

单颗粒气溶胶的吸湿增长模型及散射特性研究

赵佳佳¹, 顾芳^{1*}, 张加宏^{2,3}, 崔芬萍¹

¹南京信息工程大学物理与光电工程学院, 江苏 南京 210044;

²南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044;

³南京信息工程大学江苏省气象探测与信息处理重点实验室, 江苏 南京 210044

摘要 为研究亲水性和疏水性气溶胶的吸湿性差异引起的散射特性差异, 基于热力学原理和表面吸附理论分别建立了两类气溶胶的吸湿增长模型, 并利用离散偶极子近似方法计算了相对湿度为 40%~90% 范围内两类气溶胶的散射性质。结果表明: 亲水性粒子(以 4 种典型的无机盐为例)达到潮解点时, 粒径随相对湿度的增大呈指数增长; 而疏水性粒子(以烟尘为例)的粒径随着相对湿度的增加呈现非线性缓慢增长, 该结果与实验测量值基本吻合。利用上述吸湿增长模型及实测的折射率-湿度增长规律, 计算分析了在粒径为 0.1~1.0 μm 的范围内, 相对湿度与气溶胶粒子散射增长因子的关系。研究发现, 潮解后亲水性粒子散射增长因子呈指数增长, 相对湿度为 90% 时, 其值增大了几十倍, 且氯化钠无机盐的散射因子增长曲线与实验结果吻合较好; 而疏水性粒子的散射增长因子最大增至 1.07, 远小于亲水性粒子的数值。上述结果为气溶胶气候效应的评估、气溶胶浓度和大气能见度的精确测量提供了一定的理论支持。

关键词 大气光学; 光散射; 气溶胶; 吸湿增长; 离散偶极子近似法; 散射增长因子

中图分类号 O648.18; O436.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0501001

Hygroscopic Growth Model and Scattering Characteristics of Single-Particle Aerosols

Zhao Jiajia¹, Gu Fang^{1*}, Zhang Jiahong^{2,3}, Cui Fenping¹

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China;

² Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China;

³ Jiangsu Provincial Key Laboratory of Meteorological Observation and Information Processing, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

Abstract To study the differences in scattering characteristics caused by differences in aerosol hygroscopicity, hygroscopic growth models for two types of aerosol are built according to thermodynamic principles and Brunauer-Emmett-Teller theory, respectively. Based on these models, the scattering properties of aerosols at relative humidities from 40% to 90% are calculated using the discrete dipole approximation method. It is shown that when hydrophilic particles, e. g., four typical inorganic salts, reach the deliquescent relative humidity, their size increases exponentially, whereas that of hydrophobic particles (e. g., soot) increases slowly and nonlinearly with an increase in the relative humidity. Results are consistent with experimental measurements. Using established hygroscopic growth models and the measured refractive index-humidity growth law, the relationship between relative humidity, and aerosol particle growth factor is calculated and analyzed for the particle size range of 0.1–1.0 μm . It is found that the scattering growth factors grow exponentially after deliquescence, their values increases by tens of times at 90% relative humidity, and scattering factor growth curve of sodium chloride inorganic salt agrees well with experimental results. However, the maximum scattering growth factor of hydrophobic particles is only 1.07 at the same humidity, which is much smaller than that of hydrophilic particles. These results provide theoretical support for the assessment of the climatic effects of aerosols and for accurate measurement of

收稿日期: 2019-10-08; 修回日期: 2019-10-29; 录用日期: 2019-11-09

基金项目: 国家自然科学基金(61307113, 61306138)

* E-mail: gfnuist@163.com

aerosol concentrations and atmospheric visibility.

Key words atmospheric optics; light scattering; aerosol; hygroscopic growth; discrete dipole approximation; scattering growth factor

OCIS codes 010.1110; 010.1290; 290.5855

1 引 言

近年来,大气环境污染日益严重,其中最显著的特征是气溶胶颗粒物逐渐增多。气溶胶不仅危害人们的身体健康,还对大气辐射、气候效应、大气环境质量等方面产生诸多负面影响^[1-4]。鉴于散射系数是气溶胶的重要光学参数,利用该参数可进一步研究大气能见度、气溶胶的气候效应及气溶胶浓度等问题^[5-7],因此,对大气气溶胶散射特性的研究已经成为一个热点问题。已有研究表明,气溶胶颗粒的吸湿性是影响其散射特性的关键因素^[8-10],因而,建立气溶胶颗粒的吸湿模型,研究其散射特性随相对湿度(RH, X_{RH})的变化规律,对利用光散射技术的仪器和需要考虑气溶胶粒子影响的光电系统的误差修正具有重要意义,同时对全球和局地气候变化的正确评估至关重要。

目前,国内外从理论计算和实验测量两方面对气溶胶的散射吸湿增长特性开展了相关研究。在理论计算方面,Tang等^[11]根据 Kelvin 效应的经验公式计算了吸湿性气溶胶粒径随 X_{RH} 的变化规律,并采用 Mie 散射理论讨论了单峰正态分布的吸湿性气溶胶散射系数随湿度的增长规律,发现气溶胶尺寸的作用远超过成分对其散射系数的影响,且内外混合状态的两种气溶胶的散射系数差异较小。Randles等^[12]基于 Mie 散射理论计算了混合气溶胶的散射系数,结果表明有机化合物能够抑制颗粒的吸湿生长,从而降低气溶胶散射增长因子 $f(X_{RH})$ 的增长速度。顾芳等^[13]利用折射率与粒径随湿度变化的经验公式,基于 Mie 散射理论研究了两种典型外混合气溶胶的平均消光系数与相对湿度值的关系,发现在可见光与红外波段内,随着相对湿度的增长,气溶胶平均消光系数呈指数规律增长。在实验方面,Baynard等^[14]利用差分移动分析仪研究了不同相对湿度情况下,颗粒尺寸、成分和混合状态对气溶胶消光系数的影响,发现尺寸和成分的影响最为显著,而混合状态的影响可以忽略不计,证实了 Tang 的理论预测。Zieger等^[15]利用加湿浊度计系统测量了不同相对湿度情况下气溶胶粒子的 $f(X_{RH})$,发现 $f(X_{RH})$ 与无机物的质量分数呈正相关。Zhang等^[16]利用加湿浊度计系统测量了相对

湿度在 40%~90%范围内,长江三角洲地区气溶胶粒子的散射系数,发现 PM_{10} 中无机物与有机物的比例是决定散射增强因子大小的主要因素。

可见,当前的研究主要围绕气溶胶的光散射吸湿增长特性,而对不同类型气溶胶的吸湿增长机理及其散射特性差异研究较少。因此,鉴于气溶胶依照吸湿性强弱通常分为亲水性和疏水性两类^[17],本文将分别建立单颗粒的亲水性与疏水性气溶胶吸湿模型,利用离散偶极子近似(DDA)方法分别计算不同类型气溶胶的散射吸湿增长特性,为现有光电检测系统在不同工作环境下的应用提供可靠的理论指导。

2 单颗粒气溶胶吸湿模型

2.1 亲水性气溶胶的吸湿模型

亲水性气溶胶具有较强的吸湿性,且在高湿度条件下具有潮解特性^[18-19]。粒子发生潮解时的相对湿度被称为潮解相对湿度(DRH, X_{DRH}),其数值由气溶胶粒子本身的成分决定。根据 Freney 等^[18-20]使用环境透射电子显微镜对不同湿度下气溶胶粒子形态的实验研究可知:当周围环境的相对湿度未达到亲水性粒子的潮解相对湿度值时,粒子处于固液共存的状态;但当达到潮解相对湿度值时,粒子中不存在或存在极少的固相,即粒子发生了相变,由原来的固态变成液态。然而,目前已有的颗粒粒径吸湿增长模型并没有考虑粒子潮解前后粒子形态的变化,因此,颗粒散射系数的计算结果必然与实际值产生一定的差异^[17,21-22]。结合已有的实验研究结果,本文将亲水性粒子的吸湿过程分为潮解前和潮解后两个阶段分别进行建模,并讨论其散射特性。在潮解前,随着环境相对湿度的增加,粒子表面附着的水层逐渐增厚,直至达到潮解时,粒子发生潮解变为液态,具体变化过程如图 1 所示。在图 1(a)~(b)阶段,即 $X_{RH} < X_{DRH}$ 时,随着相对湿度的增加,粒子表面吸附水分,水层厚度随着相对湿度的增加而增加,过程所吸附的水量可表示为^[23-24]

$$\frac{1}{X_{RH}} = 1 + k \frac{V_{dry}}{V_{water}}, \quad (1)$$

式中: k 为吸湿性参数^[25]; V_{dry} 为干粒子的体积; V_{water} 为吸收水的体积。

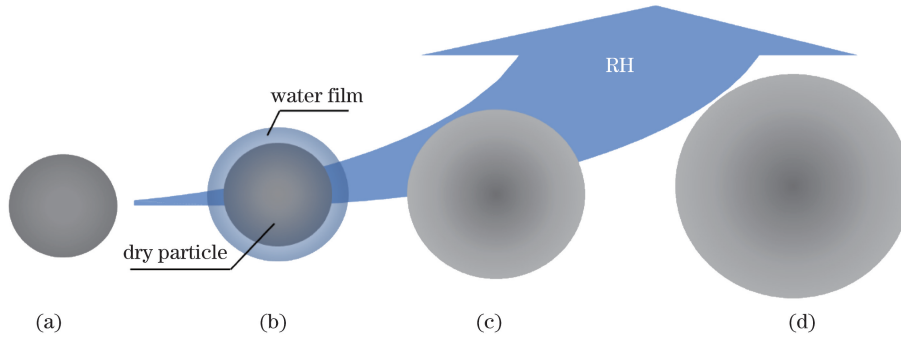


图 1 亲水性气溶胶吸湿模型示意图。(a)干粒子;(b)潮解前的湿粒子;(c)潮解时的湿粒子;(d)潮解后的湿粒子

Fig. 1 Schematic diagram of LAHM. (a) Dry particle; (b) particle before deliquescence; (c) particle in deliquescence; (d) particle after deliquescence

利用不同相对湿度条件下的 V_{water} , 计算出粒子吸附水膜的厚度, 进而获得潮解前不同相对湿度时湿粒子的直径。

当 $X_{\text{RH}} = X_{\text{DRH}}$ 时, 如图 1(c) 所示, 粒子此时发生潮解, 粒子结构被破坏并溶解于表面的水层, 形成液滴; 当 $X_{\text{RH}} > X_{\text{DRH}}$ 时, 随着环境湿度的增加, 粒子将继续吸收水分并被稀释, 其粒径也逐渐增大, 如图 1(d) 所示。在图 1(c)~(d) 阶段, 粒径采用基于热力学的 k -Köhler 理论计算^[23], 即

$$\frac{X_{\text{RH}}}{\exp\left[\frac{A}{D_{\text{dry}}G(X_{\text{RH}})}\right]} = \frac{G(X_{\text{RH}})^3 - 1}{G(X_{\text{RH}})^3 - (1 - k)}, \quad (2)$$

式中: D_{dry} 表示干粒子的直径; A 为常量, $A = \frac{4\sigma M_{\text{water}}}{RT\rho_{\text{water}}} = 2.09 \times 10^{-3}$, σ 表示液-气界面的表面张力, M_{water} 为水的摩尔质量, R 为普适气体常数, T 表示温度, 本文取常温, ρ_{water} 为水的密度; $G(X_{\text{RH}}) = \frac{D(X_{\text{RH}})}{D_{\text{dry}}}$ 表示湿度增长因子, $D(X_{\text{RH}})$ 为随 X_{RH} 变化的湿粒子直径。

在相对湿度为 40%~90% 的范围内, 取干粒径为 $0.1 \mu\text{m}$, 根据上述单颗粒亲水性气溶胶吸湿模型 (LAHM), 计算了 4 种典型的亲水性气溶胶 [NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] 粒径随 X_{RH} 的变化关系, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 在潮解前, 亲水性气溶胶的粒径增长缓慢, 而达到潮解点时, 粒径呈现跳跃式增长, 之后粒径随 X_{RH} 呈指数增长。

2.2 疏水性气溶胶的吸湿模型

疏水性气溶胶粒子的吸湿性较弱, 随着环境相对湿度的增加, 疏水性粒子表面会吸附一层水膜, 且水膜的厚度逐渐增加。图 3 给出了疏水性单颗粒的吸湿模型 (BAHM) 示意图。

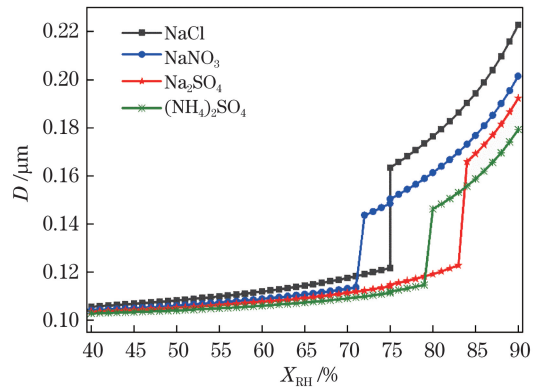


图 2 亲水性粒子的粒径随相对湿度变化的曲线
Fig. 2 Particle size of hydrophilic particles as a function of relative humidity

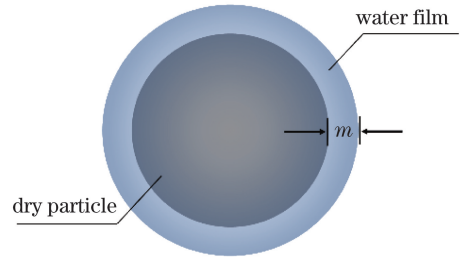


图 3 疏水性气溶胶吸湿模型示意图
Fig. 3 Schematic diagram of BAHM

由于疏水性气溶胶粒子的吸湿性参数 $k=0$, 因此基于 k -Köhler 理论的吸湿模型在此处不再适用。下面将采用 Popovicheva 等^[26-27] 根据多层水表面吸附理论提出的吸附模型, 对疏水性颗粒表面水层厚度 m 进行模拟计算, 其表达式为

$$m = \theta \cdot d, \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{p_s}{p_0}\right) = \frac{b}{\theta^3} - \frac{W}{RT}, \quad (4)$$

式中: p_s 是粒子有水分子吸附时的饱和蒸气压; p_0 为干粒子的蒸气压; $b = \frac{2.5V\sigma}{RTd}$ 为常数, V 为吸附分子

的摩尔体积, d 是吸附水分子直径, 取值为 0.4 nm ; θ 是吸附覆盖率; $W = \frac{2V\sigma}{r}$ 为开尔文系数, r 为被吸附粒子的曲率半径。

结合(3)式和(4)式, 得到的疏水性粒子表面水膜厚度 m 与 X_{RH} 的函数关系为

$$m = 4.34^{1/3} \left[\ln \left(\frac{1}{X_{RH}} \right) + \frac{1.08}{r} \right]^{-1/3} \times 0.4. \quad (5)$$

利用(5)式计算了疏水性粒子直径与相对湿度之间的关系, 并与实验结果进行了对比, 计算时干粒

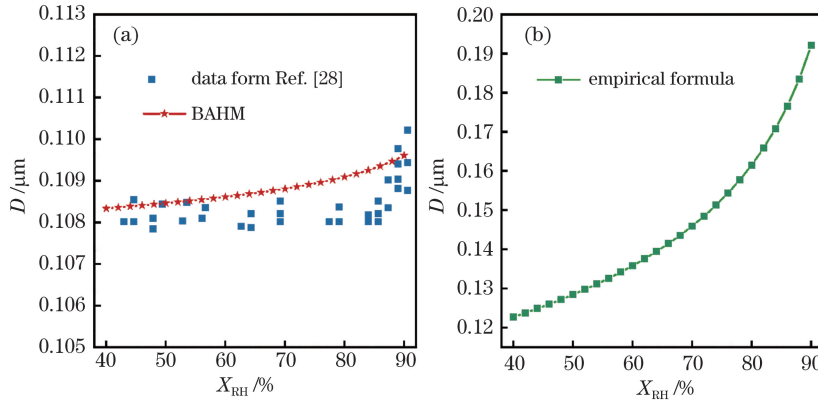


图 4 疏水性粒子的粒径随相对湿度的关系。(a) BAHM 的计算结果;(b)经验公式的计算结果

Fig. 4 Particle size of hydrophobic particle versus X_{RH} . (a) results based on BAHM; (b) results from the empirical formula

利用上文所建立的 LAHM 和 BAHM, 详细计算亲水性与疏水性气溶胶粒子的散射增长因子 $f(X_{RH})$ 随相对湿度的变化关系, 并讨论他们之间的散射特性差异。

3 散射特性的计算

3.1 计算方法

离散偶极子近似法可以用于计算任意几何形状、非均匀及各向异性粒子对电磁波的散射和吸收, 已广泛应用于复杂粒子的电磁散射分析。该算法的主要思想是用一组点偶极子代替原来的散射体, 这些偶极子彼此存在相互作用并与入射场存在相互作用, 从而得到线性方程组, 通过求解该方程组可以获得偶极子的极化强度, 最终由散射体上所有点在远场的辐射总和构成散射场。假设 \mathbf{r}_j ($j=1, 2, 3, \dots, N$) 处的电场为 \mathbf{E}_j , 入射电场为 $\mathbf{E}_j^{\text{inc}}$, 极化率为 a_j , 则该处的偶极矩为

$$\mathbf{P}_j = a_j \mathbf{E}_j = a_j \left(\mathbf{E}_j^{\text{inc}} - \sum_{j \neq k} \mathbf{A}_{jk} \mathbf{P}_k \right), \quad (6)$$

式中: \mathbf{A}_{jk} 为一个 3×3 的矩阵, 若定义 $A_{jj} = a_j^{-1}$, 则偶极矩 \mathbf{P}_j 满足 $3N$ 个复线性方程组, 即

子直径取值与实验值一致, 均为 $0.108 \mu\text{m}$, 结果如图 4(a) 所示。可以看出, 在 $40\% \sim 90\%$ 的相对湿度范围内, 基于 BAHM 的计算结果与实验值^[28] 吻合较好。而根据实验拟合的经验公式得到的结果^[29-30] 则明显高估了疏水性粒子的吸湿能力, 如图 4(b) 所示。此外, 由图 4(a) 还可以看出, 随着 X_{RH} 的增加, 疏水性粒子的粒径增长缓慢, 幅度远低于同湿度情况下的亲水性粒子, 当 $X_{RH} = 90\%$ 时, 疏水性粒子粒径增长了 1.015 倍, 而亲水性粒子则增长了 2.2 倍。

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{P}_k = \mathbf{E}_j^{\text{inc}}. \quad (7)$$

根据(7)式求出散射截面, 即

$$C_{\text{sca}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{abs}} =$$

$$\frac{j^4}{|\mathbf{E}_{\text{inc}}|^2} \int d\Omega \left| \sum_{i=1}^N [\mathbf{P}_i - \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_i)] \exp(-ikr_j \cdot \hat{\mathbf{n}}) \right|^2, \quad (8)$$

其中 $\hat{\mathbf{n}}$ 为散射方向的单位矢量。从而获得散射系数为

$$Q_{\text{sca}} \equiv \frac{C_{\text{sca}}}{\pi a_{\text{eff}}^2}, \quad (9)$$

式中: a_{eff} 为等效半径。在此基础上计算散射系数并获得散射增长因子, 即

$$f(X_{RH}) = \frac{Q_{RH}}{Q_{\text{dry}}}, \quad (10)$$

式中: Q_{RH} 表示对应相对湿度下的散射系数; Q_{dry} 表示该粒子在干燥状态下的散射系数。为提高结果的精确度, 本文所有的计算均采用 50000 以上的偶极子数, 误差值设定为 1.0×10^{-5} 。

3.2 亲水性气溶胶粒子的散射增长因子

根据亲水性粒子的 LAHM, 采用 DDA 算法, 详

细计算了 NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 气溶胶的 $f(X_{RH})$ 随相对湿度的变化关系。在干燥状态时,上述 4 种粒子的折射率依次取^[11]: 1.548、1.473、1.4497 和 1.492。在潮解前,亲水性粒子的表面包裹一层水膜,此时干粒子的体积区域与水层区域分别采用干粒子折射率和水的折射率计算;潮解后,上述 4 种粒子的折射率 $n(X_{RH})$ 由粒子折射率与溶解度的关系获得^[31],计算结果如图 5 所示。

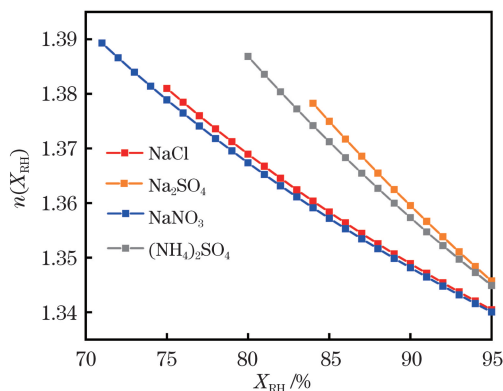


图 5 潮解后粒子的折射率随相对湿度变化曲线

Fig. 5 Refractive index of particles after deliquescent versus X_{RH}

首先,当入射光的波长设置为 $0.55 \mu\text{m}$ 时,利用 DDA 方法计算了粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的 NaCl 颗粒在不同 X_{RH} 时的散射增长因子 $f(X_{RH})$,结果如图 6 所示。由图可知,该模型的计算结果与实际测量结果吻合较好^[32],说明本文建立的亲水性粒子吸湿模型是正确的。其次,考虑到实际大气环境中, $1.0 \mu\text{m}$ 以下的细粒子质量小,数量多,在空气中的停留时间长,输送距离远,且 PM_{1.0} 具有最高的消光贡献^[33],所以下文计算了在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的干粒子粒径范围内,NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 4 种典型无机盐气溶胶粒子的粒径、散射增长因子 $f(X_{RH})$ 和相对湿度之间的关系,如图 7 所示。从图可以看出,在整个粒径区间,低的相对湿度范围内,4 种粒子的 $f(X_{RH})$ 增长缓慢;达到潮解点时,4 种粒子的 $f(X_{RH})$ 值均发生了跃变,在 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的小粒径区间内跃变更加显著,而在 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的大粒径范围内, $f(X_{RH})$ 值的跃变幅度较小;潮解后,即在较高的相对湿度范围内,4 种粒子的 $f(X_{RH})$ 均呈现指数增长趋势,且粒径越小,增长幅度越大;当 $X_{RH} = 90\%$,粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ 时,NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 的 $f(X_{RH})$ 增长倍数分别为 38、25、33 和 16。从整体而言,当 X_{RH} 一定时, $f(X_{RH})$ 的增长幅度随着干粒子粒径的增长而降低,且在干粒径为

$0.9 \mu\text{m}$ 时达到最小值;此外,值得注意的是,钠盐的 $f(X_{RH})$ 增长幅度明显高于铵盐,这表明 $f(X_{RH})$ 与粒子的成分密切相关,尤其在 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的小粒径区间内,成分的影响更为突出,而在大粒径范围内成分的影响并不明显。

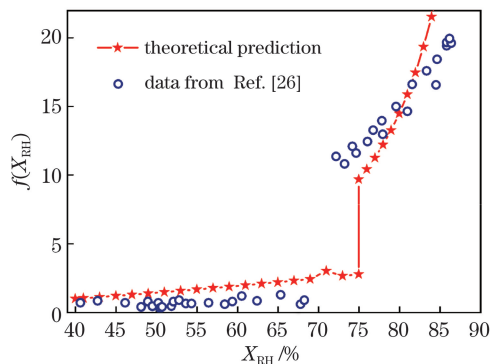


图 6 $0.1 \mu\text{m}$ NaCl 气溶胶粒子散射增长因子随相对湿度变化的理论与实验数据对比曲线

Fig. 6 Theoretical and experimental comparison curves of $0.1 \mu\text{m}$ NaCl aerosol's $f(X_{RH})$

综上所述,影响亲水性气溶胶单粒子 $f(X_{RH})$ 曲线的主要因素有粒子的尺寸和成分,尺寸的影响大于成分的影响,随着粒子尺寸的增加,相对湿度对 $f(X_{RH})$ 的影响逐渐减小;而粒子成分的不同导致了潮解点不同,最终使 $f(X_{RH})$ 曲线的跃变位置及增长倍数的产生差异。

3.3 疏水性气溶胶粒子的散射增长因子

根据 BAHM,利用 DDA 方法计算了烟尘颗粒的粒径、散射增长因子和相对湿度之间的关系,计算结果如图 8 所示,其中,入射光波长取 $0.55 \mu\text{m}$,干烟尘粒子的折射率设置为 $1.75-0.44i$ 。不难看出,当粒径小于 $0.2 \mu\text{m}$ 及大于 $0.9 \mu\text{m}$ 时,烟尘粒子的 $f(X_{RH})$ 随相对湿度增加而增加,特别是在 $X_{RH} > 60\%$ 的区域内, $f(X_{RH})$ 呈现出明显的指数增长趋势,当 $X_{RH} = 90\%$,粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ 时,烟尘粒子的 $f(X_{RH})$ 增长为原来的 1.07 倍;但随着干烟尘粒子粒径的增加, $f(X_{RH})$ 的变化趋势逐渐平缓,甚至在 $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 粒径区间内出现了负增长的趋势。为了解释造成这一现象的原因,分别计算了当相对湿度增加时,粒径和折射率这两个因素的变化对 $0.9 \mu\text{m}$ 烟尘粒子散射系数产生的影响,如图 9 所示。可以发现,在 $40\% \sim 90\%$ 的湿度范围内,粒径的增长造成了散射系数的递减,而湿粒子等效折射率的减小造成了散射系数的增加,但当相对湿度值一定时,散射系数减小的幅度明显大于系数增加的幅度,造成了 $f(X_{RH})$ 的负增长。由此可见, $f(X_{RH})$ 的增

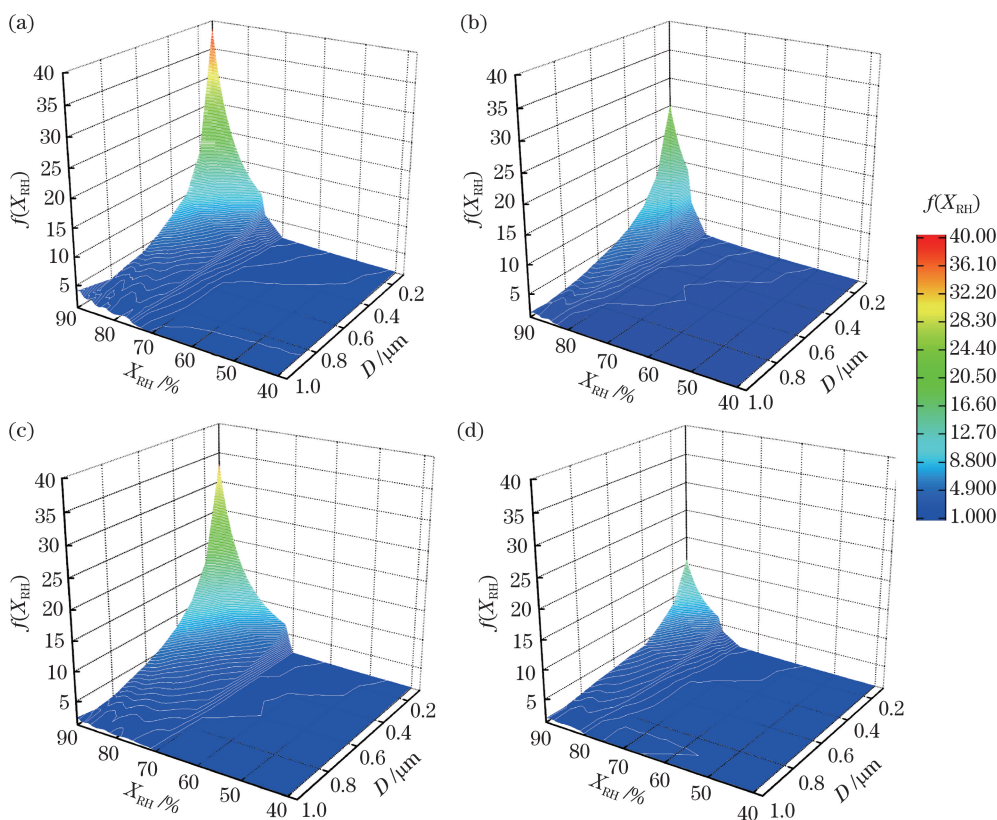


图 7 不同粒径下, 4 种亲水性气溶胶粒子散射增长因子随相对湿度的变化规律。(a) NaCl; (b) Na₂SO₄; (c) NaNO₃; (d) (NH₄)₂SO₄

Fig. 7 $f(X_{RH})$'s change of 4 hydrophilic aerosol particles under different particle sizes.

(a) NaCl; (b) Na₂SO₄; (c) NaNO₃; (d) (NH₄)₂SO₄

长倍数是粒子粒径增长与折射率减小共同作用的结果, 这两个因素之间存在一定的竞争关系。

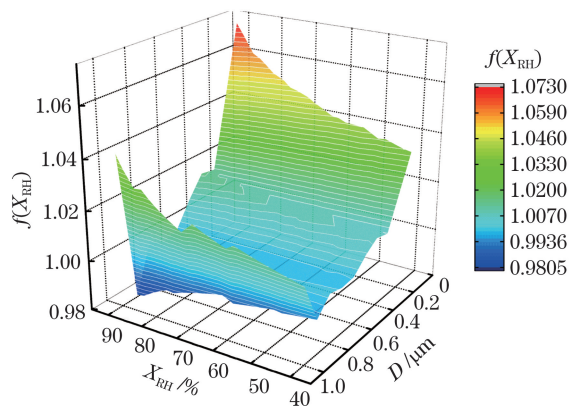


图 8 烟尘气溶胶粒子的散射增长因子随相对湿度和粒径变化的曲线

Fig. 8 $f(X_{RH})$'s curve of soot aerosol particle with relative humidity and particle size

总之, 亲水性和疏水性气溶胶颗粒的吸湿性机理不同, 使得他们的光散射吸湿增长特性产生了很大的差异。该差异主要体现在亲水性颗粒潮解后的过程, 当粒径由 0.1 μm 增大到 1 μm 时, 亲水性与

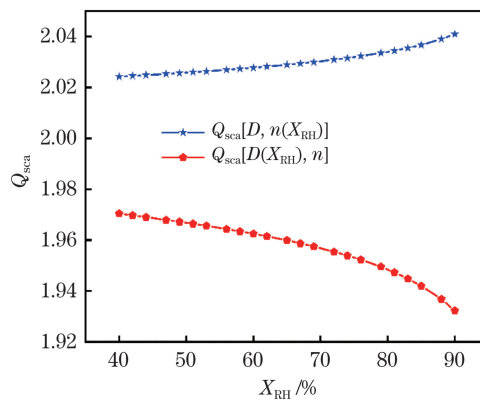


图 9 在 40%~90% 的湿度范围内, 粒径和折射率分别对 0.9 μm 粒子散射系数的影响

Fig. 9 Effect of particle size and refractive index on the scattering coefficient of 0.9 μm particle in the range of 40%–90%

疏水性颗粒散射增长因子的比值由几十倍减小至几倍。

4 结 论

考虑到亲水性和疏水性气溶胶颗粒的吸湿性机

理差异,本文分别提出了这两类气溶胶颗粒的吸湿增长模型,并结合实验数据验证了模型的准确性。基于上述吸湿模型,利用 DDA 方法计算发现,在 40%~90% 的相对湿度范围内,潮解前亲水性粒子(以 4 种典型的无机盐为例)的粒径缓慢增长,达到潮解相对湿度时,粒径呈现跳跃式增长,潮解后粒径呈指数形式增长;而疏水性粒子(以烟尘为例)的粒径随着相对湿度的增加呈缓慢非线性增长。进一步计算了不同湿度情况下,0.1~1.0 μm 粒径范围内气溶胶颗粒的 $f(X_{\text{RH}})$,结果表明:亲水性气溶胶粒子潮解后,散射增长因子呈指数增长,且粒径越小,增长幅度越大,当 X_{RH} 为 90% 时,无机盐的 $f(X_{\text{RH}})$ 增长了几十倍;而相同湿度时疏水性粒子的 $f(X_{\text{RH}})$ 仅增长了 1.07 倍,增长倍数远小于亲水性粒子;此外,亲水性粒子尺寸对光散射吸湿增长特性的影响显著大于成分因素的影响。本研究针对气溶胶的吸湿过程提供了一种更为合理的解释,这将有助于研究人员更好地理解气溶胶吸湿所造成的物理现象,为大气颗粒物探测以及气溶胶应用研究提供了一定的参考。

致谢 特别感谢美国普林斯顿大学的 Dranie 教授向本文作者提供的 DDA 计算程序。

参 考 文 献

- [1] Cui Y, Zhang X G, Zhou X C, et al. Effect of aerosol on polarization distribution of sky light[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(6): 0601001.
崔岩, 张西光, 周鑫昌, 等. 气溶胶对天空光偏振分布的影响[J]. *光学学报*, 2019, 39(6): 0601001.
- [2] Dong B W, Wilcox L J, Highwood E J, et al. Impacts of recent decadal changes in Asian aerosols on the East Asian summer monsoon: roles of aerosol-radiation and aerosol-cloud interactions[J]. *Climate Dynamics*, 2019, 53(5/6): 3235-3256.
- [3] Freychet N, Tett S F B, Bollasina M, et al. The local aerosol emission effect on surface shortwave radiation and temperatures[J]. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 2019, 11(3): 806-817.
- [4] Wu J R, Bei N F, Hu B, et al. Aerosol-radiation feedback deteriorates the wintertime haze in the North China Plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(13): 8703-8719.
- [5] Zhao C S, Yu Y L, Kuang Y, et al. Recent progress of aerosol light-scattering enhancement factor studies in China[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2019, 36(9): 1015-1026.
- [6] Liu X G, Gu J W, Li Y P, et al. Increase of aerosol scattering by hygroscopic growth: observation, modeling, and implications on visibility[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 132/133: 91-101.
- [7] Chatterjee A, Devara P C, Balasubramanian R, et al. Aerosol climate change connection (AC3) special issue: an overview[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2019, 19(1): 1-4.
- [8] Sun J Y, Zhang L, Shen X J, et al. A review of the effects of relative humidity on aerosol scattering properties[J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2016, 74(5): 672-682.
孙俊英, 张璐, 沈小静, 等. 大气气溶胶散射吸湿增长特性研究进展[J]. *气象学报*, 2016, 74(5): 672-682.
- [9] Gu F, Liu Y, Zhang J H, et al. Research on the fractal model and calibration of the aerosol mass concentration measurement based on the particle group light scattering[J]. *Chinese Optics Letters*, 2016, 14(11): 112901.
- [10] Ding J, Zhang Y F, Zhao P S, et al. Comparison of size-resolved hygroscopic growth factors of urban aerosol by different methods in Tianjin during a haze episode[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 678: 618-626.
- [11] Tang I N. Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D14): 19245-19250.
- [12] Randles C A, Russell L M, Ramaswamy V. Hygroscopic and optical properties of organic sea salt aerosol and consequences for climate forcing[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(16): L16108.
- [13] Gu F, Huang Y L, Cui F P, et al. The effect of hygroscopicity of external mixed aerosol on average extinction coefficient[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(27): 1-6.
顾芳, 黄亚磊, 崔芬萍, 等. 外混合气溶胶吸湿性对其平均消光系数的影响[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(27): 1-6.
- [14] Baynard T, Garland R M, Ravishankara A R, et al. Key factors influencing the relative humidity dependence of aerosol light scattering[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(6): L06813.
- [15] Zieger P, Fierz-Schmidhauser R, Poulain L, et al. Influence of water uptake on the aerosol particle light scattering coefficients of the central European aerosol[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2014, 66(1): 22716.
- [16] Zhang L, Sun J Y, Shen X J, et al. Observations of relative humidity effects on aerosol light scattering in the Yangtze River Delta of China[J]. *Atmospheric*

- Chemistry and Physics, 2015, 15(14): 8439-8454.
- [17] Titos G, Cazorla A, Zieger P, et al. Effect of hygroscopic growth on the aerosol light-scattering coefficient: a review of measurements, techniques and error sources [J]. Atmospheric Environment, 2016, 141: 494-507.
- [18] Freney E J, Adachi K, Buseck P R. Internally mixed atmospheric aerosol particles: hygroscopic growth and light scattering[J]. Journal of Geophysical Research, 2010, 115(D19): D19210.
- [19] Wise M E, Biskos G, Martin S T, et al. Phase transitions of single salt particles studied using a transmission electron microscope with an environmental cell[J]. Aerosol Science and Technology, 2005, 39(9): 849-856.
- [20] Adachi K, Freney E J, Buseck P R. Shapes of internally mixed hygroscopic aerosol particles after deliquescence, and their effect on light scattering[J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(13): L13804.
- [21] Fierz-Schmidhauser R, Zieger P, Gysel M, et al. Measured and predicted aerosol light scattering enhancement factors at the high alpine site Jungfraujoch [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(5): 2319-2333.
- [22] Zieger P, Weingartner E, Henzing J, et al. Comparison of ambient aerosol extinction coefficients obtained from *in situ*, MAX-DOAS and LIDAR measurements at Cabauw [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(6): 2603-2624.
- [23] 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.
- [24] Feistel R, Lovell-Smith J W. Defining relative humidity in terms of water activity. Part 1: definition [J]. Metrologia, 2017, 54(4): 566-576.
- [25] Chang R Y W, Slowik J G, Shantz N C, et al. The hygroscopicity parameter (κ) of ambient organic aerosol at a field site subject to biogenic and anthropogenic influences: relationship to degree of aerosol oxidation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(11): 5047-5064.
- [26] Popovicheva B, Persiantseva M, Tishkova V, et al. Quantification of water uptake by soot particles [J]. Environmental Research Letters, 2008, 3(2): 025009.
- [27] Berezin G I, Vartapetyan R S, Voloshchuk A M, et al. A model of the two-stage condensation mechanism of water adsorption on nonporous carbon adsorbents [J]. Russian Chemical Bulletin, 1998, 47 (10): 1879-1885.
- [28] Yin J Y, Zheng Y N, Yang H Y, et al. Effect of relative humidity of atmospheric aerosol on radiation properties of soot aggregate [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(5): 0529001.
殷金英, 郑宇浓, 杨洪艳, 等. 大气气溶胶相对湿度影响碳黑团聚物辐射特性分析 [J]. 光学学报, 2017, 37(5): 0529001.
- [29] Weingartner E, Burtscher H, Baltensperger U. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(15): 2311-2327.
- [30] 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 & Technology, 2002, 36(1): 55-62.
- [31] Haynes W M. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2014: 123-133.
- [32] Fierz-Schmidhauser R, Zieger P, Wehrle G, et al. Measurement of relative humidity dependent light scattering of aerosols [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(1): 39-50.
- [33] Yao T T, Huang X F, He L Y, et al. High time resolution observation and statistical analysis of atmospheric light extinction properties and the chemical speciation of fine particulates [J]. Scientia Sinica(Chimica), 2010, 40(8): 1163-1171.
姚婷婷, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳市冬季大气消光性质与细粒子化学组成的高时间分辨率观测和统计关系研究 [J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(8): 1163-1171.