

2013年与2016年青島采暖期间新粒子生成及活化为云凝结核能力的对比研究*

王欣¹, 姚小红^{1,2**}

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家重点实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 于2013和2016年的采暖期间对青岛郊区的大气颗粒物数浓度(N_{CN})、粒径分布和云凝结核数浓度(N_{CCN})进行观测。对比发现: N_{CN} 在2016年比2013年下降了48%,这可能与污染物减排措施的加强相关。在过饱和度(SS)为0.4%和0.6%时,2016年的 N_{CCN} 比2013年下降了25%和36%。然而,在SS为0.2%时,2016年的 N_{CCN} 比2013年增加了6%。在大于100 nm颗粒物数浓度下降的条件下,低饱和度 N_{CCN} 反而增加,表明大粒径颗粒物活化能力的增强抵消了其浓度减少对云凝结核数浓度的影响。对于不同过饱和度下云凝结核活化率,2016年比2013年上升了91%(0.2%SS)、29%(0.4%SS)和13%(0.6%SS)。两年观测期间,新粒子生成(NPF)事件的发生频率相近。新粒子生成速率(FR)在2016年($(4.0 \pm 2.0) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)高于2013年($(2.2 \pm 0.8) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),可能是2016年的颗粒物凝结汇的降低导致的。新粒子对 N_{CCN} 的贡献和新粒子增长为云凝结核后的活化效率在2016年均低于2013年,说明减排措施的加强会降低新粒子对CCN的贡献。

关键词: 凝结核;云凝结核;活化率;新粒子;采暖期

中图法分类号: X142

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2020)05-123-09

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20190118

引用格式: 王欣,姚小红. 2013年与2016年青島采暖期间新粒子生成及活化为云凝结核能力的对比研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(5): 123-131.

WANG Xin, YAO Xiao-Hong. A comparative study on the generation and activation of new particles in Qingdao Area during the heating period in 2013 and 2016[J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(5): 123-131.

供暖等人类活动导致大气气溶胶数浓度升高,一方面会对大气能见度和人体健康产生不利影响^[1],另一方面会通过改变直接或间接辐射影响气候变化^[2-3]。现有研究表明,气溶胶的间接辐射效应具有很大的不确定性^[4],主要原因是大气颗粒物活化成为云凝结核(CCN, Cloud condensation nuclei)或冰核(IN, Ice nuclei)影响云和降水的过程比较复杂^[5-6],且气溶胶时空多变、化学组分复杂。因此,研究大气中气溶胶颗粒物对云凝结核数浓度的贡献及其活化为云凝结核的能力具有重要意义。

由人为源和自然源排放的低挥发性气态前体物(如硫酸蒸汽和生物源挥发性有机物)在大气中通过成核过程生成的新粒子是大气气溶胶颗粒物的主要来源^[7-9]。新粒子通过颗粒物之间的碰并、气体前体物在新粒子上凝结和非均相反应等过程继续长大,进而可

在一定过饱和度下(SS, Supersaturation)活化为云凝结核^[8,10-12]。例如在加拿大西部地区的观测中,所有的新粒子生成事件(NPF, New particle formation)中,有10%~25%的新粒子的几何中值粒径可以在两天内增长到100 nm,对云凝结核数浓度产生贡献^[13]。Asmi等在芬兰的森林中长达10多年的观测结果表明,新粒子的粒径可以迅速增长到80 nm左右^[14]。模型研究也表明,在0.2%的过饱和度下,新粒子对大气边界层云凝结核数浓度的贡献约为3%~20%^[15]。

进入本世纪以来,我国经济发展迅猛,同时也带来了大气污染问题。各种污染物的排放量日益增加,导致近年来雾霾事件频发,给公众的生活和健康带来了极大的困扰。为积极响应可持续发展战略,我国采取了多种污染物减排措施,环境污染恶化的趋势有所减缓。根据青島市环境状况公报,2017年青島市区细颗

* 基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2016YFC0200504)资助

Supported by the National Key Basic Research and Development Project (2016YFC0200504)

收稿日期:2019-03-29; 修订日期:2019-05-04

作者简介:王欣(1993-),女,硕士生。E-mail: wx2016@stu.ouc.edu.cn

** 通讯作者: E-mail: xhyao@ouc.edu.cn

颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度年平均值为 $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 二氧化硫年平均值为 $14 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 比 2013 年 (66 和 $54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 分别下降了 44% 和 74%^[16], 污染物减排措施的效果显著。那么在目前的减排措施下, 新粒子的生成和增长会如何变化? 新粒子生成事件对云凝结核的贡献又是如何变化? 本研究在 2013 年 11 月 6 日~12 月 5 日以及 2017 年 1 月 9~23 日、2 月 6~24 日在青岛市市郊对大气颗粒物的粒径分布和云凝结核数浓度进行了连续观测, 通过对比两年采暖期间新粒子生成事件的发生频率、新粒子生成速率、增长速率和新粒子增长对云凝结核的影响, 探究减排措施加强的情况下, 青岛市采暖期间新粒子活化为云凝结核能力的差异。

1 资料与方法

1.1 观测地点与时间

本研究的观测地点位于青岛市东北部的郊区, 与黄海岸线的最近距离约 7 km。观测仪器均放置于中国海洋大学崂山校区 ($36^{\circ}09' \text{N}$, $120^{\circ}29' \text{E}$) 环境科学与工程三号楼实验室内, 进气口与地面相距大约 5 m。采集的室外空气首先经过预先安装好的硅胶干燥管进行干燥, 然后进入观测仪器, 每台仪器所使用采样管的长度约为 1.5 m。实验室温度在采样期间通过空凋控制在 25°C 左右。除了仪器维修所占据的时间外, 所有仪器均调为北京时间且保持 24 h 连续采样。青岛地区的低温供暖从 11 月 5 日开始, 正常供暖开始于当年的 11 月 15 日至次年的 4 月 5 日, 本文把这段时间定义为当年的整个采暖期。作者分别于 2013 年 11 月 6 日~12 月 5 日、2017 年 1 月 9~23 日和 2017 年 2 月 6~24 日三个时间段, 对大气颗粒物数浓度 (N_{CN} , Number concentration of condensation nuclei)、粒径分布和云凝结核数浓度 (N_{CCN} , Number concentration of cloud condensation nuclei) 进行观测。为了方便表述, 作者将 2013 年 11 月 6 日~12 月 5 日定义为 2013 年观测采暖期, 将 2017 年 1 月 9~23 日、2 月 6~24 日定义为 2016 年观测采暖期。

1.2 仪器介绍

大气气溶胶中不同过饱和度下的云凝结核数浓度使用美国 DMT 公司的连续气流纵向热梯度云凝结核计数器进行测量。该仪器在使用前用分粒径硫酸铵颗粒物进行温度校标, 以保证获得有效的过饱和度。在 2013 年观测采暖期间分别测定 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 和 1.0% 这 5 个不同过饱和度下的云凝结核数浓度, 在 2016 年观测采暖期间分别测定 0.05%、0.1%、0.2%、0.4% 和 0.6% 这 5 个不同过饱和度下的云凝结核数浓度。在 5 个过饱和度中, 后 4 个过饱和度持续 5 min, 第 1 个过饱和度持续 8 min, 额外的 3 min 是为

了保证从最高过饱向最低过饱和度转换时, 最低的过饱和度能达到稳定状态。仪器完成一个循环需要 28 min。处理数据时, 由于每个过饱和度刚建立时不太稳定, 每个过饱和度只保留后 4 min 采集的数据。

在 2013 年观测采暖期间, 颗粒物的粒径谱分布由扫描电迁移率粒径谱仪 (SMPS, Nanoscan SMPS Nanoparticle Sizer, TSI Model 3910) 测得。SMPS 分为 13 个粒径通道测得 10~420 nm 的颗粒物数浓度粒径谱, 该仪器的采样流量为 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间分辨率是 1 min。在 2016 年观测采暖期间, 颗粒物的粒径谱分布由快速电迁移率粒径谱仪 (FMPS, Fast Mobility Particle Sizer, TSI Model 3091) 测得。FMPS 可分为 32 个粒径通道测量 5.6~560 nm 的颗粒物数浓度粒径谱。该仪器采样流量为 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间分辨率为 1 s。为了与 SMPS 的数据进行对比, 将 FMPS 的数据转化为分钟平均值。FMPS 所测数据按 Zimmerman 等^[17]提出的经验校正方法进行校正。校正方法中使用的气溶胶颗粒物总数浓度由一台凝结核计数器 (CPC, Condensation Particle Counter, TSI Model 3775) 测得。CPC 测定颗粒物粒径的范围为 4 nm 至 $3 \mu\text{m}$, 该仪器的采样流量是 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间分辨率为 2 s。

污染气体 (SO_2 、 O_3 和 NO_x) 浓度分别由 SO_2 分析仪 (Thermo Model 43i)、 O_3 分析仪 (Thermo Model 49i) 和 NO_x 分析仪 (Thermo Model 42i) 测得。时间分辨率为 5 min。

1.3 计算方法

(1) 云凝结核活化率 (AR, Activation ratio) 指在给定过饱和度下, 气溶胶中能活化为云凝结核的颗粒物浓度与总大气颗粒物数浓度的比例, 计算公式如下所示:

$$AR(SS) = N_{\text{CCN}}/N_{\text{CN}} \quad (1)$$

(2) 新粒子生成速率 (FR, Formation rate), 单位为 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 d_p 代表可以观测到的新粒子的粒径。新粒子生成速率的计算公式如下^[18]:

$$FR = \frac{dN_{dp}}{dt} + \text{Coag}S_{dp} \cdot N_{dp} + \frac{GR}{\Delta d_p} \cdot N_{dp} + S_{\text{losser}} \quad (2)$$

式中: N_{dp} 是核模态颗粒物 ($<30 \text{ nm}$) 的数浓度, 为了数据的统一性, 本文采用 FMPS 和 SMPS 观测时, 计算新粒子核模态生成速率选取的粒径范围均为 10~30 nm; $\text{Coag}S_{dp} \cdot N_{dp}$ 表示由于颗粒物之间的碰并所引起的损失, 为了数据的统一性和准确性, 计算 $\text{Coag}S_{dp} \cdot N_{dp}$ 时, 颗粒物的粒径选取范围为 10~200 nm; $GR/\Delta d_p \cdot N_{dp}$ 表示计算的时间内长大超过 30 nm 的颗粒物所引起的损失; S_{losser} 表示其他损失, 在本文中忽略。

(3) 新粒子的增长速率 (GR, Growth rate) 为新粒子模态的几何中值粒径随时间的变化速率, 单位设为 $\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[19]:

$$GR = \frac{\Delta D_{pg}}{\Delta t} \quad (3)$$

式中 D_{pg} 代表新粒子模态的几何中值粒径。

(4) 凝结汇 (CS, Condensation sink) 是指大气中可凝结的气体分子凝结到空气中已存在的颗粒物上而引起的损失, 由以下公式计算^[20]:

$$CS = 2\pi D \int D_p \beta_M(D_p) n(D_p) dD_p = 2\pi D \sum_i \beta_{Mi} D_{pi} N_{pi} \quad (4)$$

式中: D 表示扩散系数; β_M 表示过渡校正因子; D_{pi} 代表第 i 个通道颗粒物的粒径; N_{pi} 代表第 i 个通道颗粒物的数浓度。

(5) 新粒子的存活率 (SP, Survival probability) 是指 NPF 事件中, 新粒子增长到云凝结核粒径范围 (本文取 50 nm) 的数浓度与核模态颗粒物数浓度的比值, 计算公式如下^[19]:

$$SP = N_{50 \sim 200 \text{ nm}} / N_{<30 \text{ nm}} \quad (5)$$

在本文中, 认为大于 50 nm 颗粒物有可能活化为云凝结核, $N_{50 \sim 200 \text{ nm}}$ 指新粒子生成事件中最后一个小时的 50~200 nm 颗粒物数浓度的最大值, $N_{<30 \text{ nm}}$ 是 NPF 期间的新粒子核模态颗粒物数浓度的最大值。

(6) 新粒子的最大净增长量 (NMINP, The net maximum increase in the nucleation mode particle number concentration) 是指新粒子生成期间核模态颗粒物数浓度的最大净增长量, 单位为 cm^{-3} ^[19]。

$$NMINP = N_{<30 \text{ nm}, \max} - N_{<30 \text{ nm}, \text{background}} \quad (6)$$

其中: $N_{<30 \text{ nm}, \max}$ 是指 NPF 期间核模态颗粒物数浓度的最大值; $N_{<30 \text{ nm}, \text{background}}$ 是指 NPF 前期核模态颗粒物数浓度的背景值。

(7) 新粒子最大几何中值粒径 ($D_{pg\max}$) 是指新粒子增长过程中, 几何中值粒径的最大值^[19]。

2 观测结果与讨论

2.1 两年采暖期间气溶胶及活化能力的对比分析

为了数据的统一性和准确性, 本研究只对两年观测采暖期中云凝结核计数器共同的设定的三个过饱和度 (0.2%、0.4%、0.6%) 下的 N_{CCN} 进行对比。表 1 列出了两年观测采暖期间的 N_{CN} 、0.2% SS、0.4% SS、0.6% SS 的 N_{CCN} 及其相对应的活化率、污染气体 (SO_2 和 NO_x) 浓度和气象条件的统计结果。在 2013 年观测采暖期间, N_{CN} 浓度变化范围为 $(0.72 \sim 10) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, 平均值为 $(3.3 \pm 1.4) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, N_{CN} 的 25% 分位数及 75% 分位数分别为 2.2×10^4 和 $4.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 。2016 年观测采暖期间的 N_{CN} 浓度变化范围为 $(0.3 \sim 6.9) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, 平均值为 $(1.7 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, N_{CN} 的 25% 分位数及 75% 分位数分别为 1.1×10^4 和 $2.3 \times$

10^4 cm^{-3} 。对于 N_{CN} 的平均值、25% 分位数及 75% 分位数, 2016 年比 2013 年下降了 48%、50% 和 43%。根据青岛地区空气质量监测站的数据, 2016 年整个采暖期间 $\text{PM}_{2.5}$ 、 SO_2 和 NO_x 的平均值相比 2013 年整个采暖期间的平均值分别下降了 30%、64% 和 39%。因此, N_{CN} 的下降可能与污染物减排措施的加强相关。

在过饱和度为 0.2%、0.4%、0.6% 时, 2013 年观测采暖期间的 N_{CCN} 平均值分别为 $(3.1 \pm 1.3) \times 10^3$ 、 $(6.4 \pm 2.3) \times 10^3$ 、 $(8.5 \pm 2.9) \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, AR 平均值分别为 0.11 ± 0.06 、 0.24 ± 0.11 、 0.31 ± 0.14 ; 2016 年观测到的 N_{CCN} 平均值分别为 $(3.3 \pm 1.4) \times 10^3$ 、 $(4.8 \pm 2.0) \times 10^3$ 、 $(5.4 \pm 2.1) \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, AR 平均值分别为 0.21 ± 0.11 、 0.31 ± 0.13 、 0.35 ± 0.14 。在不同过饱和度下, 两年观测到的 N_{CCN} 和 AR 变化趋势不同。如在 0.2% SS 时, 2016 年观测的 N_{CCN} 比 2013 年增加了 6%; 而 0.4% 和 0.6% SS 下, 2016 年观测的 N_{CCN} 比 2013 年分别下降了 25% 和 36%。Rose 等的研究表明, 全球大陆气溶胶的平均值约为 0.3^[21], 根据 κ -Köhler 公式^[22], 计算可知在 0.2% 的过饱和度下, 活化粒径 D_{cut} 约为 100 nm (实际为 105 nm)。分别对 2013 和 2016 年大于 100 nm 颗粒物的数浓度 ($N_{>100 \text{ nm}}$) 进行计算, 2013 年为 $5.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, 2016 年为 $3.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。在 $N_{>100 \text{ nm}}$ 下降的条件下, 低饱和度 N_{CCN} 反而增加, 这表明, 大于 100 nm 颗粒物的活化能力增强, 抵消了颗粒物数浓度减少对云凝结核数浓度的影响。这也意味着, 相比 2013 年, 2016 年大于 100 nm 颗粒物的化学组分发生变化, 而对于哪种物质的变化影响了颗粒物的吸湿性, 本文尚未研究。2016 年的活化率相比 2013 年呈上升趋势, 在 0.2%、0.4% 和 0.6% SS 下分别上升了 91%、29% 和 13%, 表明两年之间颗粒物的粒径分布或者化学成分存在差异性。

2.2 两年采暖期间新粒子生成和增长的特征值统计分析

基于 Dal Maso 和 Kulmala 等^[23-24] 对新粒子生成事件的判断标准, 作者在 2013 和 2016 年观测采暖期间, 分别观测到 11 和 12 次 NPF 事件, 其发生频率分别为 37% 和 35%。在 SO_2 大幅减排的背景下, 新粒子生成频率并无显著减少, 说明现有的 SO_2 浓度仍处于较高水平, 可以促进新粒子生成事件的频繁发生。以往研究表明, 在中低过饱和度 ($<0.4\%$) 下, 小于 50 nm 的颗粒物几乎不能够活化为云凝结核, 而在过饱和度较高 ($\geq 0.4\%$) 的情况下, 大于 50 nm 的颗粒物有可能活化成云凝结核, 且颗粒物粒径与其活化为云凝结核的能力之间存在正相关^[22, 25]。本文根据新粒子是否能够对 N_{CCN} 产生贡献, 将 NPF 事件划分为三类: 第一类是能够对 N_{CCN} 产生贡献的 NPF 事件, 即新粒子生成后粒径可以增长至 50 nm 以上; 第二类是不能对 N_{CCN} 产生

贡献的 NPF 事件,即新粒子生成后粒径不能增长至 50 nm;第三类是由于大气中不同气团相互混合,导致某些 NPF 事件无法判断其能否对 N_{CCN} 产生贡献。本文主要探讨两年观测采暖期间的第一类 NPF 事件,也就是具有潜在气候效应的 NPF 事件。

2013 和 2016 年观测采暖期间,23 次 NPF 事件的特征值如表 3 所示。2016 年新粒子生成速率在 2016 年为 $(4.0\pm2.0)\text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$,约为 2013 年 (2.2 ± 0.8)

$\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 1.8 倍,NMINP 在 2016 年约为 2013 年的 1.7 倍。在 2016 年,较高的 FR 和 NMINP 可能由于 CS 降低导致的。而与 2013 年相比,2016 年采暖期 CS 的降低主要是由于减排措施的加强导致大气气溶胶数浓度的降低引起的。新粒子增长速率在两年基本一致,但 $D_{pg\text{ max}}$ 和 SP 在 2013 年均大于 2016 年,说明新粒子在污染大气中(2013 年)更容易增长到云凝结核的粒径范围,这与 Zhu 等^[26]的研究一致。

表 1 两年观测采暖期间 N_{CN} 、 N_{CCN} 、活化率、污染气体以及气象参数

Table 1 Number concentrations of atmospheric particles and CCN, AR, mixing ratios of gases and meteorological conditions during two observation heating periods

	2013 年观测采暖期 (变化范围,平均值±标准差) The observation heating period in 2013 (Range, mean ± standard deviation)	2016 年观测采暖期 (变化范围,平均值±标准差) The observation heating period in 2016 (Range, mean ± standard deviation)
$N_{CN}(\times 10^4)$	0.72~10, 3.3±1.4	0.30~6.9, 1.7±0.8
$N_{CCN}(\times 10^3)$, SS=0.2%	0.36~7.0, 3.1±1.3	0.42~9.3, 3.3±1.4
$N_{CCN}(\times 10^3)$, SS=0.4%	0.88~16, 6.4±2.3	0.68~15, 4.8±2.0
$N_{CCN}(\times 10^3)$, SS=0.6%	1.30~19, 8.5±2.9	0.90~16, 5.4±2.1
AR, SS=0.2%	0.01~0.32, 0.11±0.06	0.02~0.63, 0.21±0.11
AR, SS=0.4%	0.02~0.60, 0.24±0.11	0.03~0.78, 0.31±0.13
AR, SS=0.6%	0.03~0.77, 0.31±0.14	0.04~0.83, 0.35±0.14

表 2 两年观测采暖期间新粒子生成事件的发生频率、发生类型及天气状况

Table 2 Frequency,classification and weather conditions of new particle events during two observation heating periods in Qingdao

观测时间 Observation periods	NPF 发生次数 Number of NPF event	NPF 发生频率 Frequency of NPF event/%	第一类发生次数 Number of Class-I NPF event	晴天 Sunny day	AQI≤100
2013-11-06~12-05	11	37	4	21	19
2017-01-09~23 2017-02~24	12	35	4	22	26

表 3 两年观测采暖期间新粒子生成事件的特征值

Table 3 Characteristics of the NPF events in the atmospheres during two observation heating periods

日期 Date	分类 Classification	生成速率 FR/ $\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	增长速率 GR/ $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$	凝结汇 CS / $10^{-2}\cdot\text{s}^{-1\text{a}}$	最大净增长量 NMINP / $\times 10^4\text{ cm}^{-3}$	最大几何 中值粒径 $D_{pg\text{ max}}/\text{nm}$	新粒子的 存活率 SP/% ^c
2013-11-07 ^[19]	第三类	0.9	6.0	1.7 ± 0.2	0.7	46	—
2013-11-10	第一类	3.4	6.5	1.4 ± 0.2	1.9	79	53
2013-11-11 ^[19]	第一类	1.8	5.4/6.0 ^b	1.2 ± 0.3	1.2	37/72	112
2013-11-13 ^[19]	第三类	2.0	2.3/6.9 ^b	2.6 ± 0.6	1.0	30/100	—
2013-11-15	第三类	1.2	5.0	3.2 ± 0.1	0.4	39	—
2013-11-17 ^[19]	第三类	2.6	2.0	4.2 ± 0.8	0.5	38	—
2013-11-18 ^[19]	第三类	2.2	2.0/3.9 ^b	3.0 ± 0.3	1.3	30/70	—
2013-11-19 ^[19]	第三类	2.3	3.0	5.3 ± 0.2	1.1	40	—

续表 3

日期 Date	分类 Classification	生成速率 $\text{FR}/\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	增长速率 $\text{GR}/\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$	凝结汇 CS $/10^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{a}$	最大净增长量 NMIMP $/\times 10^4 \text{cm}^{-3}$	最大几何 中值粒径 $D_{\text{pgmax}}/\text{nm}$	新粒子的 存活率 $\text{SP}/\% \text{c}$
2013-11-20 ^[19]	第三类	1.3	3.5	3.4 ± 0.1	0.3	28	—
2013-11-25	第一类	3.1	3.1	—	0.5	74	111
2013-11-27	第一类	3.4	$7.9/4.5^{\text{b}}$	0.9 ± 0.1	0.9	42/64	105
平均 Average ₍₂₀₁₃₎		2.2 ± 0.8	4.5 ± 1.8	2.7 ± 1.3	0.9 ± 0.5	53 ± 21	95 ± 25
2017-01-13	第二类	6.9	7.7	2.2 ± 0.2	1.4	20	0
2017-01-14	第二类	2.2	$4.6/14^{\text{b}}$	4.5 ± 1.3	1.1	19/27	0
2017-01-15	第三类	3.3	7.3	1.3 ± 0.3	1.1	19	0
2017-02-06	第一类	2.6	2.1	2.6 ± 0.2	1.8	67	22
2017-02-10	第一类	4.7	2.8	1.0 ± 0.2	1.0	32	24
2017-02-11	第二类	3.8	1.1	5.1 ± 0.4	1.0	15	0
2017-02-12	第二类	1.3	1.6	2.2 ± 0.2	0.3	16	0
2017-02-14	第二类	2.8	1.0	3.1 ± 0.8	0.8	20	0
2017-02-17	第一类	4.5	6.0	0.4 ± 0.1	2.2	48	38
2017-02-20	第一类	5.2	2.0	0.4 ± 0.1	3.6	47	24
2017-02-23	第三类	8.7	14	1.1 ± 0.1	2.6	35	—
2017-02-24	第二类	2.4	1.0	3.5 ± 0.4	1.0	16	0
平均 Average ₍₂₀₁₆₎		4.0 ± 2.0	5.0 ± 4.4	2.3 ± 1.5	1.5 ± 0.9	29 ± 15	27 ± 6.4

注: a 凝结汇的计算时间段为早于新粒子生成事件 1 h; b 代表新粒子的第一阶段增长速率和第二阶段增长速率; c 只计算第一类和第二类 NPF 事件, SP 的平均值为第一类 NPF 事件; — 无法计算。

Note: a Condensation sink was averaged 1 h prior to the nucleation event; b Refers to the first-stage growth and the second-stage growth rates; c just calculate the Class-I and Class-II NPF events, while the mean value of SP only calculated Class-I; — The rate cannot be estimated due to the interference from inhomogeneous air mass or mixing processes.

2.3 两年观测采暖期间新粒子活化为 CCN 能力的个案分析

在两年采暖期间,我们只观测到 8 次有可能会对 N_{CCN} 产生实际贡献的 NPF 事件, 占有 NPF 事件的 35%。本小节从 2013 和 2016 年的第一类 NPF 事件各挑选出一例, 以对比在不同过饱和度下第一类 NPF 事件对 CCN 数浓度和活化率的贡献。

在 2013 年 11 月 10 日, 新粒子生成事件开始于 10:00。在新粒子生成初期, 风向由南风转变为西南风, 风速由 $1.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 增长至 $2.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, SO_2 浓度约为 $31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ 浓度从 $62 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 上升至 $69 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 说明大气的氧化能力增强。 $N_{<30 \text{ nm}}$ 在 3 h 内从 $2.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, 之后降低到 $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (见图 1(b))。计算的生成速率为 $3.4 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 新粒子数浓度净增长量为 $1.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 。从 11:00 到 17:00, D_{pg} 从 16 nm 增长到 64 nm, 之后缓慢增长到 80 nm 左右。计算的增长速率为 $6.5 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。新粒子可以增长到云凝结核粒径范围的存活率为 53%, 意味着新粒子生成后增长到云凝结核的概率较大。在新粒子增长阶段, 主导风向为西北风, 风速为

$2.0 \sim 3.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, SO_2 浓度由 $29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增长至 $47 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在新粒子信号消失时, 风向由西北风转变为西南风, 风速和 SO_2 浓度没有显著变化。因此, 新粒子的消失可能由风向的改变引起的。

在低过饱和度 (0.2%) 下, 在 15:14 之前, N_{CCN} 缓慢增长到 $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。此时新粒子中值粒径 D_{pg} 从 16 nm 长到 40 nm, 不足以对 N_{CCN} 产生贡献。 N_{CCN} 的增长是由于大于 50 nm 的背景颗粒物数浓度增加引起的 (见图 1(b))。从 15:42 到 16:38, 在 0.2% SS 下, N_{CCN} 从 $2.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, 此时 D_{pg} 从 49 nm 增加到 62 nm, 新粒子的粒径增长使 N_{CCN} 数浓度增加了约 86% (见图 1(c))。在中高过饱和度 (0.4% SS, 0.6% SS) 下, 新粒子对 N_{CCN} 的贡献更加明显。 N_{CCN} 在 14:23 之前的缓慢增长, 同样也是由于背景颗粒物的数浓度增加引起的。从 14:51 到 16:43, N_{CCN} (0.4% SS) 从 $4.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $9.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。从 14:56 到 16:48, N_{CCN} (0.6% SS) 从 $6.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 。在 0.4% SS 和 0.6% SS 下, 新粒子的粒径增长使 N_{CCN} 数浓度分别增加了约 1.3 和 1.2 倍。由图 1(d) 可以发现, 在 N_{CCN} 缓慢增长

期间,AR 在三个过饱和度均基本不变。随着新粒子粒径的增长,新粒子更容易被活化为 CCN,活化率也随之

增大。在 0.2%SS 时,AR 最高值为 0.17,在 0.4%SS 和 0.6%SS 下最高值为 0.36 和 0.48。

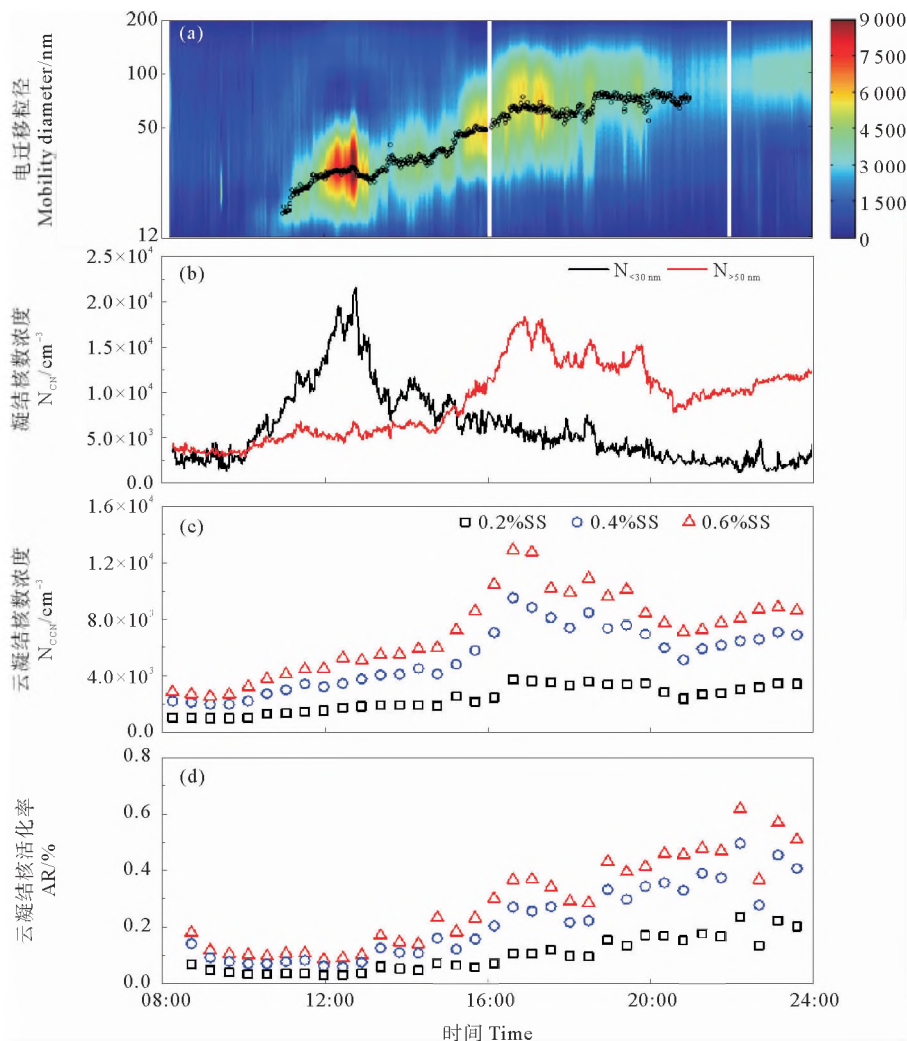


图1 2013年11月10日观测到的NPF事件中颗粒物粒径分布(a)、核模态颗粒物数浓度 $N_{<30\text{ nm}}$ 和大于50 nm 颗粒物数浓度 $N_{>50\text{ nm}}$ (b)、0.2%, 0.4%和0.6% SS下的 N_{CCN} 和AR(c,d)

Fig.1 Particle size distribution (a), the $N_{<30\text{ nm}}$ and $N_{>50\text{ nm}}$ (b), the bulk N_{CCN} and AR at SS of 0.2%, 0.4% and 0.6% (c,d), for NPF event observed on 10 November, 2013

在2017年2月17日,NPF事件开始于9:46(见图2(a))。在新粒子的发生初期,主导风向为东北风,风速由 $6.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 降低至 $4.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, SO_2 和 NO_2+O_3 浓度基本不变,分别约为 12 和 $86\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。 $N_{<30\text{ nm}}$ 在1.5 h内从 $5.4\times 10^3\text{ cm}^{-3}$ 增长到 $2.7\times 10^4\text{ cm}^{-3}$,之后降低到 $5.9\times 10^3\text{ cm}^{-3}$ (见图2(b))。从9:46到14:00, D_{pg} 从10 nm增长到35 nm。之后 D_{pg} 缓慢增长至48 nm。在新粒子的增长阶段风向大致相同,均为东南风,污染气体浓度变化不大, SO_2 浓度由 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增长至 $13\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NO_2+O_3 浓度由 $91\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增长至 $99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,风速由 $5.4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 降低至 $2.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。17:00后,风向由东南风转变为西南风,但因新粒子模态受污染烟羽的影响,故不作讨论。在

17:00之前,新粒子增长为云凝结核的存活率为38%,低于2013年11月10日。本文的观测结果显示,较低的 SO_2 浓度可能是新粒子存活率较低的原因之一。此外,大气中有机气体的种类和浓度等都可能影响新粒子增长速率和存活率,值得进一步研究。

在0.2%SS下, N_{CCN} 在11:29~13:21缓慢增长,从 $0.6\times 10^3\text{ cm}^{-3}$ 增长到 $1.2\times 10^3\text{ cm}^{-3}$ (见图2(c))。此时 D_{pg} 从14 nm增长到28 nm,新粒子粒径不足以对 N_{CCN} 产生贡献。因此, N_{CCN} 的增长是由于大于50 nm的背景颗粒物数浓度增加引起的(见图2(b))。从15:13到16:37, N_{CCN} 发生了快速增长,从 $1.3\times 10^3\text{ cm}^{-3}$ 增加到 $1.9\times 10^3\text{ cm}^{-3}$ 。此时 D_{pg} 从38 nm增加到47 nm,新粒子的粒径增长使 N_{CCN} 数浓度增加了约

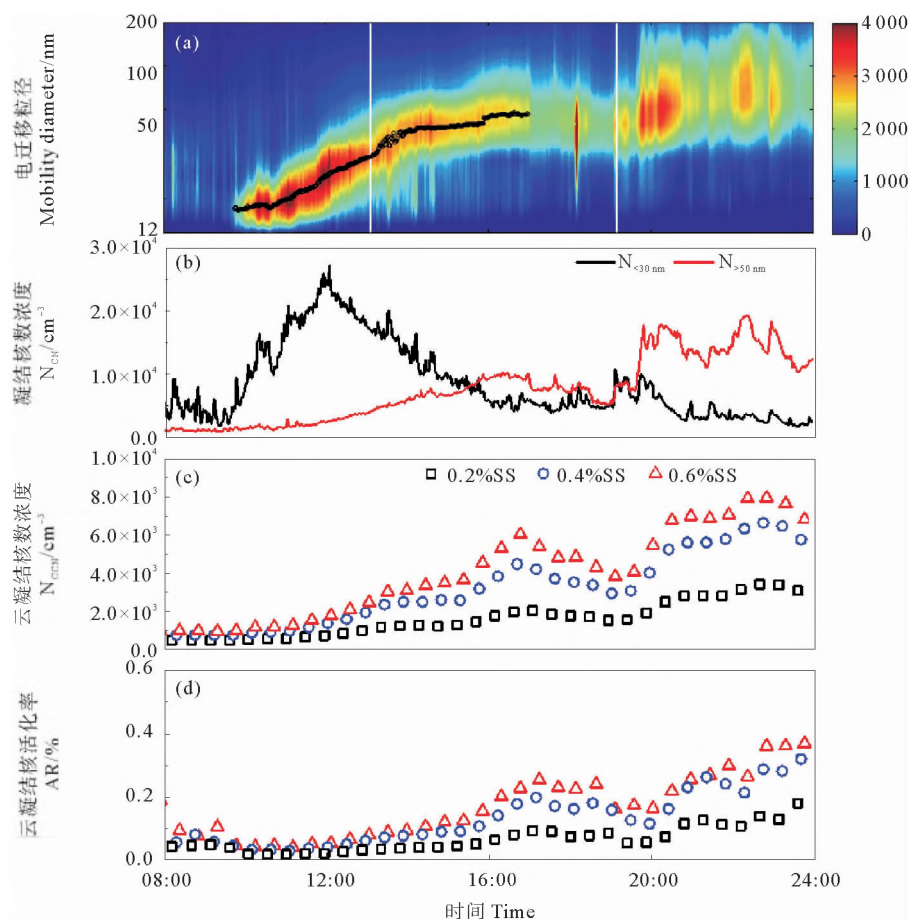


图2 2017年2月17日观测到的NPF事件中颗粒物粒径分布(a)、核模态颗粒物数浓度 $N_{<30\text{ nm}}$ 和大于50 nm 颗粒物数浓度 $N_{>50\text{ nm}}$ (b)、0.2%, 0.4%和0.6%SS下的 N_{CCN} 和AR(c,d)

Fig.2 Particle size distribution (a), the $N_{<30\text{ nm}}$ and $N_{>50\text{ nm}}$ (b), the bulk N_{CCN} and AR at SS of 0.2%, 0.4% and 0.6% (c,d), for NPF event observed on 17 February, 2017

46%。从15:18到16:42, N_{CCN} (0.4%SS)从 $2.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $4.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。从15:23到16:47, N_{CCN} (0.6%SS)从 $3.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $6.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。在过饱和度为0.4%和0.6%时,新粒子的粒径增长使 N_{CCN} 数浓度增加了70%。根据图2(d),在 N_{CCN} 缓慢增长的阶段,AR在三个过饱和度下几乎不变。随着新粒子粒径的不断增长,活化率也在逐渐在增大。在0.2%SS、0.4%SS和0.6%SS下,AR最高值分别为0.08、0.18和0.23。综合两个不同年份的个例可以看出,在三个不同过饱和度下,新粒子对 N_{CCN} 的贡献和新粒子增长为云凝结核后的活化效率在2017年2月17日均要小于与2013年11月10日。

3 结论

本文探究2013和2016年青岛地区采暖期间新粒子生成事件的特征及活化为CCN能力的变化特征,初步结论如下:

(1)2016年观测采暖期间的 N_{CN} 比2013年下降了48%,这可能与污染物减排措施的加强相关。在0.2%SS时,2016年的 N_{CCN} 比2013年增加了6%;而0.4%

和0.6%SS下,2016年的 N_{CCN} 比2013年分别下降了25%和36%。2016年相比2013年,在 $N_{>100\text{ nm}}$ 下降的条件下,低饱和度 N_{CCN} 反而增加,这表明,大于100 nm颗粒物的活化能力增强,抵消颗粒物数浓度减少对云凝结核数浓度的影响。

(2)2013和2016年采暖期间,新粒子生成事件的发生频率相近,分别为37%和35%。2016年的FR和NMINP高于2013年,可能由于2016年CS的降低导致的。新粒子增长速率在两年基本一致,但 $D_{\text{pg max}}$ 和SP在2013年均大于2016年,说明新粒子在2013年更容易增长到云凝结核的粒径范围。

(3)2013年11月10日的新粒子生成事件中,在0.2%SS、0.4%SS和0.6%SS下,新粒子的粒径增长使 N_{CCN} 数浓度分别增加了约0.9倍、1.3倍和1.2倍,2017年2月17日的新粒子生成事件中,在0.2%SS、0.4%SS和0.6%SS下,新粒子的粒径增长使 N_{CCN} 数浓度分别增加了约0.5倍、0.7倍和0.7倍。在2016年观测采暖期,新粒子对 N_{CCN} 数浓度贡献的降低,其原因可能是SP的降低导致的。此外,在三个不同过饱和度下,新粒子增长为云凝结核后的活化效率在2017年2月17日

均要小于2013年11月10日。研究表明,减排措施的加强会降低新粒子增长为CCN的概率及其活化能力。

参考文献:

- [1] Archer-Nicholls S, Carter E, Kumar R, et al. The regional impacts of cooking and heating emissions on ambient air quality and disease burden in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9416-9423.
- [2] Charlson R J, Schwartz S E. Climate forcing by anthropogenic aerosols[J]. *Science*, 1992, 255(5043): 423.
- [3] 綦佳佳, 姚小红. 2017年青岛冬季一次云凝结核观测的研究分析[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2018, 48(8): 10-19.
Qi jia-jia, Yao xiao-hong. Observational analysis of cloud condensation nuclei over Qingdao in winter[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2018, 48(8): 10-19.
- [4] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, et al. Climate Change 2013: The Physical Science Basis[R]. Contribution of Working Group I to the fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [s.l.]: IPCC, 2013.
- [5] Twomey S. Pollution and the planetary albedo[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1974, 8(12): 1251-1256.
- [6] Albrecht B A. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness[J]. *Science*, 1989, 245(4923): 1227-1231.
- [7] Holmes N S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 2183-2201.
- [8] Kulmala M, Kerminen V. On the formation and growth of atmospheric nanoparticles[J]. *Atmospheric Research*, 2008, 90(2): 132-150.
- [9] Zhang Q, Stanier C O, Canagaratna M R, et al. Insights into the chemistry of new particle formation and growth events in pittsburgh based on aerosol mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(18): 4797-4809.
- [10] Zhang R, Khalizov A, Wang L, et al. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(3): 1957-2011.
- [11] Yu F, Luo G. Simulation of particle size distribution with a global aerosol model: Contribution of nucleation to aerosol and CCN number concentrations[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(20): 7691-7710.
- [12] Kerminen V M, Lihavainen H, Komppula M, et al. Direct observational evidence linking atmospheric aerosol formation and cloud droplet activation[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(14): L14803.
- [13] Pierce J R, Leaitch W R, Liggio J, et al. Nucleation and condensational growth to CCN sizes during a sustained pristine biogenic SOA event in a forested mountain valley[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(7): 3147-3163.
- [14] Asmi E, Kivekas N, Kerminen V M, et al. Secondary new particle formation in Northern Finland Pallas site between the years 2000 and 2010[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(24): 12959-12972.
- [15] Spracklen D V, Carslaw K S, Kulmala M, et al. Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(6): 33-38.
- [16] 青岛市环保局. 青岛市环境状况公报[R]. 青岛: 青岛市环境保护局, 2005. <http://www.qepb.gov.cn/m2/Second.aspx?m=36>
Qingdao Environmental Protection Bureau Communiqué of Qingdao Environment [R]. Qingdao: Qingdao Environmental Protection Bureau, 2005. <http://www.qepb.gov.cn/m2/Second.aspx?m=36>
- [17] Zimmerman N, Jeong C H, Wang J M, et al. A source-independent empirical correction procedure for the fast mobility and engine exhaust particle sizers [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 100: 178-184.
- [18] Kulmala M, Petäjä T, Nieminen T, et al. Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles[J]. *Nature Protocols*, 2012, 7(9): 1651-1667.
- [19] Zhu Y J, Li K, Shen Y J, et al. New particle formation in the marine atmosphere during seven cruise campaigns [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19: 89-113.
- [20] Kulmala M, Petaja T, Monkkonen P, et al. On the growth of nucleation mode particles: Source rates of condensable vapor in polluted and clean environments[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(2): 409-416.
- [21] Rose D, Gunthe S S, Mikhailov E, et al. Calibration and measurement uncertainties of a continuous-flow cloud condensation nuclei counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 8(5): 1153-1179.
- [22] 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.
- [23] Dal Maso, Kulmala M, Riipinen I, et al. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland[J]. *Boreal Environment Research*, 2005, 10(5): 323-336.
- [24] Kulmala M, Petäjä T, Nieminen T, et al. Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles[J]. *Nature Protocols*, 2012, 7(9): 1651-1667.
- [25] Dusek U, Frank G P, Hildebrandt L, et al. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles[J]. *Science*, 2006, 312: 1375-1378.
- [26] Zhu Y J, Sabaliauskas K, Liu X H, et al. Comparative analysis of new particle formation events in less and severely polluted urban atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 98: 655-664.

A Comparative Study on the Generation and Activation of New Particles in Qingdao Area During the Heating Period in 2013 and 2016

WANG Xin¹, YAO Xiao-Hong^{1,2}

(1. The Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. The Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology(Qingdao), Qingdao 266071, China)

Abstract: The atmospheric aerosol particles number concentration (N_{CN}), particle number size distributions and the concentrations of cloud condensation nuclei (N_{CCN}) were observed in the suburb of Qingdao during the heating period in 2013 and 2016, respectively. The N_{CN} measured during 2016 decreased by 48% compared with that in 2013, which may be related to the strengthening of pollutant emission reduction measures. The averaged N_{CCN} in 2016 was 25% smaller than that of 2013 at supersaturation (SS) of 0.4% while the averaged N_{CCN} during 2016 decreased 36% at SS of 0.6%. However, the averaged N_{CCN} in 2016 increased 6% at SS of 0.2%. The averaged N_{CCN} increased at lower SS with decreasing of the number concentrations of >100 nm particles ($N_{>100 \text{ nm}}$), implying that the activation ability of large than 100 nm particles is enhanced and then offsets the influence of the decrease of $N_{>100 \text{ nm}}$ on the concentrations of CCN. The activation rates (AR) in 2016 were 91%, 29% and 13% larger than that of 2013 at SS of 0.2%, 0.4% and 0.6%, respectively. In order to explore the influence of new particle formation (NPF) events on the N_{CCN} , a comparative analysis of NPF events during the two-year observation periods was conducted. The study found that the averaged formation rate (FR) of new particles in 2016 ($(4.0 \pm 2.0) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) was larger than that in 2013 ($(2.2 \pm 0.8) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) and the averaged condensation sink (CS) in 2016 was smaller than that in 2013. Therefore, the lower CS may be the cause of the increased FR in 2016. The $D_{\text{pg max}}$, survival probability (SP), the contribution of NPF events to the N_{CCN} and the AR of newly particles in 2016 were lower than that of 2013, which indicated that the strengthening of emission reduction measures reduced the contribution of NPF events to CCN.

Key words: condensation nuclei (CN); cloud condensation nuclei (CCN); activity ratio (AR); new particle formation (NPF); heating period

责任编辑 庞 旻