



气溶胶吸湿特性研究现状

王 轩, 陈建华, 王 玮

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:综述近 30 年来国内外对气溶胶吸湿性研究的实验方法和研究结果,并分析影响气溶胶吸湿性的各种内在和外在因素,介绍加湿串联差分迁移分析仪(H-TDMA)在过去的 25 年研究中被广泛用来进行细粒子在不同相对湿度下的吸湿特性试验。通过试验发现:不同成分气溶胶吸湿生长情况不同;无机水溶性气溶胶一般具有较强的吸湿性,而有机组分对气溶胶吸湿性的影响有较大差异。在大气环境测量中,发现来自生物质燃烧的气溶胶在相对湿度大于 80% 时出现单峰及双峰,在城市区域观察到多峰现象,这说明由于混合状态不同以及组分不同将导致气溶胶吸湿长大行为的变化。

关键词:吸湿性;气溶胶;相对湿度

中图分类号:X513 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2010)01-00101-07

Review of Study in Hygroscopic Properties of Aerosol Particles

Wang Xuan, Chen Jianhua, Wang Wei

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences,
Beijing 100012, China)

Abstract: The experimental method and the results of hygroscopic properties of aerosol particles which have been studied at home and abroad in past 30 years were summarized and the internal and external factors affecting the hygroscopic properties of aerosol particles were analyzed. The humidification tandem differential mobility analyzer (H-TDMA) was widely used for testing the fine particles in different relative humidity of the moisture absorption characteristics of experiments in the past 25 years' researches. It was found that the different components of aerosol hygroscopic growth were different. Water-soluble inorganic aerosol generally had a strong moisture absorption, while the organic components of the aerosol's effect was quite different. In the ambient measurement, it was found that the aerosols from biomass burning showed a single peak and two peaks in countryside and multi-peak phenomenon in urban at more than 80% rela-

tive humidity, which illustrated the different mixing states as well as the different components will lead to hygroscopic behavior of aerosol grew up changes.

Key words: hygroscopicity; aerosol; relative humidity

1 气溶胶吸湿特性

气溶胶污染及其所引起的一系列环境问题已经成为当前国内外众多科学家关注和研究的焦点,最明显的特征是它的环境效应和健康效应。气溶胶能够散射或者吸收太阳光,改变局地或者区域的辐射强迫,从而改变当地的各种环境条件,比如温度、植物生长率等;同时它又是大气中许多化学反应的反应床,而许多气态污染物的最终归宿也是富集到气溶胶上。此外,当气溶胶通过呼吸道进入人体时,部分粒子可以附着在呼吸道以及肺部等地方,直接对人体健康产生危害。

吸湿性是气溶胶的主要性质之一。它是指气溶胶在周围环境相对湿度增加时的吸水能力^[1]。评价气溶胶吸湿能力采用生长因子(G_f)来表示,其定义为气溶胶吸湿前后粒径变化率^[2],公式为 $G_f = d/d_0$ (d 为吸湿后的粒径; d_0 为吸湿前的粒径)。潮解点(纯盐或者混合态的盐从晶体变成溶液的时候的相对湿度)和风化点(纯盐或者是混合态的盐从溶液相变成晶体时候的相对湿度)被用来描述气溶胶随湿度变化的特点。此外气溶胶按混合状态分为内混合(某一粒径大小所有气溶胶化学组成和性质相同)和外混合(多粒径成分性质不同气溶胶),不同混合状态对吸湿后气溶胶分布分析有着重要影响。

气溶胶吸湿特性的重要作用表现在通过影响颗粒物的理化特性产生的环境效应及健康效应上。第一,在高相对湿度时,吸湿性气溶胶如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 由细小晶体因吸湿而潮解成较大水滴,其粒径的增大将导致它的散射系数增大^[3]。若气溶胶表面附着有水珠,由于光线被水滴折射,将加强气溶胶散射效应^[4]。这些现象将使到达地表的热通量降低,影响大气温度以及大气能见度。第二,气溶胶吸湿性是造成气溶胶大气辐射强迫不准确的主要因素^[5],而对气溶胶辐射强迫的

收稿日期:2009-11-06。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:40775075;环保公益性行业科研专项,编号:20080952;中央级公益性科研院所基本科研业务专项,编号:2009KYYW16。

第一作者简介:王轩(1984-),男,硕士研究生,研究方向为大气化学。

电话:15910626458, E-mail: qdeduenwang001@126.com。

通信作者:陈建华(1970-),女,博士,副研究员,研究方向为环境科学。

电话:13611369292, E-mail: chenjh@craes.org.cn。

准确评估对了解全球气候变化又有着重要的意义。第三,气溶胶吸湿特性会对酸沉降造成影响,在高湿度的情况下,由于吸湿导致的粒径长大将提高气溶胶的沉降速度,从而影响气溶胶在大气中的停留时间,Zhuang 等人研究^[6]指出大气中的 SO_2 、 NO_x 与其反应产物的重要去除机制是通过生成的粗粒径气溶胶硝酸盐和硫酸盐来实现,当硝酸盐和硫酸盐聚集在粗粒径气溶胶中时,由于吸湿增长导致气溶胶粒径变大然后通过干沉降或者湿沉降从大气中快速去除。第四,气溶胶在人体呼吸道的沉积也受吸湿性的影响,由于人体呼吸道和肺部相对湿度接近饱和,当气溶胶进入呼吸道后吸湿潮解而长大,其粒径的增大会改变气溶胶在人体呼吸系统沉积行为,尤其是次微米以下的气溶胶,常由于吸湿作用导致粒径变大而改变其在肺部的沉积位置,所以在评估气溶胶对人体健康的危害效应时,气溶胶吸湿性是关键因素。由于以上原因使得研究气溶胶的吸湿特性具有重要的环境和健康意义。

2 气溶胶吸湿性监测方法

早在 20 世纪初期就有对相对湿度变化造成能见度改变的相关研究^[7-8]。通过研究得知:气溶胶吸湿性增长可以改变大气能见度。从那时起,人们就开始通过不同方式来研究气溶胶吸湿性增长现象。通过对粒径分布、组成成分、潮解点等实验测量来深入探索气溶胶吸湿特性。方法上通过测量单颗粒的吸湿性生长,以及整个气溶胶的数浓度来观测吸湿性影响。

气溶胶吸湿性监测常用方法有前后差分迁移分析仪法(tandem different mobility analyzer,TDMA)、电力平衡法(electrodynamic balance,EDB)、浊度计测量法、颗粒物显微镜-傅立叶红外光谱系统法(aerosol microscope-FTIR),此外还有气象色谱热导检测器法 gas chromatography-thermal conductivity detection (GC-TCD)等。

2.1 前后差分迁移分析仪法

前后差分迁移分析仪(TDMA)法是当今被较多采用的一种对气溶胶吸湿性进行测量的方法,该法通过采集分析加湿前后气溶胶的粒径变化情况来判断气溶胶粒径与相对湿度的关系。其测量系统主要是由两台差分分析仪串接并配合一组加湿器构成^[9-10]。1978 年 Liu 等^[2]依据气溶胶粒径变化同相对湿度之间的关系开发出了加湿前后差分迁移分析仪(H-TDMA),通过检测气溶胶吸湿前后粒径变化率即生长因子(growth factor, G_f)来衡量吸湿性能。由于以 HTDMA 系统测量气溶胶吸湿性增长现象具有准确和及时的特性,因此被广泛应用于气溶胶吸湿性的相关研究中^[11-14]。

TDMA 具有很好的延展性,可以搭配不同的仪器以达到不同的效果。Lee 等人^[10]将 TDMA 与散光仪两系统串联,求单一物种气溶胶在不同粒径范围下其潮解点的相对湿度。Stephan Leinert 等人^[15]采用 H-DMA-APS 系统,在传统的 TDMA 的基础上加上两部 APS(空气动力学粒径谱仪)对干湿状态下的气溶胶粒径分布进行测量,从而可以用来评估混合态气溶胶粒子各部分吸湿性的强弱。如果出现高浓度大颗粒物,双电荷气溶胶也可以被用来测量吸湿增长,因此将提高粒径测量范围。此系统直接测量了空气动力学生长因子,这使人们对气溶胶物在人体肺部沉降的粒径范围有了进一步认识。Pitchford 等^[11]在其装配的 HTDMA 系统中增加了气溶胶采集仪器,研究气溶胶化学组成与吸湿性之间的关系,然而这种方法却不能确定控制气溶胶吸湿性生长的各种化学组分的相对作用。为了确定气溶胶物的形态和成分对吸湿性的影响,McMurry 在其 HTDMA 系统中添加了单颗粒电子显微镜,研究气溶胶的形态与吸湿性之间的关系,但结构复杂,不能实时在线分析^[12]。随着单颗粒质谱仪的发展,G. Buzorius 等^[13]人搭建了单颗粒激光消融时间飞行质谱系统(HTDMA-SPLATF-MS),实现了气溶胶吸湿性与单颗粒化学成分的联合在线分析。此外为了避免气溶胶上半挥发组分的挥发,E. Weingartner 等人^[14]发展了低温 HTDMA(low temperature H-TDMA),其相对湿度控制在 10%~90%之间,温度精度达到 0.1 °C,相对湿度变化小于 1.6%。Philippin 等人^[16]则开发了 VTDMA,来研究挥发性组分对颗粒物生成的作用,其他学者^[17]也采用 VTDMA 对挥发性和半挥发性组分对吸湿性影响进行测定,Ari P. Leskinen 等人^[18]通过 VTDMA 结合烟雾箱,对机动车排放颗粒在不同温度及老化时间下的吸湿特性进行分析。

由于环境温度的变化对气溶胶潮解点以及风化点有所影响,为了能更精确的测量气溶胶吸湿变化情况需要控制环境以及仪器周围的温度,同时气溶胶周围的相对湿度需要与载气的相对湿度达到一致。温度对相对湿度的影响被认为是极其重要的,为此学者们研发出了不同装置使 TDMA 内达到最小热量倾斜度。McMurry 等^[19]通过实验室装上调来调节温度,有研究者^[14,20-21]通过水浴来控制实验仪器温度恒定,Prenni 等^[22]采用温控柜控制,此外还有采用被动绝缘区域来控温^[23]。对于相对湿度控制装置,有学者^[19,24]通过混合潮湿和干空气来加湿,Virkkula 等^[23]采用套气控制温度的水浴进行加湿,或者两种方法同时采用^[25]。G. R. Johnson 等^[26]在原有基础上对 TDMA 进行改造,使其变得简单轻巧同时测量精确度得到了提高。此外我国学者陈建民等^[27]利用自行搭建的 HTDMA 对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和

NaNO₃ 等物质进行了吸湿测量,其结果显示了同国外研究所得结果良好的一致性。

2.2 电力平衡法

电力平衡法(electrodynamic balance,EDB)^[28-30]是通过测量悬浮单颗粒在电力平衡时的相对湿度来实现。EDB法针对的是单颗粒。通过这项技术可以测量过饱和盐类液滴。Tang等^[31]应用EDB法对不同湿度下气溶胶吸湿性进行测量。测量方法是先将单颗粒气溶胶充电,使其带有饱和电荷,随即导入气溶胶分析室,利用分析室外部电场的改变,使得气溶胶在电场中所受到的作用力与气溶胶本身所受重力达到平衡,因而可悬浮于分析室中心,此时以He-Ne镭射光照射在气溶胶上,利用气溶胶的散射特性以及Mie散射理论计算气溶胶的粒径大小,利用影像处理器将气溶胶的形貌展现于电脑屏幕上。测量干气溶胶在达到平衡时候外部电场的强度,经由理论计算可求得干气溶胶的质量。之后增加环境相对湿度,当气溶胶由于吸湿作用而导致重量增加的时候,由于重力作用增加,使其与电场作用力失去平衡而开始移动,此时调整外部电场的强度,当气溶胶重新回到分析室中心时,记录电场强度,计算出吸湿后气溶胶的总质量,将其减去干气溶胶的质量即为气溶胶的含水量。其中单颗粒气溶胶的物种浓度是使用拉曼光谱的方法加以分析。A. A. Zardini等^[32]最近已将EDB和HTDMA一同使用对无机和有机组分进行测量。但是这种方法对于环境大气中气溶胶的吸湿组分测量不是很适用。

2.3 浊度计测量法

浊度计法通过测量由于相对湿度的变化导致气溶胶光学性质的变化来对气溶胶吸湿性进行测量^[33-34],它是基于测量气溶胶由于吸湿变化导致的光散射变化来区分吸湿行为。最初主要包括连接有浊度计的加湿单元。这样就可以测量特定相对湿度下的气溶胶光散射强度^[35]。修改过的方法采用两个浊度计,一个测量干气溶胶光散射,另一个测量加湿后气溶胶光散射^[36]。由于采用了撞击器,所以限制了进入加湿单元的气溶胶粒径在1~10 μm。但由于该方法将气溶胶当成一个整体,因此不能分辨多种不同吸湿性模态,比如可能出现的外混状态。国内学者颜鹏等^[37-38]采用浊度计法对北京大气颗粒吸湿散射性进行了研究,得到了比较好的测量结果,发现不同气象因素以及排放源变化对气溶胶吸湿特性造成的影响。

2.4 颗粒物显微镜-傅里叶红外光谱系统测量法

本方法应用FTIR直接观察在不同相对湿度下气溶胶组成与相变化,并辨别出气溶胶在不同相对湿度下的红外线光谱差异^[39]。Cziczo等^[40]以FTIR定量测量(NH₄)₂SO₄、NaCl以及人工海盐气溶胶在潮解

与挥发情况下相对湿度的改变。Han等^[41]利用FTIR探讨(NH₄)₂SO₄颗粒在降低湿度情况下与Al₂O₃、TiO₂和ZrO₂所形成的异相内混合气溶胶的含水特性。Onasch等^[42]结合气溶胶湿度以及温度控制设备同FTIR监测器探讨温度介于234~295 K下(NH₄)₂SO₄气溶胶增湿与降湿的含水特性。在其测量系统中,发生气溶胶经过加湿,通入测量管中分析FTIR光谱讯号。此外在相对湿度降低的情况下,气溶胶含水特性测量是将人工气溶胶以干氮气稀释并降低相对湿度,之后导入FTIR测量管对其进行分析。

3 气溶胶吸湿特性研究进展

3.1 实验室模拟气溶胶吸湿特性研究

对于实验室模拟气溶胶的吸湿性研究,通常采用对特定粒径段气溶胶或者已知粒径段气溶胶进行加湿的方法,通过控制相对湿度的变化,来测量粒径分布以及光散射系数等参数。技术发展之后的研究可以控制气溶胶组成,从而更好的了解气溶胶吸湿特性与其组分之间的关系。

常用的实验室模拟方法为TDMA法,在此基础上各国学者又进行了改造来达到不同的效果。H. C. Hansson等^[43]通过增加有机沉降箱使NaCl颗粒含有不同有机组分来进行湿度变化的测量并观察其吸湿特性。在此系统中,由气溶胶发生器(TSI3076)产生多分散的NaCl气溶胶,通过加入的干稀释气体使其相对湿度低于10%,并且温度维持在室温(22±1)℃,压力为101.325 kPa。之后气溶胶通过DMA1(TSI3071)被选择特定的粒径段,此实验采用NaCl颗粒物粒径为100 nm,之后单分散颗粒物持续不断的通过涂料装置,使其上面附着特定的有机物,其中为了保证有机物不因温度变化所导致挥发同时对相对湿度的影响,加入有机涂料装置以及通道都在水浴中,保证了温度对实验最小的影响。之后通过相对湿度控制器进行加湿,被DMA2(TSI3071)分离后用CNC(TSI3760)进行数据采集,从而得到附着有机物的NaCl气溶胶的吸湿性生长因子。这种方法可以对气溶胶的理化性质进行一定的控制,为深入研究气溶胶有机和无机组分对吸湿性贡献提供数据支持。Stephan Leinert等^[15]在实验室采用HDMA-APS联用技术研究了粒径为1 μm的(NH₄)₂SO₄气溶胶吸湿性生长前后粒径分布情况。为达到高精度粒径Yook Se-Jin等^[44]采用NIST标准物质SRM1936以及PSL 50 nm小球对DMA进行校准,来加强HTDMA的精度。Onasch等^[42]采用气溶胶发生器(TSI model 3076)生成气溶胶并通过管线皆为内含夹层的双层玻璃管柱,其作用为可将系统温度控制在小于0.1 K的误差范围内。之后将人工气溶胶通

入干燥管中,再以硫酸浴调理器(sulfuric acid bath)调理干湿气相对湿度,最后通入测量管中分析 FTIR 光谱讯号。S. Sjogren 等^[45]结合 TDMA、EDB、电镜分析等方法,将硫酸铵标样、纯脂肪酸以及腐殖酸等样品通过雾化器产生混合气溶胶,研究无机与有机混合相对吸湿性的影响,并采用电镜分析来观察饱和气溶胶的形态。Ari P. Leskinen 等^[18]在实验室中通过 VTDMA 结合烟雾箱,将机动车排放颗粒物引入烟雾箱中,通过在烟雾箱中反应来观察机动车排放颗粒物老化后吸湿增长的情况。

3.2 环境大气颗粒物吸湿特性研究

实验室进行的气溶胶吸湿性研究主要侧重于特定组分以及特定粒径段气溶胶的吸湿特性,而环境大气中气溶胶成分及来源复杂,粒径分布很宽而且混合状态不同,所以测量手段是在实验室测量的基础上进行了改进。

学者们通过采用不同方法,对城市、森林、沿海等地的气溶胶进行吸湿性研究。Roberto Gasparini 等^[1]采用高流量 DMA,由 DMA1 取得总浓度分布并通过相对湿度切换从 DMA2 得到加湿后浓度分布,他们在 2001 年观测美国休斯敦大气气溶胶研究中,发现在较小粒径时吸湿生长因子呈单峰分布,峰值在 1.0 附近,表明主要为非吸湿性气溶胶,而粒径大于 0.14 μm 气溶胶的吸湿生长因子显示双峰分布,表明所采集到的颗粒物属于外部混合气溶胶,不但有强吸湿性气溶胶,而且也有弱吸湿性气溶胶物。R. David 等^[46]在 1999 年采用 HTDMA 法对美国帕萨迪纳市大气中 50 nm 和 150 nm 的气溶胶吸湿性进行了连续观测,结果发现相对湿度为 89% 时两种气溶胶的 G_f 在 1.0~1.6 之间,生长因子的分布从单峰分布到多峰甚至六峰分布都有表现,其中对于 150 nm 的颗粒物,午后多峰分布最为明显,而 50 nm 的颗粒物的 G_f 的最大峰数出现在深夜和黎明前。颜鹏等^[37]采用浊度计对北京气溶胶颗粒物的光散射性质进行测量,结果表明:观测期间北京观测点气溶胶散射系数亲水增长因子 $f(U)$ 在湿度从低到高的变化过程中,主要表现出平滑、连续的增长特点。平均而言,当湿度从小于 40% 增大到约 93% 时, $f(U)$ 可达 2.10。M. Christian 等^[47]在对美国约塞米蒂国家公园大气气溶胶吸湿性进行测量时发现气溶胶吸湿性受控于 POM,所占比例在 70% 左右,主要来自生物质燃烧。通过分析粒径在 100 nm 和 200 nm 的干气溶胶,发现在相对湿度大于 40%,颗粒物随着相对湿度增长而增长,当相对湿度大于 80% 的时候,出现单峰和双峰。当气象条件改变以及气溶胶组成变化时,可观测到三峰分布,测得 200 nm 颗粒物的生长因子比 100 nm 的气溶胶生长因子要大,但是与环境

大气特殊气溶胶如硝酸盐、硫酸盐、钠盐等的吸湿生长因子相比较要小。以上研究可以看出,气溶胶来源的复杂性导致 G_f 分布具有多模式^[46]。

我国学者邹进上等^[48]采用等压法对南京近地面大气中吸湿性巨核的浓度和大小进行测量。研究发现:南京地区吸湿性巨核浓度具有明显的季节变化,秋季最大,盛夏次之,冬季最小,造成这种变化的原因与南京地区具体天气过程及气象条件有关。国外其他研究者采用 HTDMA 法对海洋边界层的气溶胶吸湿性进行了研究^[49],初步比对显示对流层气溶胶生长因子小于海洋边界层,原因可以被部分解释为气溶胶可能包含硫酸,硫酸有比硫酸氢铵或者硫酸盐低的生长因子(~ 1.6),另一解释是在对流层中光化学反应产生的有机气溶胶造成了其吸湿生长因子的降低。另外气溶胶弱吸湿性模态(生长因子在 1.0~1.1)只在对流层中出现,可能受对流层影响和局地污染。还有学者^[50]2006 年在广州对城市气溶胶、海盐气溶胶进行了分析,其吸湿生长因子在相对湿度为 80% 时分别为 2.04 ± 0.28 和 2.68 ± 0.59 ,可见污染地区气溶胶以及海盐粒子的吸湿增长较大。

4 气溶胶吸湿性影响因素

影响气溶胶吸湿性能的主要因素包括环境温度、相对湿度以及气溶胶中的无机组分和有机组分的成份和含量等。

4.1 环境温度和相对湿度对气溶胶吸湿性影响

环境温度会导致气溶胶表面饱和蒸汽压的变化,从而影响到气溶胶的潮解点和风化点,研究显示 NH_4NO_3 与 NH_4Cl 随温度的升高其潮解点的相对湿度显著下降^[51]。Ari P. Leskinen 等^[18]将老化的机动车排放的颗粒物转变成单分散颗粒并在 140、250、360 $^\circ\text{C}$ 3 个水平下进行吸湿性测量。实验发现:老化气溶胶随温度的增长其半挥发表面体积分数在增加,说明部分气溶胶的增长可能与气溶胶有机物有关,这也意味着环境温度不光可以改变气溶胶表面饱和蒸汽压,也可以通过改变组分来影响吸湿性。

相对湿度的改变是影响气溶胶吸湿的主要因素,当相对湿度达到潮解点时,气溶胶会瞬间吸收大量水分而粒径增大,当相对湿度低于风化点时,气溶胶会释放大量水分,使其结晶而粒径变小。McMurry 等^[19]指出大气中的气溶胶对相对湿度具有高度敏感性,当相对湿度由 50% 上升到 90% 时,细粒径(0.5 μm)的粒径大约增大 1.46 倍,而更小粒径($<0.5 \mu\text{m}$)大约增大 1.12 倍。由于大气中的气溶胶在潮湿环境中大都具有吸湿潮解特性,气溶胶潮解后质量和体积有所增长,这会改变气溶胶的相关行为模式以及基本物化性质,对大气

能见度、空气质量、人体呼吸健康都有巨大影响。

4.2 无机组分对气溶胶吸湿性影响

目前对于细粒子的化学分析显示,不管是来自人为排放或者是自然排放的纯气溶胶和混合气溶胶,都含有大量的硫酸盐、硝酸盐与氯盐,这些无机盐类具有吸湿的特性,在空气中可表现出潮解和再结晶的含水特性。对于吸湿性盐类,潮解后因为吸收水分而形成均相气溶胶液滴,在相对湿度由高逐渐降低的过程中,气溶胶液滴含水量会随着大气相对湿度的降低而逐渐减少,但即使相对湿度低于潮解点,气溶胶液滴也并不会结晶形成干气溶胶,而是先形成亚稳定气溶胶液滴,当相对湿度低于再结晶点后才可形成气溶胶结晶。许多研究已经针对亚稳定气溶胶液滴进行了探讨^[40],并指出亚稳定气溶胶可存在大气中^[52],同时对于研究气候变化的模式有重大影响^[53]。

NaCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是大气气溶胶常见的无机水溶性组分,他们的存在对大气气溶胶吸湿性产生很大程度的影响。Minna 等^[54]在相对湿度为 90% 时检测了纯 NaCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶的吸湿性,发现随着粒径的增加纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaCl 的 G_f 在变大。同时 Hameri^[55]发现对于纯 NaCl 颗粒物,由于其表面结构容易变化,其 G_f 并非总是大于 1。当对 14 nm 的颗粒物在相对湿度小于 50% 的环境中加湿,粒径就缩小到 10 nm,通过形态观察发现,当颗粒物接触水蒸气时 NaCl 表面发生坍塌而变得更加密实。

4.3 有机组分对气溶胶吸湿性影响

由于大气环境中气溶胶成分复杂,除无机组分外,还含有有机组分,有时有机组分含量达到 50% 以上。上世纪 80—90 年代,气溶胶吸湿性研究主要集中在可溶性盐气溶胶,通过实验室模拟来对其进行研究。随着测量技术的发展,人们认识到颗粒物中的有机组分尤其是有机可溶组分对气溶胶吸湿性影响的重要性。Saxemae 等^[56]提出非城区气溶胶中有机组分对吸湿性的分担率为 25%~40%,城区气溶胶中的有机组分分担率为 25%~35%,表明具体的吸湿特性与组成有关。Ari P. Leskinen 等^[57]研究发现,气溶胶在烟雾箱中第 1 个小时增长很快,但经过 24 h 老化后不再是最初的形态和成分,其中的半挥发性组分对气溶胶粒径有着显著的影响。

目前对于气溶胶中的可溶性有机组分或者表面活性剂对气溶胶的吸湿生长具有正效应还是负效应无法判定。Andrews 等^[58]对包裹表面活性剂的 NaCl 气溶胶的吸湿性进行检测,结果表明混合气溶胶的吸水能力相对于同粒径纯 NaCl 气溶胶大大降低。H. C. Hansson 等^[43]对附着有机组分的无机气溶胶进行深入研究,分析了相对湿度在 30%~95% 之间,正二十四

烷、辛酸、月桂酸 3 种有机组分对于 NaCl 气溶胶吸湿特性的影响,结果表明:对于内混气溶胶,潮解点在纯 NaCl 潮解点附近,当相对湿度升高超出了潮解点将形成包含有机组分的小液滴;对于 NaCl-H₂O(液态)-有机物的混合物来说,当相对湿度低于混合物的风化石点时,依然保持液滴状,当气溶胶最终失去水分回到初始干燥状态,此时相对湿度低于混合物的风化石点。Zhang Bin 等^[57]通过光化学气象沉淀法对 NaCl 微颗粒表面有机涂料进行研究,通过 Xe²⁺ 激发光照射(172 nm)发现异丁烯酸甲酯对 NaCl 气溶胶的沉淀性最好。此外 Man Yee 等^[59]研究了丙三醇、琥珀酸、丙二酸、柠檬酸和戊二酸等有机酸对 NaCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶的吸湿影响,发现这些有机物与无机物的混合气溶胶减小了 NaCl 的吸水性,但 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶的吸水性增强。M. Christian 研究发现在气溶胶中当有机组分所占比例上升时气溶胶的吸湿性将下降,这说明气溶胶在 POM 占优情况下对吸湿性起到了负效应。R. David 等^[60]的研究发现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的存在对 α 萜烯臭氧化产生的 136、235 nm 的 SOA 吸湿性有着显著的影响,这说明不同有机组分对气溶胶吸湿性影响不同。

5 结束语

气溶胶吸湿性研究已有 30 多年的历史,实验方法多采用 TDMA 法,此法对研究气溶胶组成对粒径变化的影响有着良好的精度。研究发现:无机组分气溶胶吸湿生长较为明显,有机组分对气溶胶吸湿生长因子影响受不同组分而异。但当今气溶胶吸湿性研究尚有不足之处,在监测方法上采用 TDMA 技术时温度的控制精确度低,气溶胶形态、组成不明确将导致无法判断各组分对吸湿性贡献。此外有机组分种类繁多、测量困难,使其对气溶胶吸湿性影响有待进一步研究。

参考文献(References):

- [1] GASPARINI Roberto, LI Runjun, COLLINS Don R. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston Supersite for compositional categorization of the aerosol[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 3 285-3 303
- [2] LIU B Y, PUI D Y, WHITBY K T, et al. The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1978, 12: 99-104
- [3] HANEL G. The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air[J]. Advances in Geophysics, 1976, 19: 74-183
- [4] TANG I N. Deliquescence properties and particle size change of hygroscopic aerosols[M]// WILLEKE K. Generation of aerosols and facilities for exposure experiments. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI. 1980: 153-167
- [5] HEGG D A, COVERT D S, ROOD M J, et al. Measurements of

- aerosol optical properties in marine air[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 12 893-12 903
- [6] ZHUANG H, CHAN C K, FANG M, et al. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 4 223-4 233
- [7] JUNGE C. Gesetzmäßigkeiten in der Größenverteilung atmosphärischer aerosole über dem Kontinent[J]. *Berichte des Deutschen Wetterdienstes in der US-Zone*, 1952, 35: 261-277
- [8] KASTEN F. Der Einfluß der Aerosol-Größenverteilung und ihrer Änderung mit der relativen Feuchte auf die Sichtweite[J]. *Contributions to Atmospheric Physics*, 1968, 41: 33-51
- [9] RADER D J, MCMURRY P H. Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1986, 17: 771-787
- [10] LEE W M G, CHEN C Y, HUANG S L, et al. The deliquescent growth of inorganic-salt aerosols observed by a combined system of TDMA and integrated nephelometer[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1996, 27: S313-S314
- [11] PITCHFORD M L, MCMURRY P H. Relationship between measured water vapor growth and chemistry of atmospheric aerosol for Grand Canyon, Arizona, in winter 1990 [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28: 827-839
- [12] MCMURRY P H, LITCHY M, HUANG P, et al. Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 101-108
- [13] BUZORIS G, ZELENYUK A, BRECHTEL V F, et al. Simultaneous determination of individual ambient particle size, hygroscopicity and composition[J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29 (20): 1 029-1 039
- [14] WEINGARTNER E, GYSEL M, BALTENSPERGER U. Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 1. new low-temperature H-TDMA instrument; setup and first applications[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 55-62
- [15] LEINERT Stephan, WIEDENSOHLER Alfred. A DMA and APS based technique for measuring aerodynamic hygroscopic growth factors of micrometer-size aerosol particles [J]. *Aerosol Science*, 2008, 39: 393-402
- [16] PHILIPPIN S, WIEDENSOHLER A, STRATMANN F. Measurements of non-volatile fractions of pollution aerosols with an eight-tube volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA-8) [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35: 185-203
- [17] ALANDER T J A, LESKINEN A P, RAUNEMAA T M, et al. Characterization of diesel particles: effects of fuel reformulation, exhaust aftertreatment, and engine operation on particle carbon composition and volatility[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 2 707-2 714
- [18] ARI LESKINEN P, JORMA JOKINIEMI K, KARI LEHTINEN E J. Transformation of diesel engine exhaust in an environmental chamber[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 8 865-8 873
- [19] MCMURRY P H, STOLZENBURG M R. On the sensitivity of particle-size to relative humidity for Los Angeles aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23: 497-507
- [20] CUBISON M J, COE H, GYSEL M. A modified hygroscopic tandem DMA and a data retrieval method based on optimal estimation [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2005, 36(7): 846-865
- [21] HENNIG T, MASSLING A, BRECHTEL F J, et al. A Tandem DMA for highly temperature-stabilized hygroscopic particle growth measurements between 90% and 98% relative humidity[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2005, 36(10): 1 210-1 223
- [22] PRENNI A J, DeMOTT P J, KREIDENWEIS S M, et al. The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(50): 11 240-11 248
- [23] VIRKKULA A, DINGENEN R V, RAES F, et al. Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, alpha-pinene, and beta-pinene[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104 (D3): 3 569-3 579
- [24] BISKOS G, PAULSEN D, RUSSELL L M, et al. Prompt deliquescence and efflorescence of aerosol nanoparticles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(12): 4 633-4 642
- [25] CRUZ C N, PANDIS S N. Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4 313-4 319
- [26] JOHNSON G R, FLETCHER C, MEYER N, et al. A robust, portable H-TDMA for field use[J]. *Aerosol Science*, 2008, 39: 850-861
- [27] 陈建民. Formation of sulfate aerosol via heterogeneous reaction and its hygroscopic properties interfaced with haze[C]// 第一届全国大气边界层物理和大气化学学术研讨会暨 LAPC2008 年年会, 2009
- [28] PENG C, CHAN C K. The water cycles of water soluble organic salts of atmospheric importance[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 1 183-1 192
- [29] COHEN M D, FLAGAN R C, SEINFELD J H. Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. water activities for single-electrolyte solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91: 4 563-4574
- [30] TANG I N, MUNKELWITZ H R, WANG N. Water activity measurements with single suspended droplets: The NaCl.H₂O and KCl.H₂O systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 114 (2): 409-415
- [31] TANG I N, FUNG K H, IMRE D G, et al. Phase transformation and metastability of hygroscopic microparticles[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1995, 23: 443-453
- [32] ZARDINI A A, SJOGGEN S, MARCOLLI C, et al. A combined particle trap/HTDMA hygroscopicity study of mixed inorganic/organic aerosol particles[J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 5 589-5 601
- [33] COVERT D S, CHARLSON R J, AHLQUIST N C. A study of the relationship of chemical composition and humidity to the light scattering by aerosols[J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1972, 11: 968-976
- [34] ROOD M J, LARSON T V, COVERT D S, et al. Measurement of laboratory and ambient aerosols with temperature and humidity controlled nephelometry [J]. *Atmospheric Environment*, 1985, 19 (7): 1 181-1 190
- [35] BEUTTELL R G, BREWER A W. Instruments for the measurement of the visual range [J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1949, 26: 357-359
- [36] CARRICO C M. Direct aerosol radiative forcing based on optical measurements at contrasting climatically important sites[D]. Urbana: University of Illinois, Illinois, 2000
- [37] YAN Peng, PAN Xiaole, TANG Jie, et al. An experimental study on

- the influence of relative humidity on the atmospheric aerosol scattering coefficient at an urban site in Beijing[J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2008, 66(1):111-119
- [38] PAN X L, YAN P, TANG J, et al. Observational study of aerosol hygroscopic growth factors over rural area near Beijing mega-city[J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2009, 9:5 087-5 118
- [39] WEIS D D, EWING G E. Infrared spectroscopic signatures of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101:18 709-18 720
- [40] CZICZO D J, NOWAK J B, HU J H, et al. Infrared spectroscopy of model tropospheric aerosols as a function of relative humidity: observation of deliquescence and crystallization[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102:18 843-18 850
- [41] HAN J H, MARTIN S T. Heterogeneous nucleation of the efflorescence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ particles internally mixed with Al_2O_3 , TiO_2 , and ZrO_2 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104:3 543-3 553
- [42] ONASCH T B, SIEFERT R L, BROOKS S D, et al. Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104:21 317-21 326
- [43] HANSSON H C, ROOD M J, KOLOUTSOU-VAKAKIS S, et al. NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1998, 31: 321-346
- [44] YOOK Se-Jin, FISSAN Heinz, THOMAS Engelke, et al. Classification of highly monodisperse nanoparticles of NIST-traceable sizes by TDMA and control of deposition spot size on a surface by electrophoresis[J]. *Aerosol Science*, 2008, 39:537-548
- [45] SJOGREN S, GYSEL M, WEINGARTNER E. Hygroscopic growth and water uptake kinetics of two-phase aerosol particles consisting of ammonium sulfate, adipic and humic acid mixtures[J]. *Aerosol Science*, 2007, 38:157-171
- [46] DAVID R Cocker, NATHAN E Whitlock, RICHARD C Flagan, et al. Hygroscopic properties of Pasadena, California aerosol[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 35:637-647
- [47] CHRISTIAN M Carrico, SONIA M Kreidenweis, WILLIAM C Malm, et al. Hygroscopic growth behavior of a carbon-dominated aerosol in Yosemite National Park [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39:1 393-1 404
- [48] 邹进上, 莫天麟. 南京地区吸湿性巨核的分布特点及其与天气过程的关系[J]. *南京大学学报: 自然科学版*, 1965, 9(12):485-499
- [49] BERG O H, HAMERI K, SWIETLICKI J E, et al. A comparison of the hygroscopic properties of aerosol particles in the marine boundary layer and the free troposphere preliminary results from the ACE-2 experiment[J]. *J Aerosol Sci*, 1998, 29:S1 101-S1 102
- [50] LIU Xingang, CHENG Yafang, ZHANG Yuanhang, et al. Influences of relative humidity and particle chemical composition on aerosol scattering properties during the 2006 PRD campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42:1 525-1 536
- [51] WEXLER A S, SEINFELD J H. Second-generation inorganic aerosol model[J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 25A:2 731-2 748
- [52] ROOD M J, SHAW M A, LARSON T V. Ubiquitous nature of ambient metastable aerosol[J]. *Nature*, 1989, 337:537-539
- [53] BOUCHER O, ANDERSON T L. GCM assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 100: 26 117-26 134
- [54] HLIMERI K, LAAKSONEN A, MINNA V, et al. Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles[J]. *J Geophys Res*, 2001, 106:20 749-20 758
- [55] WEIS D D, EWING G E. Water content and morphology of sodium chloride aerosol particles [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104:21 275-21 285
- [56] SAXENA P, HILDEMAN L M, MCMURRY P H, et al. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100:18 755-18 770
- [57] ZHANG Bin, LIAO Ying-Chih, STEVEN L Girshick, et al. Growth of coatings on nanoparticles by photoinduced chemical vapor deposition[J]. *J Nanopart Res*, 2008, 10:173-178
- [58] ANDREWS E, LARSON S M. Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27:857-865
- [59] CHOIL Man Yee, CHAN Chak K. The effects of organic species on the hygroscopic behaviors of inorganic Aerosols[J]. *Aerosols Environ Sci Technol*, 2002, 36:2 422-2 428
- [60] DAVID R Cocker, SIMON L Clegg, RICHARD C Flagan, et al. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. part I: a-pinene/ozone system[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35:6 049-6 072