICS2500)分析水溶性无机离子NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻, 采用TOC(total organic carbon)分析仪(Aanalyticjena AG multi N/C3100, 德国)测定PM_{2.5}中总水溶性有机碳浓度(total water soluble organic carbon, TWSOC)(Guo等, 2010).

3 理论模型

图1是基于PM_{2.5}化学组分估算其有效吸湿参数(κ)的流程图. 首先通过实验确定PM_{2.5}化学组分, 然后基于 κ -Köhler理论和ZSR方法对PM_{2.5}的 κ 进行估算. 下面将对这些过程进行详细描述.

图1 PM_{2.5}吸湿参数 κ 估算流程图

3.1 有效吸湿参数的估算

利用实测的PM_{2.5}化学组分结果, 基于 κ -Köhler理论和ZSR方法, 估算PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 的计算模型.

在 κ -Köhler理论中, 基于ZSR方法, 多组分PM_{2.5}的有效吸湿参数 κ 可以表示为

$$\kappa = \sum_{m=1}^n \varepsilon_m \kappa_m, \quad (1)$$

式中, κ 为PM_{2.5}有效吸湿参数, ε_m 为第 m 种组分占PM_{2.5}体积百分比, κ_m 为第 m 种组分的有效吸湿参数.

根据化学组分分析结果可知, PM_{2.5}中含有水溶和非水溶部分, 则其 κ 可以表示为

$$\kappa = \varepsilon_u \times \kappa_u + \varepsilon_s \times \kappa_s, \quad (2)$$

式中, κ_u 和 κ_s 分别为非水溶部分和水溶部分的有效吸湿参数, ε_u 和 ε_s 分别为非水溶和水溶部分占PM_{2.5}体积百分比. 由于水溶部分由水溶性有机物(water soluble organic matter, WSOM)和多种无机物构成, 因此 κ_s 可进一步运用ZSR方法计算得到:

$$\kappa_s = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \kappa_i, \quad (3)$$

式中, κ_i 为第 i 种组分的有效吸湿参数, ε_i 为第 i 种组分占水溶部分体积百分比. PM_{2.5}各化学组分 κ_i 在表1中给出. PM_{2.5}的非水溶部分可能含有微量吸水性物质, 但其对PM_{2.5}吸湿能力的影响极其微小, 可以忽略不计, 因此假定PM_{2.5}非水溶部分不具有吸湿增长能力, $\kappa_u=0$, 将其与式(3)代入式(2)中, 从而得到PM_{2.5}有效吸湿参数:

$$\kappa = \varepsilon_s \times \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \kappa_i \right). \quad (4)$$

根据以上理论分析, 估算PM_{2.5}的有效吸湿参数 κ 最终需要的参数包括水溶部分占PM_{2.5}体积百分比 ε_s , 各化学组分占水溶部分体积百分比 ε_i , 各化学组分有效吸湿参数 κ_i . 下面将分析如何通过化学组分获得这些参数.

3.2 PM_{2.5}化学组分分析

如上所述, 水溶部分为水提取过程中溶于水相的组分, 而非水溶部分则为不溶于水相的部分. PM_{2.5}中不溶于水的组分不具有吸水能力, 对PM_{2.5}吸湿性没有贡献, 因此, 在计算模型推导过程中, 将PM_{2.5}分

为水溶和非水溶两部分进行讨论. 图2为PM_{2.5}的化学组成概念图.

根据以往研究, PM_{2.5}中水溶性无机离子主要为NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻(Wang等, 2003), 其中, SO₄²⁻质量浓度最高, 其次为NH₄⁺和NO₃⁻, 这三种离子称为SNA(NH₄⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻). 除SNA外, 其他离子包括Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺和Cl⁻在细颗粒物水溶组分中含量极少. 根据ZSR方法估算PM_{2.5}吸湿性, 需要知道具体的化学分子. 在本研究中, 主要考虑SNA, 离子配对主要以这三种为主, 可以利用Gysel等(2007)提出的一种简单的离子配对方法, 将丰度最大的水溶性离子SNA转化为具体的化学分子, 公式如下:

$$\begin{aligned} n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} &= n_{\text{NO}_3^-}, \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \max(0, n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-}), \\ n_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} &= \min(2n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-}, n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NO}_3^-}), \\ n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} &= \max(n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NO}_3^-} - n_{\text{SO}_4^{2-}}, 0), \\ n_{\text{HNO}_3} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

式中, n 为各化学组分的摩尔数. 然而, 在真实大气中存在特殊情况, 例如沙尘天气, 颗粒物中钙的含量较

高, 且可能与气态HNO₃发生化学反应 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (Dentener等, 1996; Goodman等, 2000). 生成易溶于水的硝酸钙, 这种情况下颗粒中存在除硫酸根、硝酸根和铵根以外的其他丰度大的离子(如Ca²⁺), 本研究所采用的离子配对方法并没有考虑. 在未来应用中, 特殊的大气情况下采用离子配对方法时应特对离子基于考虑. 通常情况下, 城市大气中其他无机离子与SNA相比含量较少, 因此将除SNA外的其他离子按整体以含量较多的无机物代入计算, 例如, 北京地区2013年PM_{2.5}中除SNA外, 主要无机离子为K⁺和Cl⁻, 因此将其他无机离子以KCl为代表物质代入计算. 确定PM_{2.5}水溶性无机离子的存在形式后, 根据测定的离子质量浓度及各物质的密度, 即可推算出各无机组分的体积. PM_{2.5}中主要水溶性无机物密度 ρ 如表1所示.

水溶部分WSOM的测定则是先通过TOC仪给出TWSOC的质量浓度. TWSOC的主要来源是二次有机物 (secondary organic matter, SOM)(Saxena 和 Hildemann, 1996), 给定WSOM和TWSOC之间换算系数为2, 据此算出WSOM的质量浓度, 并将其除以平均密度, 得出体积.

表 1 PM_{2.5} 化学组分密度和 κ^a

密度 ρ 和 κ 值	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	NH ₄ HSO ₄	H ₂ SO ₄	KCl	WSOM	非水溶部分
$\rho (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.76	1.72	1.78	1.83	1.99	1	/
κ_i	0.53	0.58	0.56	0.91	0.99	0.03	0

a) Carrico 等(2010)

图 2 PM_{2.5} 化学组成概念图

文中提到的细颗粒物PM_{2.5}中的有机物部分, 涉及到以下概念: (1) 总水溶性有机碳TWSOC, 由TOC仪测定, 单位是 $\mu\text{g m}^{-3}$. (2) 水溶性有机物WSOM, 单位 $\mu\text{g m}^{-3}$. 以上两者的换算关系是 $\text{WSOM} = \text{TWSOC} \times 2$

PM_{2.5}水溶部分的体积则为WSOM体积与各水溶无机物体积之和. 将各组分体积与水溶部分总体积相除, 即可得到各水溶性化学组分占PM_{2.5}水溶部分体积百分比 ε_i .

PM_{2.5}的质量通过Teflon膜采样前后的质量差确定, 再根据PM_{2.5}平均密度计算得到其体积. 根据以往研究(Hu等, 2012), PM_{2.5}的密度约为1.50g cm⁻³. 非水溶部分的体积则为PM_{2.5}与水溶部分体积之差. 水溶部分体积与PM_{2.5}体积相除即可得到水溶部分体积百分比 ε_S .

3.3 含水量估算

PM_{2.5}的吸湿性决定了它在给定相对湿度条件下的含水量.

我们将建立基于有效吸湿参数 κ 的PM_{2.5}含水量估算方法. 吸湿增长因子(HGF)是基于PM_{2.5}颗粒物吸水前后的粒径变化表征颗粒物吸湿性的参数, 与PM_{2.5}体积变化和凝结水含量密切相关. HGF与 κ 之间存在如下转换关系(Petters和Kreidenweis, 2008):

$$\kappa = (\text{HGF}^3 - 1) \left(\frac{\exp\left(\frac{A}{\text{HGF}}\right)}{\text{RH}} - 1 \right), \quad (6)$$

其中, A 为开尔文系数, $A = \frac{4\delta_{s/a}M_w}{RT\rho_w D_0}$, $\delta_{s/a}$ 为PM_{2.5}表面张力, M_w 为水的分子质量, ρ_w 为水的密度, R 为通用气体常数, T 为温度. 当PM_{2.5}粒径 $D_p \geq 200\text{nm}$ 时, 开尔文效应可以忽略(Seinfeld和Pandis, 2012), $A \approx 0$, 即 $\exp\left(\frac{A}{\text{HGF}}\right) \approx 1$. PM_{2.5}的质量峰值一般出现在0.56~1.0 μm 之间, $D_p \geq 200\text{nm}$ 的颗粒物在PM_{2.5}中可以忽略不计(Guo等, 2010). 从而式(6)可简化为

$$\kappa = (\text{HGF}^3 - 1) \left(\frac{1}{\text{RH}} - 1 \right). \quad (7)$$

假设 κ 不随相对湿度RH的变化而发生改变, 则在给定的RH下, 可以得到PM_{2.5}的吸湿增长因子:

$$\text{HGF} = \sqrt[3]{1 + \frac{\kappa \cdot \text{RH}}{1 - \text{RH}}}. \quad (8)$$

PM_{2.5}吸湿后, 质量增加. 吸湿前后质量的差值为凝结水质量, 凝结水与PM_{2.5}吸湿前质量的比值可

以表示为

$$m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{1}{6} \pi \left(\frac{D^3 \rho - D_0^3 \rho_0}{D_0^3 \rho_0} \right), \quad (9)$$

式中, m 与 m_0 分别为PM_{2.5}吸湿后与吸湿前质量, D 与 D_0 分别为PM_{2.5}吸湿后与吸湿前的粒径, ρ 与 ρ_0 分别为PM_{2.5}吸湿后与吸湿前的密度. 将HGF定义式 $\text{HGF} = D/D_0$ 代入式(9), 可将PM_{2.5}凝结水质量占比 $m(\%)$ 表示为

$$m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} = \text{HGF}^3 \frac{\rho}{\rho_0} - 1. \quad (10)$$

PM_{2.5}吸湿后, 其密度可通过下式计算:

$$V_w \rho_w + V_0 \rho_0 = V \rho, \quad (11)$$

式中, V_w 和 ρ_w 分别为凝结水体积和密度, V_0 和 ρ_0 分别为PM_{2.5}吸湿前的体积和密度, V 和 ρ 分别为PM_{2.5}吸湿后体积和密度. 认为PM_{2.5}全部以圆球形态存在, 将体积公式 $V = \frac{1}{6} \pi D^3$ 和HGF定义式代入式(11), 求得:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1 + (\text{HGF}^3 - 1) \frac{\rho_w}{\rho_0}}{\text{HGF}^3}. \quad (12)$$

此时, $m(\%)$ 的表达式进一步变为

$$m(\%) = (\text{HGF}^3 - 1) \frac{\rho_w}{\rho_0} = \frac{\kappa \text{RH} \cdot \rho_w}{(1 - \text{RH}) \cdot \rho_0}. \quad (13)$$

将含水量占比 $m(\%)$ 与PM_{2.5}质量 $M_{\text{PM}_{2.5}}$ 质量相乘, 即可得到PM_{2.5}中的凝结水质量为

$$M_{\text{water}} = M_{\text{PM}_{2.5}} \times m(\%). \quad (14)$$

4 误差分析与讨论

上述模型中, 存在部分假设条件. 首先, 利用离子色谱测定PM_{2.5}水溶性无机离子时, 假定PM_{2.5}只包含NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻这8种无机离子, 未能检测到的离子将被算入非水溶部分, 使非水溶部分体积百分比相对增加, 低估了颗粒物的吸湿性. 将被测定质量浓度的8种无机离子以简单的离子配对方式确定存在形式, 可能会使PM_{2.5}水溶部分的无机物种类不准确, 例如, 将除SNA外的其他5种离子Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺和Cl⁻以KCl为代表

物质看作整体进行运算时, 由于NaCl和CaCl₂等物质的有效吸湿参数 κ 低于KCl, 且密度更大, 使得这部分无机物对颗粒物的吸湿性贡献增加. 但是, 由于水溶部分未能被检测的无机离子和Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺和Cl⁻在颗粒物中含量均很少, 造成的误差可以忽略.

此外, 城市地区有机物与有机碳比值OM/OC为1.7(Chen等, 2015), 但由于WSOM一般为高氧化态, 因此在估算过程中选取2作为水溶性有机物和水溶性有机碳的换算系数(Turpin和Lim, 2001; Zhang等, 2012). 黄晓锋等人对深圳地区WSOM和TWSOC之间的换算系数进行了研究, 测定结果在1.8~2.9范围内(翟宇虹等, 2015), 我们取其上下限值带入估算模型中作敏感性测试, 发现换算系数的取值对PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 的影响可以忽略, 因此选取换算系数2对最终估算结果造成的误差极小.

其次, 整个理论模型是在假定PM_{2.5}全部以圆球形态存在的前提下整理出的, 而实际大气中粒子的存在形态多种多样, 例如新鲜排放的黑碳颗粒通常具有枝杈结构(Zhang等, 2008), 可能在计算中引入误差. 然而, 目前仍没有较好的办法解决该问题, 因此只能假设PM_{2.5}全部为圆形, 并且以圆形颗粒代替整体大气中颗粒物的形貌不会对计算结果产生较大误差.

在估算PM_{2.5}含水量时, 认为PM_{2.5}的 κ 不随相对湿度的变化而发生改变, 这一假设也可能会给估算结果造成一定误差. 另外, 推算过程中, 由于忽略了开尔文效应, 因此本结果只适用于PM_{2.5}干燥粒径 $\geq 200\text{nm}$ 时含水量的估算. 通常粒径 $< 200\text{nm}$ 的颗粒物在PM_{2.5}中占比极其微小, 因此忽略开尔文效应不会对含水量的估算造成影响. PM_{2.5}吸湿后, 假定PM_{2.5}凝结水全部用于PM_{2.5}粒径增长, PM_{2.5}吸湿前后体积差值可以表示凝结水的体积. 而实际上, 颗粒物吸水后, 凝结水和颗粒物会以内混形式存在, 因此利用颗粒物粒径的变化与体积变化的联系来估算含水量, 可能会使结果偏低.

最后, 在运用理论模型估算PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 和含水量时, 各项参数的取值(包括PM_{2.5}平均密度、各化学组分密度及 κ 等)不同也会使得估算结果产生一定的差别.

5 实例分析

根据上述理论模型, 以北京为例, 对2013年北京地区大气中PM_{2.5}的有效吸湿参数 κ 及其含水量进行估算.

5.1 PM_{2.5}化学组分

根据3.2节所述实验方法对PM_{2.5}水溶部分化学成分进行分析. 图3表示不同季节PM_{2.5}水溶无机离子和WSOM质量浓度变化以及水溶部分整体占PM_{2.5}质量浓度比例. 由图可见, 水溶性无机离子以SNA为主导, 不同季节SNA的质量浓度相近. 春、夏、秋、冬四季分别为31.20、29.86、32.62和27.67 $\mu\text{g m}^{-3}$. 除SNA外, 其他无机离子以K⁺和Cl⁻为主. PM_{2.5}的WSOM质量浓度在四季分别为7.59、9.42、14.83和16.77 $\mu\text{g m}^{-3}$. 水溶部分整体占PM_{2.5}质量浓度百分比在四季分别为42.48%、69.79%、64.57%和55.50%.

图4描述SNA的电荷平衡情况. 如图所示, 假设SO₄²⁻和NO₃⁻全部和NH₄⁺中和, 拟合直线的斜率为1.06, 相关系数 $R^2=0.99$, 说明水溶性无机离子呈中性, 因此离子配对中, SNA以(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃的形式存在, 其他离子则用KCl代表.

确定PM_{2.5}化学组分后, 将各化合物质量除以相应的密度得到体积, 化合物密度取值如表2所示. 然后如3.2节所述, 将各化合物体积相加, 得到水溶部分体积, 再分别算得水溶部分占PM_{2.5}体积百分比 ε_v 以及SNA、KCl和WSOM占水溶部分体积百分比 ε_i . 将体积占比按季节统计情况见表2.

5.2 有效吸湿参数 κ 与含水量

将5.1节表2中各化合物体积占比及表1中各化合物 κ_i 代入式(4), 即可估算得到北京地区2013年PM_{2.5}有效吸湿参数 κ . 将 κ 、相对湿度RH、凝结水密度 $\rho_w=1.0\text{g cm}^{-3}$ 和PM_{2.5}平均密度 $\rho_0=1.50\text{g cm}^{-3}$ 代入式(13), 则得到PM_{2.5}含水量. PM_{2.5}的有效吸湿参数 κ 和含水量的最终估算结果按季节统计, 如表3所示.

根据表3, PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 夏季最高, 为(0.26 $\pm$ 0.08). κ 数值在各个季节相近, 这是因为PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 是由各个化学组分的体积百分比决定的. 尽管PM_{2.5}各化学组分的质量浓度在四季有一定的变化, 但由于它们的体积百分比波动较小, 因而

图3 PM_{2.5}水溶部分化合物质量浓度及水溶部分占PM_{2.5}质量浓度百分比

表2 水溶部分体积占比

各组分体积占比 ε_i	春	夏	秋	冬
SNA	59.62%	57.41%	52.56%	51.21%
KCl	13.27%	6.50%	8.69%	10.43%
WSOM	27.11%	36.09%	38.75%	38.37%
水溶部分占PM _{2.5} 体积百分比 ε_s	45.38%	64.07%	62.82%	65.24%

图4 SNA 电荷平衡

κ 不存在明显变化. 以往对颗粒物吸湿性的研究, 多用H-TDMA来进行测定, 由于DMA粒径的限制, 我们选取粒径为200或250nm颗粒物的 κ 进行比较. Wu等(2015)利用H-TDMA对2014夏季北京地区颗粒物的吸湿性进行了测定, 其中250nm颗粒物的 κ 为0.29; Zhang等(2011)对2010杭州地区200nm的颗粒物在RH为88%时的HGF进行了测定, 对应的 κ 为0.23; Ye等(2011)对上海地区200nm颗粒物在RH为85%时的HGF的测定值约为1.45, 对应的 κ 为0.36. 此外, Ferron等(2005)对德国Munichdi城市点粒径为250nm

颗粒物的吸湿性进行了测定, 夏季颗粒物 κ 为(0.29±0.11); Massling等(2007)对日本250nm海盐颗粒物在RH为90%时的GF测定结果为2.03, 对应的 κ 为0.81, 远远高于北京地区PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 数值, 这主要是由二者化学组分不同造成的. 上述研究的测定结果除海盐颗粒物外, 其余均与本方法的估算结果大致相近, 本方法的估算结果在合理范围内, 因此认为根据PM_{2.5}的化学组成可以估算 κ 数值.

PM_{2.5}的含水量是由 κ 和RH共同决定的. RH的四季变化极其显著, 最高值夏季(60.17±13.54)%为冬季(30.34±12.07)%的2倍, 因此尽管 κ 相近, 含水量 m 却在各个季节变化幅度很大. PM_{2.5}含水量占比年平均值为(0.18±0.20), 在春夏秋冬四季分别为(0.07±0.06)、(0.31±0.25)、(0.17±0.18)和(0.08±0.07), 夏季最高, 秋冬两季极低.

将PM_{2.5}含水量 m 与相对湿度RH作图, 并以PM_{2.5}有效吸湿参数 κ 染色, 如图5. 当RH为某一定值时, PM_{2.5}的有效吸湿参数 κ 数值越高, PM_{2.5}凝结水的质量占比 m 越大, 当 κ 很低时, 尽管RH较大, PM_{2.5}含水量仍然较低. 忽略 κ 带来的偏差, 对RH与PM_{2.5}含水量进行拟合, 得出如下关系式:

表3 RH、T、 κ 和含水量季节统计图

季节	RH(%)	T(°C)	κ	含水量m(%)
春	(34.22±14.81)	(10.87±4.97)	(0.22±0.13)	(0.07±0.06)
夏	(60.17±13.54)	(27.48±3.04)	(0.26±0.08)	(0.31±0.25)
秋	(45.39±17.78)	(14.89±6.26)	(0.24±0.07)	(0.17±0.18)
冬	(30.34±12.07)	(0.05±3.68)	(0.25±0.05)	(0.08±0.07)
年平均	(45.61±18.81)	(13.36±11.12)	(0.25±0.09)	(0.18±0.20)

图5 $\text{PM}_{2.5}$ 含水量与RH的关系,并以 κ 进行染色

$$m(\%) = 0.03 + (5.73 \times 10^{-8}) \times \text{RH}^{3.72} \quad (15)$$

目前,对于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的在线测定方法均会对颗粒物作干燥前处理,这将使得测定结果和大气环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 的真实质量浓度之间存在差异.而大气能见度却与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度之间存在密切联系(Zhang等, 2006).根据式(15),只要获得了简单的气相参数RH即可估算得到 $\text{PM}_{2.5}$ 含水量,从而得到 $\text{PM}_{2.5}$ 真实质量浓度.因此,这一参数化公式将有助于提高能见度和霾污染与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度之间关系的认识.但是,式(15)是在以北京地区为例对颗粒物吸湿参数 κ 和含水量进行估算后,根据结果拟合的含水量和相对湿度RH之间的关系式,不同地区 $\text{PM}_{2.5}$ 平均密度、各化学组分密度及 κ 的差异会使该公式的常数项不同.在估算过程中,并没有考虑灰霾与非灰霾天的差别,因此该公式与 $\text{PM}_{2.5}$ 的绝对浓度不存在直接的相关性.且估算时,RH由10~80%,计算结果包括所有季节的情况,并未对不同季节的情况进行区分.

6 结论

通过结合 κ -Köhler理论和 $\text{PM}_{2.5}$ 化学成分,整理

出估算 $\text{PM}_{2.5}$ 有效吸湿参数和含水量的方法.利用该方法对2013年北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 有效吸湿参数和含水量进行估算.得出如下主要结论:(1) $\text{PM}_{2.5}$ 有效吸湿参数可以表示为 $\kappa_p = \varepsilon_s \times \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \kappa_i \right)$,其中 ε_s 和 ε_i 分别为

$\text{PM}_{2.5}$ 水溶部分占 $\text{PM}_{2.5}$ 体积百分比和单个水溶组分占水溶部分体积百分比, κ_i 为 $\text{PM}_{2.5}$ 单个水溶组分有效吸湿参数 κ ;(2) 利用估算所得 $\text{PM}_{2.5}$ 有效吸湿参数 κ 计算

得到 $\text{PM}_{2.5}$ 含水量 $m(\%) = \frac{\kappa \text{RH} \cdot \rho_w}{(1 - \text{RH}) \cdot \rho_0}$, ρ_w 和 ρ_0 分别为

凝结水和 $\text{PM}_{2.5}$ 密度;(3) 以北京为例,估算结果显示, $\text{PM}_{2.5}$ 的有效吸湿参数 κ 平均值为(0.25±0.09),四季变化较小; $\text{PM}_{2.5}$ 含水量受到 $\text{PM}_{2.5}$ 吸湿性和环境相对湿度RH的影响, $\text{PM}_{2.5}$ 含水量占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量百分比全年平均值为(0.18±0.20),夏季含水量最高,为(0.31±0.25);(4) $\text{PM}_{2.5}$ 含水量与相对湿度RH之间存在明显的幂函数关系,北京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 含水量与相对湿度之间函数关系表达式为 $m(\%) = 0.03 + (5.73 \times 10^{-8}) \times \text{RH}^{3.72}$.这一参数化公式将有助于提高能见度与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度之间关系的认识.

参考文献

- 翟宇虹, 黄晓锋, 张丽, 李慧颖, 曹礼明, 戴静, 杜博涵, 何凌燕. 2015. 深圳大气气溶胶中水溶性有机物粒径分布特征. *中国环境科学*, 35: 3211–3216
- Bian Y X, Zhao C S, Ma N, Chen J, Xu W Y. 2014. A study of aerosol liquid water content based on hygroscopicity measurements at high relative humidity in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 14: 6417–6426
- Carrico C M, Petters M D, Kreidenweis S M, Sullivan A P, McMeeking G R, Levin E J T, Engling G, Malm W C, Collett Jr J L. 2010. Water uptake and chemical composition of fresh aerosols generated in open burning of biomass. *Atmos Chem Phys*, 10: 5165–5178
- Chang D, Song Y, Liu B. 2009. Visibility trends in six megacities in China 1973–2007. *Atmos Res*, 94: 161–167
- Che H, Zhang X, Li Y, Zhou Z, Qu J J, Hao X. 2008. Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981–2005. *Theor Appl Climatol*, 97: 235–242
- Chen Q, Heald C L, Jimenez J L, Canagaratna M R, Zhang Q, He L Y, Huang X F, Campuzano-Jost P, Palm B B, Poulain L, Kuwata M, Martin S T, Abbatt J P D, Lee A K Y, Liggio J. 2015. Elemental composition of organic aerosol: The gap between ambient and laboratory measurements. *Geophys Res Lett*, 42: 4182–4189
- Dentener F J, Carmichael G R, Zhang Y, Lelieveld J, Crutzen P J. 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J Geophys Res-Atoms*: 22869–22889
- Dusek U, Frank G P, Curtius J, Drewnick F, Schneider J, Kürten A, Rose D, Andreae M O, Borrmann S, Pöschl U. 2010. Enhanced organic mass fraction and decreased hygroscopicity of cloud condensation nuclei (CCN) during new particle formation events. *Geophys Res Lett*, 37: L03804
- Engelhart G J, Hildebrandt L, Kostenidou E, Mihalopoulos N, Donahue N M, Pandis S N. 2011. Water content of aged aerosol. *Atmos Chem Phys*, 11: 911–920
- Ferron G A, Karg E, Busch B, Heyder J. 2005. Ambient particles at an urban, semi-urban and rural site in central Europe: Hygroscopic properties. *Atmos Environ*, 39: 343–352
- Gasparini R, Li R, Collins D R. 2004. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston supersite for compositional categorization of the aerosol. *Atmos Environ*, 38: 3285–3303
- Goodman A L, Underwood G M, Grassian V H. 2000. A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles. *J Geophys Res*, 105: 29053–29064
- Gunthe S S, King S M, Rose D, Chen Q, Roldin P, Farmer D K, Jimenez J L, Artaxo P, Andreae M O, Martin S T, Pöschl U. 2009. Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: Size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity. *Atmos Chem Phys*, 9: 7551–7575
- Guo S, Hu M, Wang Z B, Slanina J, Zhao Y L. 2010. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: Implication of regional secondary formation. *Atmos Chem Phys*, 10: 947–959
- Gysel M, Crosier J, Topping D O, Whitehead J D, Bower K N, Cubison M J, Williams P I, Flynn M J, McFiggans G B, Coe H. 2007. Closure study between chemical composition and hygroscopic growth of aerosol particles during TORCH2. *Atmos Chem Phys*, 7: 6131–6144
- Hu M, Peng J, Sun K, Yue D, Guo S, Wiedensohler A, Wu Z. 2012. Estimation of size-resolved ambient particle density based on the measurement of aerosol number, mass, and chemical size distributions in the winter in Beijing. *Environ Sci Technol*, 46: 9941–9947
- Kitamori Y, Mochida M, Kawamura K. 2009. Assessment of the aerosol water content in urban atmospheric particles by the hygroscopic growth measurements in Sapporo, Japan. *Atmos Environ*, 43: 3416–3423
- Liu B Y H, Pui D Y H, Whitby K T, Kittelson D B, Kousaka Y, McKenzie R L. 1978. The aerosol mobility chromatograph: A new detector for sulfuric acid aerosols. *Atmos Environ*, 12: 99–104
- Liu X, Zhang Y, Wen M, Wang J, Jung J, Chang S Y, Hu M, Zeng L, Kim Y J. 2010. A closure study of aerosol hygroscopic growth factor during the 2006 Pearl River Delta Campaign. *Adv Atmos Sci*, 27: 947–956
- Malm W C, Day D E. 2001. Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity. *Atmos Environ*, 35: 2845–2860
- Massling A, Leinert S, Wiedensohler A, Covert D. 2007. Hygroscopic growth of sub-micrometer and one-micrometer aerosol particles measured during ACE-Asia. *Atmos Chem Phys*, 7: 3249–3259
- McMurry P, Wilson J. 1983. Droplet phase (heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity. *J Geophys Res*, 88: 5101–5108
- Petters M D, Kreidenweis S M. 2007. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmos Chem Phys*, 7: 1961–1971
- Petters M D, Kreidenweis S M. 2008. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity—part 2: Including solubility. *Atmos Chem Phys*, 8: 6273–6279
- Rader D, McMurry P. 1986. Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation. *J Aerosol Sci*, 17: 771–787

- Robinson R A, Stokes R H, Marsh K N. 1970. Activity coefficients in the ternary system: Water + sucrose + sodium chloride. *J Chem Thermodyn*, 2: 745–750
- Saxena P, Hildemann L M. 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J Atmos Chem*, 24: 57–109
- Seinfeld J H, Pandis S N. 2012. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New Jersey, Canada: John Wiley & Sons
- Shinozuka Y, Clarke A D, DeCarlo P F, Jimenez J L, Dunlea E J, Roberts G C, Tomlinson J M, Collins D R, Howell S G, Kapustin V N, McNaughton C S, Zhou J. 2009. Aerosol optical properties relevant to regional remote sensing of CCN activity and links to their organic mass fraction: Airborne observations over Central Mexico and the US West Coast during MILAGRO/INTEX-B. *Atmos Chem Phys*, 9: 6727–6742
- Turpin B J, Lim H J. 2001. Species contributions to $PM_{2.5}$ mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci Technol*, 35: 602–610
- Wang G, Wang H, Yu Y, Gao S, Feng J, Gao S, Wang L. 2003. Chemical characterization of water-soluble components of PM_{10} and $PM_{2.5}$ atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China. *Atmos Environ*, 37: 2893–2902
- Wu Z, Zheng J, Shang D, Du Z, Wu Y, Zeng L, Wiedensohler A, Hu M. 2015. Particle hygroscopicity and its link to chemical composition in the urban atmosphere of Beijing, China during summertime. *Atmos Chem Phys Discuss*, 15: 11495–11524
- Ye X, Ma Z, Hu D, Yang X, Chen J. 2011. Size-resolved hygroscopicity of submicrometer urban aerosols in Shanghai during wintertime. *Atmos Res*, 99: 353–364
- Zhang J, Wang L, Chen J, Feng S, Shen J, Jiao L. 2011. Hygroscopicity of ambient submicron particles in urban Hangzhou, China. *Front Environ Sci Eng*, 5: 342–347
- Zhang R, Khalizov A F, Pagels J, Zhang D, Xue H, McMurry P H. 2008. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 10291–10296
- Zhang X, Liu Z, Hecobian A, Zheng M, Frank N H, Edgerton E S, Weber R J. 2012. Spatial and seasonal variations of fine particle water-soluble organic carbon (WSOC) over the southeastern united states: Implications for secondary organic aerosol formation. *Atmos Chem Phys*, 12: 6593–6607
- Zhang Y, Shao M, Cheng C. 2006. Quantitative relationship between visibility and mass concentration of $PM_{2.5}$ in Beijing. *J Environ Sci*, 18: 475–481