

陈建华, 沈毅成, 迟翔予, 等. 气溶胶吸湿性的影响因素及其对光学特性的影响 [J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(6): 2081-2091.

CHEN J H, SHEN Y C, CHI X Y, et al. Factors influencing the hygroscopicity of aerosols and the effects of hygroscopicity on aerosol optical properties [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(6): 2081-2091.

气溶胶吸湿性的影响因素及其对光学特性的影响

陈建华, 沈毅成, 迟翔予*, 竹双

环境基准与风险评估国家重点实验室, 中国环境科学研究院

摘要 吸湿性是气溶胶重要的理化性质之一, 气溶胶吸湿增长不仅会通过大气辐射效应影响气候, 还对大气能见度有重要影响。介绍了气溶胶粒径吸湿增长与散射吸湿增长的概念, 总结了测量气溶胶吸湿增长的方法, 分析了粒径、化学组分、污染条件和混合状态对吸湿性的影响。结果表明: 气溶胶的吸湿增长会使颗粒物含水量增多, 改变气溶胶消光能力, 从而对大气能见度以及气溶胶辐射强迫造成影响。未来, 建议着重关注高相对湿度(相对湿度大于 95%)下的气溶胶吸湿增长, 加强气溶胶吸湿增长的垂直观测研究, 并广泛开展吸湿和脱水 2 种环境下的气溶胶散射吸湿增长的测量和研究。

关键词 气溶胶; 吸湿性; 影响因素; 光学特性; 能见度; 辐射强迫

中图分类号: X51 文章编号: 1674-991X(2023)06-2081-11 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20230052

Factors influencing the hygroscopicity of aerosols and the effects of hygroscopicity on aerosol optical properties

CHEN Jianhua, SHEN Yicheng, CHI Xiangyu*, ZHU Shuang

State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

Abstract The hygroscopicity is one of the important physicochemical properties of aerosols, which not only affects the climate through atmospheric radiation effects, but also has an important impact on atmospheric visibility. The concepts of aerosol particle size hygroscopic growth and scattered hygroscopic growth were introduced, the methods for measuring aerosol hygroscopic growth were summarized and the effects of particle size, chemical compositions, pollution conditions and mixing state on hygroscopicity were analyzed. It was found that the hygroscopic growth of aerosols could increase the water content of particles and affect the aerosol extinction capacity, thus affecting atmospheric visibility and aerosol radiative forcing. In the future, it was recommended to focus on aerosol hygroscopic growth at high relative humidity (>95%), strengthen vertical observation research on aerosol hygroscopic growth, and widely carry out the measurement and research on aerosol scattering hygroscopic growth under both hygroscopic and dehydrated conditions.

Key words aerosol; hygroscopicity; influencing factors; optical properties; visibility; radiative forcing

气溶胶是指悬浮在大气中的固态或液态颗粒物, 粒径大小在几 nm 到几十 μm , 包括直接排放到大气中的一次气溶胶及通过气-粒转化形成的二次气溶胶。气溶胶不仅可以通过大气辐射效应影响全球气候, 也对大气能见度及人类健康有重要影响^[1-4]。

气溶胶在不同相对湿度(relative humidity, RH)下吸收水分的能力称为吸湿性, 是气溶胶主要理化性质之一^[5-7]。在未饱和条件下(RH 小于 100%), 与周围环境平衡的气溶胶颗粒会吸收或吸附水, 从而改变其表面性质、相态、粒径大小等; 过饱和条件下

(RH 大于 100%), 气溶胶粒子可作为云凝结核(cloud condensation nuclei, CCN)形成云滴, 部分颗粒可以作为冰核(INPs)形成冰晶^[6,8-9]。

环境气溶胶的化学组分十分复杂, 同时大气中的物理及化学过程也会影响气溶胶的组分、粒径大小、混合状态, 从而影响气溶胶的吸湿增长^[10]。根据测量原理的不同, 环境气溶胶的吸湿增长主要分为粒径和光学吸湿增长^[8-9,11], 分别对应于粒径 $[Gf(RH)]$ 和光学 $[f(RH)]$ 吸湿增长因子。目前已经有很多学者进行了气溶胶吸湿性的外场观测, 吸湿

收稿日期: 2023-01-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3703400)

作者简介: 陈建华(1970—), 女, 研究员, 博士, 主要从事大气环境化学研究, chenjh@craes.org.cn

* 责任作者: 迟翔予(2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事大气科学研究, cxy_0211@163.com

串联差分电迁移率分析仪(HTDMA)及吸湿性浊度仪被广泛用于研究气溶胶粒径吸湿增长特性。Tan 等^[12]利用 HTDMA 所测得的吸湿增长因子及粒径分布数据,得到了珠三角地区气溶胶的液态水含量(ALWC),发现积聚模态的粒子对 ALWC 贡献最大;Zhang 等^[13]在乌鲁木齐使用 HTDMA 观测发现, $Gf(RH)$ 在冬季和春季呈双峰分布,其中吸湿性气溶胶(MH)占据主要部分;Liu 等^[14]研究了气溶胶吸湿性对能见度的影响,分析了 $f(RH)$ 随湿度的变化。

气溶胶的吸湿增长会影响气溶胶含水量,从而影响气溶胶的光学特性,例如散射系数(σ_{sp})、吸收系数(σ_{ap})、消光系数(σ_{ext})、单次散射反照率(SSA)和散射 Ångström 指数(SAE)^[15-18]。亲水性气溶胶吸湿增长后,其粒径大小及折射率会发生改变,在水平方向上通过消光系数影响大气能见度,在垂直方向上通过散射系数影响大气辐射效应。Cui 等^[16]研究南京冬季气溶胶光学特性,发现 RH 是影响消光系数的关键因素,随着 RH 的升高, $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 等组分会吸湿增长,从而增加散射截面,并降低能见度;Chen 等^[19]提出了低能见度下的消光系数参数化方法,并发现在 RH 小于 90% 时,高气溶胶浓度是低能见度的主要原因,而在 RH 大于 90% 时, RH 是主要影响因素。Cheng 等^[20]研究珠三角地区气溶胶吸湿增长对直接辐射强迫(DRF)的影响,发现 DRF 随 RH 升高而增强,高 RH(90%)下的 DRF 是低 RH(30%)下的 3 倍。

笔者介绍了环境气溶胶吸湿性测量的主要方法,总结了粒径吸湿增长及光学吸湿增长的测量仪器,分析了气溶胶吸湿性的影响因素,并探究了吸湿性对气溶胶光学特性的影响,对未来气溶胶的吸湿性测量与研究进行了展望。

1 气溶胶吸湿性的主要测量方法

1.1 粒径吸湿增长测量方法

测量粒径吸湿增长是目前测量吸湿性应用最广泛的方法。1978 年, Liu 等^[21]发明串联差分电迁移率分析仪(TDMA)。此后,研究表明 TDMA 测量的尺寸分辨率很高,可达 1%^[22]。TDMA 不仅可以测量湿度增加(humidity-TDMA)引起的气溶胶粒径吸湿增长,还可以用来测量由于其他外加条件(如升温)导致的变化^[23]。HTDMA 系统可以观测气溶胶粒径谱分布和粒径吸湿增长因子,从而估算气溶胶的化学组分和混合状态,目前在测量吸湿增长方面得到了非常广泛的应用^[24-28]。

HTDMA 仪器由差分迁移分析仪(DMA)、粒子

干燥管、中和器、加湿管以及粒子计数器(CPC)组成。环境气溶胶颗粒通过气溶胶干燥器后,其 RH 降低到 15% 以下,干燥后的气溶胶流经电器中和器进行电中和,然后通过第一台 DMA(DMA1)。DMA1 通过电压的变化,筛选出准单分散的气溶胶颗粒,之后这些粒子分为两路:一部分粒子进入冷凝计数器(CPC1)计数;另一部分气溶胶通过加湿段,被加湿到一定的 RH,然后通过第二台 DMA(DMA2),并由 CPC2 监测离开加湿段的气溶胶颗粒,从而得出气溶胶粒径大小分布及 $Gf(RH)$ ^[11, 29]。

Gf 是指在一个设定的 RH 下,加湿粒径(d_w)和干燥粒径(d_0)的比值^[29],其计算公式如下:

$$Gf = d_w / d_0 \quad (1)$$

混合气溶胶的平均粒径吸湿增长因子(Gf_{mean})可由 ZSR 混合定律获得:

$$Gf_{mean} = \sum_i [\varepsilon_i Gf(RH)_i]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

式中 ε_i 为第 i 组分的体积分数。

由于 2 个 DMA 在选择粒径时所带来的误差,原始的 HTDMA 数据需要进行反演才能得到吸湿增长因子概率密度(Gf -PDF),目前应用最广的反演算法是 Gysel 等^[30]提出的 TDMAinv 算法。该算法将反演的 Gf -PDF 表示为分段线性函数,其主要优点是计算结果与初始值无关,特别适合分析大型 TDMA 数据集。

1.2 散射吸湿增长测量方法

早在 20 世纪 70 年代, Covert 等^[31]就开始应用加湿浊度计系统,测量气溶胶的光散射吸湿增长。该系统中,湿度控制系统用来调节 RH,浊度仪用来测量加湿前后(干浊度仪测量加湿前,湿浊度测量加湿后)的气溶胶散射系数。此后的研究中所使用的加湿浊度仪,都是在此基础上不断优化,从而提高散射系数的测量精度。

常用的加湿浊度仪主要分为单波段和多波段 2 种。单波段浊度仪只能在 1 种波长下测量散射系数,目前应用较为广泛的是多波段浊度仪(Aurora 3000),可以在多个波段(450、525、630 nm)下研究气溶胶吸湿性增长^[32]。样气先经过干燥管后流经 Y 型不锈钢管分流器,之后分为两路:一路样气通入干浊度计,测量干燥状态下的气溶胶散射系数;另一路样气先经加湿管加湿后,进入湿浊度计,测量加湿后的气溶胶散射系数,从而得出气溶胶的 $f(RH)$ 。温湿探头同时记录加湿后样气的温度、湿度。加湿单元采用水汽渗透加湿方法,半透膜能够渗透水汽分子,加湿管内的气溶胶粒子,而液滴被膜阻挡无法渗透出。温度越高,水汽渗透效率越高,加湿效率越

高, 加湿后的 RH 可以达到 90%。

气溶胶散射吸湿增长因子 $f(\text{RH}, \lambda)$ 为吸湿后气溶胶散射系数与吸湿前的比值:

$$f(\text{RH}, \lambda) = \sigma_{\text{sp}}(\text{RH}, \lambda) / \sigma_{\text{sp}}(\text{dry}, \lambda) \quad (3)$$

该系统使用 LED 灯做光源, 减少热量损失, 增加了热反射镜, 并且加入 2 台水浴箱交替控制加湿过程, 可大大提高加湿循环的时间分辨率, 将水循环时间缩短至 1 h, 提高加湿效率。

1.3 其他测量方法

除以上 2 种测量方法外, 还有电动力学天平法、光悬浮法、电子显微镜法及光谱法等技术, 不同方法的原理及适用范围如表 1 所示。

表 1 气溶胶吸湿性测量方法总结

Table 1 Summary of techniques for aerosol hygroscopicity measurements

测量方法	原理	粒径范围	测量参数	优点	缺点	数据来源
电动力学天平法	通过调节电场使单个带电粒子悬浮, 令其电场力与重力平衡	1~100 μm	不同 RH 下悬浮颗粒质量变化	可以测量单颗粒的质量吸湿性, 与样品的形态无关	对复杂混合的样品不能准确测量	文献[33]
光悬浮法	激光强度的变化使颗粒移至焦点, 散射力与梯度力达到平衡	2~20 μm	不同 RH 下悬浮颗粒粒径变化	颗粒物呈悬浮态, 减少了基底接触的影响	对复杂的实际大气不能准确测量	文献[34]
吸湿性串联差分电迁移率分析仪	测量不同 RH 下气溶胶电迁移率粒径的变化	<1 μm	不同 RH 下气溶胶粒径变化	可以得到气溶胶的粒径分布情况, 广泛应用于实验室与外场观测	价格昂贵, 对于低 RH 下难溶有机物的粒径测量不够精确	文献[29]
吸湿性浊度仪	测量不同 RH 下的气溶胶散射系数的变化	几 μm ~几 nm	不同 RH 下气溶胶散射系数的变化	高时间分辨率, 从整体上研究气溶胶吸湿增长, 对评估能见度与辐射强迫有重要意义	加湿效率较低, 对于非球形粒子的测量不够精确	文献[35-36]
电子显微镜	监测不同 RH 下颗粒物形态的高分辨率图像, 分为扫描电子显微镜和透射电子显微镜	>10 nm	不同 RH 下颗粒物形态大小、混合状态的变化	较为直观地表征颗粒物吸湿前后形态大小的变化	不能精确测量吸水量	文献[37-38]
原子力显微镜	监测不同 RH 下颗粒物形态的高分辨率图像	>10 nm	不同 RH 下颗粒物形态大小、混合状态的变化	较为直观地表征颗粒物吸湿前后形态大小的变化, 可在常压条件下监测	成像范围小, 效率低, 受探针影响大	文献[39]
傅里叶变换红外光谱法	测量颗粒物吸收干涉光路的能量, 通过傅里叶变换得到不同 RH 红外光谱图		不同 RH 下颗粒物的红外光谱	准确表征颗粒物在吸水过程中的红外吸收光谱变化, 测量速度快	不能给出定量的结果	文献[40-41]
拉曼光谱法	测量颗粒物不同 RH 下的拉曼光谱, 对红外光谱进行补充		不同 RH 下颗粒物的拉曼光谱	准确表征颗粒物在吸水过程中的拉曼光谱变化, 对晶体结构敏感	对低吸湿性颗粒测量不够准确	文献[42]

2 气溶胶粒径吸湿增长的相关计算

气溶胶的吸湿过程中粒径的增长可以用 Köhler 理论来表述。在一定的 RH 下, 气溶胶会吸收水分与环境水汽压平衡, 由开尔文效应和溶质效应可以得出下列公式^[1]:

$$S = a_w \exp\left(\frac{4\sigma_w M_w}{RT\rho_w D_p}\right) \quad (4)$$

式中: S 为饱和度; a_w 为水活度; σ_w 为表面张力; M_w 为水的摩尔质量; ρ_w 为水密度; D_p 为液滴直径; R 为理想气体常数; T 为温度。经典 Köhler 理论对无机组分更加适用, 但对于气溶胶中的有机组分却很难描述。

针对这种情况, Petters 等^[43] 引入了吸湿性参数 (κ), 可以更好地表述吸湿性:

$$\frac{1}{a_w} = 1 + \kappa \frac{V_s}{V_w} \quad (5)$$

式中: V_s 为干颗粒体积; V_w 为水的体积。

对于处于平衡状态的多组分体系, 可应用 Zdanovskii-Stokes-Robinson 定律^[44], 得到粒径吸湿增长因子 Gf 与 RH 的关系:

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

其中, $A = \frac{4\sigma_w M_w}{RT\rho_w D_p}$ 。

ZSR 定律是最为简单、常用的预测气溶胶吸湿性的定律, 除此之外还有 E-AIM、ISORROPIA 和 AIOMFAC 等模型应用较为广泛^[45-47], 每种模型的适用条件和计算方法不同。

3 影响气溶胶吸湿性的因素

3.1 粒径对吸湿性的影响

由于开尔文效应的影响, 粒径小于 50 nm 的粒子, Gf 随粒径大小的变化会偏离理论值。纳米级气溶胶同时会受到纳米效应的影响, 粒径减小到一定

程度时潮解特性会发生明显变化^[48]。Park 等^[49]运用 HTDMA 与 TEM 测量多种纳米粒子〔NaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、KCl 等〕的吸湿性,发现 30、50、80 nm 的 NaCl 粒子具有与 100 nm 颗粒相同的潮解行为,但对于小于 20 nm 粒子的潮解相对湿度(DRH)明显增加,8 nm 的 DRH 甚至达到了 83%;相反, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 DRH 不受粒径大小的影响,无明显潮解行为。Zieger 等^[50]用不同的实验室方法生成海盐气溶胶,发现无机海盐的吸湿性增长比纯 NaCl 低 8%~15%,并发现小于 150 nm 的无机海盐颗粒的吸湿性随粒径减小而增加。而对于易分解的 NH_4NO_3 和 NH_4Cl ,其吸湿性对于 RH 和 d_0 十分敏感,在 DRH 以下,当 RH 小于 5% 时,所有粒径大小的粒子 Gf 都接近于 1.00^[51]。Shen 等^[52]将吸湿性研究扩展到粒径大小为 600 nm 的气溶胶,发现对于 D_p 大于 300 nm 的气溶胶有很多弱吸湿性组分(LH),导致吸湿性降低。Ying 等^[53]研究 D_p 小于 50 nm 的 NaNO_3 粒子,发现颗粒物吸湿性与形状相关,50 nm 圆形粒子(Gf 约为 1)和 50 nm 角形粒子(Gf 大于 1)吸湿性不同,10 nm 以下的 NaNO_3 粒子会收缩和消失。实验室中高饱和度下的无机胶热力学数据还十分缺乏,10 nm 以下的纳米级气溶胶吸湿性还需要进一步地研究。

同样地,对于有机气溶胶的粒径效应还研究得不透彻,除了实验室仪器限制^[54],还与有机物的易挥发性有关,这会导致 HTDMA 测量过程中纳米级粒子的缺失^[1]。Lei 等^[55]运用纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪(nano-HTDMA)研究左旋葡聚糖和葡萄糖气溶胶,发现粒径小于 20 nm 时,Gf 对于粒径大小不敏感;而粒径小于 6 nm 时,左旋葡聚糖的 Gf 与粒径大小有明显的相关性。

3.2 化学组分对吸湿性的影响

大气颗粒物的吸湿性与化学组分密切相关。环境气溶胶含有大量的无机盐(硝酸盐、铵盐、硫酸盐、氯盐等),他们的吸湿性对于气溶胶产生重要的影响,多为强吸湿性。Gibson 等^[56]用 HTDMA、CCNC 和 FITR 研究无机粒子,发现粒径为 100 nm 的 NaNO_3 的 Gf 随 RH 升高而增加,并发现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在达到 DRH 之前,直径没有变化,达到潮解湿度后直径开始增加。除了 NaCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,对 NaNO_3 、 NaClO_4 等无机盐粒子的研究也较多。Zhang 等^[57]用物理吸附分析仪来研究无机盐粒子的潮解现象,测得 NaNO_3 的 DRH 为 74.5%, NaClO_4 为 46.9%,并发现水吸附过程有 2 个阶段(吸附过程与液滴稀释过程)。

有机物对气溶胶吸湿性有重要影响,环境大气中主要存在大量的二次有机气溶胶(SOA)以及水溶性有机物(WSOC),引起了学者的广泛关注。Varutbangkul 等^[58]测量了由倍半萜烯光氧化产生的 SOA,发现 RH 为 85% 时,Gf 低于 1.05。Chu 等^[59]进行烟雾箱试验研究 α -蒎烯的吸湿性,发现与 O_3 相比,引入氢氧自由基生成的颗粒 Gf 升高得更加明显。有机硫酸盐(OS)是 SOA 的重要组成部分,可以通过氢氧自由基、 NO_3 、 O_3 氧化 BVOCs 产生。Estillore 等^[60]用 HTDMA 测量发现,OS 的 Gf 在 1.29~1.50(RH 为 85%),在低 RH(小于 30%)下也可以吸水。Han 等^[61]利用 HTDMA 研究氨基酸,发现天冬氨酸可以连续吸收水分,但 Gf 略低(小于 1.3),谷氨酸和丝氨酸的 Gf 随 RH 升高逐渐增强。

实际的环境大气中,气溶胶是多组分共存的混合物,因而多组分之间的相互作用及气溶胶的混合状态会对气溶胶的吸湿性产生复杂的影响。气溶胶中的无机物与有机物混合会使吸湿性发生改变。Asadzadeh 等^[62]研究烷基铵盐与无机盐混合物的吸湿行为,发现将有机物与 NaCl 混合后,DRH 和 κ 相对于纯 NaCl 有所降低。有机物壳会滞后 NaCl 的完全潮解点,并且有机壳越厚这种滞后作用越明显^[63]。无机物与有机物的干质量比对混合颗粒的吸湿性有重要影响。Bouzidi 等^[64]利用 HTDMA 研究发现, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与有机酸的混合物在 RH 较低时逐渐吸收水分,随后在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 DRH 附近颗粒物直径迅速增加。

生物气溶胶是大气气溶胶中的重要部分,包括细菌、古菌、病毒、藻类以及孢子、花粉等,生物气溶胶的吸湿性对人类健康及全球气候至关重要^[65]。Lee 等^[66]在实验室研究细菌的吸湿性发现,大肠杆菌及枯草芽孢杆菌在 RH 大于 85% 时吸湿增长明显,Gf 分别高达 1.34 和 1.16。Tang 等^[67]在实验室对 6 种风媒植物花粉(美洲山杨、美洲黑杨、豚草、玉米、山核桃、纸桑树)的吸湿性进行研究,发现它们具有强吸湿性,花粉质量吸湿增长 30%~50%(RH 为 90%, T 为 25 $^{\circ}\text{C}$)。Chen 等^[68]首次测量了我国 11 种花粉(6 种风媒花粉、5 种虫媒花粉)的吸湿性,发现所有花粉均表现出一定的吸湿性,在 RH 为 90%、 T 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, κ 为 0.036~0.048。同时,花粉颗粒的吸湿增长会造成其形态结构的改变。贾嘉等^[69]结合扫描电子显微镜研究花粉颗粒的吸湿性增长,发现锦带花花粉颗粒在干燥状态时表现为一种内部镂空的塌陷结构,而在吸湿过程中颗粒会鼓起并逐渐接近于球形。

矿尘气溶胶是对流层中最主要的气溶胶之一,其寿命可达到数天,传输可达数千公里,它可以通过影响太阳辐射进而影响全球气候效应等^[6]。矿尘颗粒在一定的 RH 下会吸收水分,水分吸附在颗粒表面,随着吸湿增强吸附水的层数增加。Ma 等^[70]用 HTDMA 测量了实验室生成的 100 nm 的 CaCO_3 颗粒,发现在 RH 为 52% 时,颗粒表面形成了 1 层吸附水,在 RH 为 90% 时形成 2 层, RH 为 95% 时增加到 3 层。伊利石气溶胶颗粒在 532 nm 处的消光吸湿增长随 RH 增大而增强,生长因子在较低 RH 时小于 1,可能是由于颗粒物形态的变化^[71]。颗粒物的老化也会对矿尘气溶胶吸湿性产生重要作用。Al-Abadleh 等^[72]发现, CaCO_3 单晶体在一定条件(RH 为 23%, T 为 295 K)下暴露于 HNO_3 后,其吸附的水量显著增加,这是因为其表面因老化形成了 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。

3.3 混合结构对吸湿性影响

气溶胶的混合结构对于研究气溶胶吸湿性具有重要意义。Müller 等^[73]在日本运用 HTDMA 与云凝结核计数器研究夏季气溶胶的吸湿性,发现在 7 月 9—11 日气溶胶为以有机物为主的外混状态,从而导致了气溶胶吸湿性降低。而 Hersey 等^[74]发现在气溶胶从洛杉矶西部向东部演变的过程中,其从外部混合状态过渡到内部混合状态,导致 κ_{CCN} 和 κ_{GF} 的差异变大。气溶胶的混合状态具有昼夜变化。Yin 等^[75]研究冬夏两季广州城市气溶胶发现,在白天气溶胶以外部混合为主, κ 较大,吸湿性较强;在夜间和清晨则更倾向于内部混合, κ 较小,吸湿性较弱。Sarangi 等^[76]运用单颗粒烟尘光度计和 HTDMA 研究难熔黑碳气溶胶发现,对于爱根核模态(D_p 小于 100 nm)的颗粒多为难熔黑碳,吸湿性较低;而积聚模态(D_p 大于等于 100 nm)的颗粒含有大量的非难熔黑碳,吸湿性较高。

城市地区受人为源影响,污染天气过程频发。污染条件对颗粒物混合状态有重要影响。在重度污染事件过程中,受一次排放物的影响,小颗粒外混程度更强,吸湿性更低^[26]。Xia 等^[77]利用吸湿性浊度计研究北京市气溶胶,发现散射系数和吸收系数随着污染物累积而增加,但是 SAE 却下降,即粗颗粒物对散射和吸收的贡献增加,并且细颗粒(SAE 大于 1.5)的吸湿性比粗颗粒(SAE 小于 1.0)的吸湿性更强。黑碳气溶胶在受人为污染的大气边界层(PBL)中,其包裹层厚度增大,污染期的吸湿性参数($\kappa_{\text{BCpollution}}$ 为 0.24 ± 0.03)相比于清洁期吸湿性参数(κ_{BCclean} 为 0.15 ± 0.02)更高^[78]。Lee 等^[79]研究东亚

污染羽流发现,当黑碳与有机碳(OC)和灰尘颗粒混合时,质量吸收截面(MACs)很高,并且 OC 含量较高的气溶胶 MACs 随 RH 增高而减小。Ding 等^[80]研究天津重污染期间的气溶胶吸湿性,发现 RH 为 80% 时,积聚模式粒子的 Gf 在污染日为 1.30~1.45,高于清洁日(1.2~1.3)。Yuan 等^[81]研究了成都冬季污染期间的气溶胶吸湿性,发现在清洁期和污染累积期,更多直径大于 80 nm 的气溶胶被内部混合,导致气溶胶吸湿性增强。

4 气溶胶吸湿性对光学特性的影响

4.1 气溶胶的 Mie 散射理论

散射是指电磁波在通过折射率非均一性的介质时,入射波波阵面扰动,造成入射波一部分能量偏移原传播方向而向其他方向发射的过程。1908 年,德国科学家 Gustav Mie 运用麦克斯韦方程,在适当的边界条件下,给出了球状粒子散射的精确解^[82]。Mie 散射理论中,以电磁波传播的光波遇到球状粒子后,一部分被吸收转变为其他形式的能量,另一部分改变传播方向发生散射。该理论的前提是颗粒的粒径与入射光波相当,即尺寸参数 $\alpha \approx 1$ ($\alpha = \pi D_p / \lambda$),适用于可见光条件下的气溶胶散射^[1]。

Mie 散射理论中的 a_n 和 b_n 是 Mie 散射系数,为复数形式,是计算 σ_{ap} 及 σ_{sp} 的关键,可表示为:

$$a_n = \frac{\psi_n(m\alpha)\psi'_n(\alpha) - \psi_n(\alpha)\psi'_n(m\alpha)}{m\psi_n(m\alpha)\zeta'_n(\alpha) - \zeta_n(\alpha)\psi'_n(m\alpha)} \quad (7)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(m\alpha)\psi'_n(\alpha) - m\psi_n(\alpha)\psi'_n(m\alpha)}{\psi_n(m\alpha)\zeta'_n(\alpha) - m\zeta_n(\alpha)\psi'_n(m\alpha)} \quad (8)$$

式中: α 为尺寸参数, m 为复折射指数, ψ_n 与 ζ_n 是黎卡提-贝塞尔(Ricatti-Bessel)函数^[83]。复折射指数是表征气溶胶光学性质的重要参量之一,由实部和虚部组成,实部表示粒子对光的散射能力,虚部表示粒子对光的吸收能力^[1],可用 $m = m_r + m_i \times i$ 表示^[84]。

通过上述表达式,可以推导出与球形粒子散射特性相关的其他光学参数。对于折射率非均一的介质,粒子的消光截面(C_{ext})包括散射截面(C_{sca})和吸收截面(C_{abs})。散射效率(Q_{sca})是粒子的散射截面与几何横截面的比值,同理可得到消光效率(Q_{ext})和吸收效率(Q_{abs}):

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}} \quad (9)$$

Mie 散射理论中,散射效率与吸收效率可以用 a_n 和 b_n 计算得到:

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (10)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (11)$$

式中 Re 为取复数的实数部分。

Mie 散射理论至今已有 100 多年的历史,他不断地被发展完善,并广泛运用于各个领域。Mie 散射理论用来计算粒子直径与波长相当的情况,适用于绝大多数气溶胶的散射,并且可以与瑞利散射理论相结合解释大多数的大气光学现象。在真实大气中的气溶胶大多可认为是球形颗粒,结合复折射指数,可以通过 Mie 散射理论计算 σ_{sp} 及 σ_{ext} , 进一步可计算后向散射比(BSF)、单次散射反照率(ω_0)、SAE 等光学参数^[85]。Mie 散射理论对于研究气溶胶光学性质具有重要意义。

含有吸湿性化学组分的气溶胶在吸水增长后,有更多的粒子增长到光散射能力更强的粒径范围内,气溶胶含水量增加,复折射指数发生变化。随着吸湿增长,气溶胶粒子群的散射系数、后向散射系数增加,从而对大气能见度及辐射强迫造成影响^[86-87]。

4.2 气溶胶吸湿性对能见度的影响

大气能见度(VIS)是公众对空气质量的直接视觉感受,随着我国经济的发展,城市中的低能见度事件在社会上引起广泛关注。根据柯斯密德(Koschmieder)定律,能见度可表示为与消光系数的反比关系:

$$\text{VIS} = K/\sigma_{\text{ext}} \quad (12)$$

式中 K 在不同观测中取值不同的,一般取 3.0^[19]。

自 2013 年国家颁布一系列大气污染控制措施以来,我国许多地区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度显著降低,但由于能见度对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的非线性效应,大气低能见度事件没有得到同等程度的削弱,尤其是冬季^[19,88-89]。如 Xu 等^[90] 研究表明,在严格的减排措施下,珠三角地区大气颗粒物质量浓度降低了 30%,然而低能见度事件频率却只降低了 5% 左右。在低 RH 下,能见度主要受气溶胶质量浓度影响;而随着 RH 增大,气溶胶吸湿增长导致光散射增强,促使能见度下降^[31,91-93]。Xue 等^[94] 利用吸湿性浊度仪研究表明,随着气溶胶吸湿增长,光学吸湿性参数(κ_{sca})增强与体积散射效率(VSE)增强,导致能见度下降。Liu 等^[88] 研究发现,随着颗粒物中硝酸铵的比例上升,粒径吸湿增长因子 Gf 呈上升趋势,增加了消光,使能见度降低。

大气颗粒物中的液态水含量(ALWC)是颗粒物主要成分之一,对空气中颗粒物总质量浓度、大气化学反应速率以及大气光学性质有重要作用^[95]。随着环境 RH 的增大,气溶胶吸湿增长由固态变为液态,当环境 RH 大于 80% 时,气溶胶中亲水性的化学组

分吸湿长大,其吸湿增长的速度变快,ALWC 占据总体积的很大一部分^[96]。ALWC 将会影响气溶胶的光学特性,使气溶胶消光增加,促使能见度下降。Young 等^[97] 研究发现,大气颗粒物中的 NO_3^- 与 ALWC 的相互作用,使气溶胶吸湿性增强,增加了消光,能见度降低。Deng 等^[98] 研究广州的一次重污染事件发现,高环境 RH 导致气溶胶吸湿增长加强,ALWC 变高,颗粒物粒径增加到更有利于光散射的范围,降低了能见度。Ting 等^[99] 研究发现,在 RH 从 60% 增加到 90% 的情况下,ALWC 对颗粒物消光贡献最大,使能见度降低了约 15 km。

4.3 气溶胶吸湿性对大气辐射的影响

大气中的气溶胶在地球大气辐射平衡和全球气候变化中发挥着重要作用,它可以通过吸收和散射太阳光直接影响地球的大气辐射平衡^[100-102]。气溶胶光学特性是准确估计气候模型中气溶胶直接辐射强迫(DARE)的关键输入参数^[103]。通常,气溶胶光学特性是在干燥条件下测量的(RH 小于 40%),以保证测量的有效性^[104]。而气候模型中,对气溶胶辐射强迫的估计缺乏足够的与 RH 有关的气溶胶光学参数作为输入参数。因此,研究气溶胶吸湿性对估计辐射强迫,提高气候模型的准确度有重要作用。

RH 对直接辐射强迫的影响可用以下公式^[105]表示:

$$\Delta F(\text{RH}) \approx -DS_0 T_{\text{atm}}^2 (1 - A_c) \omega_0(\text{RH}) \beta(\text{RH}) \delta(\text{RH}) \left\{ (1 - R_s)^2 - \left[\frac{2R_s}{\beta(\text{RH})} \right] \left\{ \left[\frac{1}{\omega_0(\text{RH})} \right] - 1 \right\} \right\} \quad (13)$$

式中: D 为相对昼长; S_0 为太阳常数; T_{atm} 为大气透过率; A_c 为云量分数。这些参数都与 RH 无关。光学厚度(δ)、向上散射比(β , 由后向散射比 b 计算而得)和单次散射反照率(ω_0 , $\omega_0 = \sigma_{\text{sp}}/\sigma_{\text{ext}}$)与 RH 有关^[87,106],对辐射强迫的估计至关重要。Tao 等^[107] 研究华北平原典型气溶胶的 ω_0 , 发现 ω_0 的增强从 RH 为 55% 时的 0.89 持续增加到 RH 为 94% 时的 0.95。Gloria 等^[106] 研究发现, RH 的增加导致 ω_0 增加, β 减少,气溶胶辐射强迫的冷却效应变大($\Delta F < 0$)。

相对于干燥条件下,一定 RH 下的辐射强迫与 $f(\text{RH})$ 、 ω_0 和 β 有关,可用下式表示^[87]:

$$\frac{\Delta F(\text{RH})}{\Delta F(\text{dry})} = \frac{\beta(\text{RH})}{\beta(\text{dry})} f(\text{RH}) \left\{ \frac{(1 - R_s)^2 - \left[\frac{2R_s}{\beta(\text{RH})} \right] \left\{ \left[\frac{1}{\omega_0(\text{RH})} \right] - 1 \right\}}{(1 - R_s)^2 - \left[\frac{2R_s}{\beta(\text{dry})} \right] \left\{ \left[\frac{1}{\omega_0(\text{dry})} \right] - 1 \right\}} \right\} \quad (14)$$

Xia 等^[104] 在北京观测发现,随着 RH 的增加,

β 减少, ω_0 增加, 在 RH 为 80% 时, 气溶胶辐射强迫是干燥条件下的 1.48 倍 [$\Delta F(80\%)/\Delta F(\text{dry})$ 为 1.48]。同样地, Cheng 等^[20] 发现广州地区的 $\Delta F(80\%)/\Delta F(\text{dry})$ 约为 1.4。Im 等^[108] 研究美国东部气溶胶发现, 大陆污染气团和大陆清洁气团的 $\Delta F(80\%)/\Delta F(\text{dry})$ 分别为 1.46 和 1.44, 不同来源的气团相差不大。气溶胶的直接辐射强迫对 RH 高度敏感。Fierz-Schmidhauser 等^[87] 发现, 气溶胶辐射强迫随着 RH 的增加而增加, 但是当考虑 β 和 ω_0 随 RH 的变化时, 气溶胶辐射强迫会略有下降。Luoma 等^[109] 研究气溶胶辐射强迫的长期变化发现, 气溶胶倾向于对气候产生冷却效应, 并发现 b 对 RH 的敏感性高于 ω_0 , 夏季 RFE 更小。

除了地面观测之外, 还有一些学者研究了 RH 对柱状气溶胶垂直光学性质的影响。气溶胶的吸湿增长导致气溶胶光学厚度(AOD)随着 RH 增加, 从而使地表和大气层顶的气溶胶辐射强迫随 RH 增加^[110]。Shinozuka 等^[111] 在飞机上使用 2 台浊度仪进行观测, 研究了 RH 对环境 AOD 的影响, 发现由于吸湿作用而产生的 AOD 部分占了 37%。Brock 等^[112] 对 AOD 进行观测的敏感试验, 发现 AOD 对 RH 高度敏感, 在 RH 为 10%~90% 时, AOD 在 0.137~0.305 之间变化。Kuang 等^[113] 研究华北平原夏季气溶胶发现, 对于大气层顶(TOA)处的直接辐射强迫, 由于吸湿增长所导致的 AOD 与 ω_0 的增加大大增强了气溶胶引起的冷却效应, 而不对称因子(g)对 RH 的依赖性将对此进行一定的补偿。

5 结语

气溶胶的粒径吸湿增长多用 HTDMA 进行测量, 得到粒径吸湿增长因子 G_f ; 散射吸湿增长与气溶胶的光学性质有关, 利用浊度仪可以测量出散射吸湿增长因子 $f(\text{RH}, \lambda)$ 。气溶胶的吸湿性可用吸湿性参数 κ 表示, 粒径、化学组分、污染条件及混合状态对气溶胶吸湿性产生重要影响。气溶胶吸湿增长后将改变液态水含量, 复折射指数发生变化, 从而影响气溶胶对光的散射能力, 对大气能见度和辐射强迫方面产生影响。研究气溶胶吸湿性对于更好地分析污染物来源、空气质量的影响因素以及人类健康效应具有重要意义。

气溶胶在观测手段、研究方法等方面还需要进一步地研究。第一, 受限于温度、RH 的调节能力, 目前吸湿增长测量系统的 RH 多局限在 90% 以下, 针对高 RH(大于 95%)吸湿增长测量系统的研究还不足。第二, 目前气溶胶吸湿性的地面观测数据较为

充足, 但是缺少垂直观测数据, 未来气溶胶吸湿性的高海拔观测还应进一步增加。第三, 对于颗粒物吸湿增长与形态的关系研究还不够深入, 需要进一步分析不同吸湿性的气溶胶形态、表面张力和黏度的变化规律。第四, 国内对于气溶胶光学吸湿增长的研究多集中在吸湿状态下的光学参数的测量, 但对于脱水状态下的气溶胶光学特征研究不足, 未来应广泛进行脱水状态下的吸湿性研究。

参考文献

- [1] SEINFELD J H, PANDIS S N, NOONE K. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[J]. *Physics Today*, 1998, 51(10): 88-90.
- [2] 关攀博, 师华定, 高庆先, 等. 中国地区黑碳气溶胶的气候效应模拟[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(4): 418-423.
GUAN P B, SHI H D, GAO Q X, et al. Study on black carbon aerosol simulation of climate effect in China[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2017, 7(4): 418-423.
- [3] 李英华, 姚立英, 姚青, 等. 2013—2016年天津城区大气能见度的变化特征与影响因素[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(4): 349-358.
LI Y H, YAO L Y, YAO Q, et al. Analysis of variation characteristics and influencing factors of atmospheric visibility in Tianjin urban area from 2013 to 2016[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(4): 349-358.
- [4] 郭云, 蒋玉丹, 黄炳昭, 等. 我国大气PM_{2.5}及O₃导致健康效益现状分析及未来10年预测[J]. 环境科学研究, 2021, 34(4): 1023-1032.
GUO Y, JIANG Y D, HUANG B Z, et al. Health impact of PM_{2.5} and O₃ and forecasts for next 10 years in China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(4): 1023-1032.
- [5] ADAMS J R, MERZ A R. Hygroscopicity of fertilizer materials and mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1929, 21(4): 305-307.
- [6] TANG M J, CZICZO D J, GRASSIAN V H. Interactions of water with mineral dust aerosol: water adsorption, hygroscopicity, cloud condensation, and ice nucleation[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4205-4259.
- [7] 王宗爽, 付晓, 王占山, 等. 大气颗粒物吸湿性研究[J]. 环境科学研究, 2013, 26(4): 341-349.
WANG Z S, FU X, WANG Z S, et al. Research progress of the hygroscopicity of atmospheric particles[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(4): 341-349.
- [8] TANG M J, WHITEHEAD J, DAVIDSON N M, et al. Cloud condensation nucleation activities of calcium carbonate and its atmospheric ageing products[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2015, 17(48): 32194-32203.
- [9] KNOPF D A, ALPERT P A, WANG B B. The role of organic aerosol in atmospheric ice nucleation: a review[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(3): 168-202.
- [10] 钟佳利, 王炜罡, 彭超, 等. 大气气溶胶吸湿性及其对环境的影响

- 响[J]. 化学进展, 2022, 34(4): 801-814.
- ZHONG J L, WANG W G, PENG C, et al. Atmospheric aerosol hygroscopicity and their influence on environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(4): 801-814.
- [11] 钱小东. 大气气溶胶VH-TDMA装置建立及吸湿和挥发特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [12] TAN H B, CAI M F, FAN Q, et al. An analysis of aerosol liquid water content and related impact factors in Pearl River Delta[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1822-1830.
- [13] ZHANG S N, SHEN X J, SUN J Y, et al. Atmospheric particle hygroscopicity and the influence by oxidation state of organic aerosols in urban Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 124: 544-556.
- [14] LIU X G, ZHANG Y H, CHENG Y F, et al. Aerosol hygroscopicity and its impact on atmospheric visibility and radiative forcing in Guangzhou during the 2006 PRIDE-PRD campaign[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 60: 59-67.
- [15] D'ANGELO L, ROVELLI G, CASATI M, et al. Seasonal behavior of $PM_{2.5}$ deliquescence, crystallization, and hygroscopic growth in the Po Valley (Milan): implications for remote sensing applications[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 176/177: 87-95.
- [16] CUI F P, CHEN M D, MA Y, et al. An intensive study on aerosol optical properties and affecting factors in Nanjing, China[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2016, 40: 35-43.
- [17] TIAN P, WANG G F, ZHANG R J, et al. Impacts of aerosol chemical compositions on optical properties in urban Beijing, China[J]. *Particuology*, 2015, 18: 155-164.
- [18] LI L, CHEN J M, WANG L, et al. Aerosol single scattering albedo affected by chemical composition: an investigation using CRDS combined with MARGA[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 124: 149-157.
- [19] CHEN J, ZHAO C S, MA N, et al. A parameterization of low visibilities for hazy days in the North China Plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(11): 4935-4950.
- [20] CHENG Y F, WIEDENSOHLER A, EICHLER H, et al. Relative humidity dependence of aerosol optical properties and direct radiative forcing in the surface boundary layer at Xinken in Pearl River Delta of China: an observation based numerical study[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6373-6397.
- [21] LIU B Y H, PUI D Y H, WHITBY K T, et al. The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1978, 12(1/2/3): 99-104.
- [22] 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(5): 771-787.
- [23] BILDE M, BARSANTI K, BOOTH M, et al. Saturation vapor pressures and transition enthalpies of low-volatility organic molecules of atmospheric relevance: from dicarboxylic acids to complex mixtures[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 4115-4156.
- [24] CHEN J, LI Z Q, LV M, et al. Aerosol hygroscopic growth, contributing factors, and impact on haze events in a severely polluted region in Northern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(2): 1327-1342.
- [25] LIU Q F, JING B, PENG C, et al. Hygroscopicity of internally mixed multi-component aerosol particles of atmospheric relevance[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 125: 69-77.
- [26] WANG X, SHEN X J, SUN J Y, et al. Size-resolved hygroscopic behavior of atmospheric aerosols during heavy aerosol pollution episodes in Beijing in December 2016[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 194: 188-197.
- [27] WANG X N, YE X N, CHEN H, et al. Online hygroscopicity and chemical measurement of urban aerosol in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95: 318-326.
- [28] WU Z J, ZHENG J, SHANG D J, et al. Particle hygroscopicity and its link to chemical composition in the urban atmosphere of Beijing, China, during summertime[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(2): 1123-1138.
- [29] SWIETLICKI E, HANSSON H C, HÄMERI K, et al. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments: a review[J]. *Tellus B*, 2008, 60(3): 432-469.
- [30] GYSEL M, McFIGGANS G B, COE H. Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2009, 40(2): 134-151.
- [31] COVERT D S, CHARLSON R J, AHLQUIST N C. A study of the relationship of chemical composition and humidity to light scattering by aerosols[J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1972, 11(6): 968-976.
- [32] 刘宏剑, 赵春生. 高时间分辨率加湿浊度计系统设计研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2016, 52(6): 999-1004.
- LIU H J, ZHAO C S. Design of a humidified nephelometer system with high time resolution[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2016, 52(6): 999-1004.
- [33] CHAN M N, CHOI M Y, NG N L, et al. Hygroscopicity of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols: amino acids and biomass burning derived organic species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6): 1555-1562.
- [34] WILLS J B, KNOX K J, REID J P. Optical control and characterisation of aerosol[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 481(4/5/6): 153-165.
- [35] 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.
- [36] 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.
- 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.

- [37] GRIFFITHS P T, BORLACE J S, GALLIMORE P J, et al. Hygroscopic growth and cloud activation of pollen: a laboratory and modelling study[J]. *Atmospheric Science Letters*, 2012, 13(4): 289-295.
- [38] BAI Z P, JI Y, PI Y Q, et al. Hygroscopic analysis of individual Beijing haze aerosol particles by environmental scanning electron microscopy[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 172: 149-156.
- [39] RAY K K, LEE H D, Jr GUTIERREZ M A, et al. Correlating 3D morphology, phase state, and viscoelastic properties of individual substrate-deposited particles[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(12): 7621-7630.
- [40] GOODMAN A L, BERNARD E T, GRASSIAN V H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(26): 6443-6457.
- [41] GUSTAFSSON R J, ORLOV A, BADGER C L, et al. A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: drift spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(12): 3415-3421.
- [42] CHU Y X, SAUERWEIN M, CHAN C K. Hygroscopic and phase transition properties of alkyl aminium sulfates at low relative humidities[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics:PCCP*, 2015, 17(30): 19789-19796.
- [43] 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.
- [44] CLEGG S L, SEINFELD J H. Improvement of the Zdanovskii-Stokes-Robinson model for mixtures containing solutes of different charge types[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(6): 1008-1017.
- [45] NENES A, PANDIS S N, PILINIS C. Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(10): 1553-1560.
- [46] WEXLER A S, CLEGG S L. Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , and H_2O [J]. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*, 2002, 107(D14): ACH14-1.
- [47] ZUEND A, MARCOLLI C, LUO B P, et al. A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(16): 4559-4593.
- [48] BISKOS G, RUSSELL L M, BUSECK P R, et al. Nanosize effect on the hygroscopic growth factor of aerosol particles[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(7): L07801.
- [49] PARK K, KIM J S, MILLER A L. A study on effects of size and structure on hygroscopicity of nanoparticles using a tandem differential mobility analyzer and TEM[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(1): 175-183.
- [50] ZIEGER P, VÄISÄNEN O, CORBIN J C, et al. Revising the hygroscopicity of inorganic sea salt particles[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [51] HU D W, CHEN J M, YE X N, et al. Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate: relative humidity and size effects on the growth factor[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(14): 2349-2355.
- [52] SHEN C Y, ZHAO G, ZHAO W L, et al. Measurement report: aerosol hygroscopic properties extended to 600 nm in the urban environment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(3): 1375-1388.
- [53] YING Z M, ZHANG Z J, ZHOU Y Y, et al. Unexpected hygroscopic behaviors of individual sub-50 nm $NaNO_3$ nanoparticles observed by *in situ* atomic force microscopy[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 852: 158441.
- [54] WANG Z B, CHENG Y F, MA N, et al. Dependence of the hygroscopicity parameter κ on particle size, humidity and solute concentration: implications for laboratory experiments, field measurements and model studies[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2017: 1-33.
- [55] LEI T, SU H, MA N, et al. Size dependent hygroscopicity of levoglucosan and D-glucose aerosol nanoparticles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2022: 1-39.
- [56] GIBSON E R, HUDSON P K, GRASSIAN V H. Physicochemical properties of nitrate aerosols: implications for the atmosphere[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(42): 11785-11799.
- [57] ZHANG Q N, ZHAO L J, CHEN S H, et al. Hygroscopic property of inorganic salts in atmospheric aerosols measured with physisorption analyzer[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 247: 118171.
- [58] VARUTBANGKUL V, BRECHTEL F J, BAHREINI R, et al. Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(9): 2367-2388.
- [59] CHU B W, WANG K, TAKEKAWA H, et al. Hygroscopicity of particles generated from photooxidation of α -pinene under different oxidation conditions in the presence of sulfate seed aerosols[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 129-139.
- [60] ESTILLORE A D, HETTYADURA A P S, QIN Z, et al. Water uptake and hygroscopic growth of organosulfate aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4259-4268.
- [61] HAN S, HONG J, LUO Q W, et al. Hygroscopicity of organic compounds as a function of organic functionality, water solubility, molecular weight, and oxidation level[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(6): 3985-4004.
- [62] ASADZADEH B, BOUZIDI H, BISSON R, et al. Hygroscopicity of secondary marine organic aerosols: mixtures of alkylammonium salts and inorganic components[J]. *The*

- Science of the Total Environment*, 2021, 790: 148131.
- [63] 张淑佳, 徐亮, 郭新梅, 等. 二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响: 基于单颗粒微观尺度[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2017-2025.
- ZHANG S J, XU L, GUO X M, et al. Influence of secondary organic coating on hygroscopicity of a sodium chloride core: based on micro-scale single particle analysis[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2017-2025.
- [64] BOUZIDI H, FAYAD L, COEUR C, et al. Hygroscopic growth and CCN activity of secondary organic aerosol produced from dark ozonolysis of γ -terpinene[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 817: 153010.
- [65] DESPRES V, HUFFMAN J, BURROWS S, et al. Primary biological particles in the atmosphere: a review[J]. *Tellus B*, 2012, 64(1): 1-58.
- [66] LEE B, KIM S, KIM S S. Hygroscopic growth of *E. coli* and *B. subtilis* bioaerosols[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, 33(12): 1721-1723.
- [67] TANG M J, GU W J, MA Q X, et al. Water adsorption and hygroscopic growth of six anemophilous pollen species: the effect of temperature[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(4): 2247-2258.
- [68] CHEN L, CHEN Y Z, CHEN L L, et al. Hygroscopic properties of eleven pollen species in China[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(12): 2678-2683.
- [69] 贾嘉, 宋晓焱, 滕晓咪, 等. 大气生物气溶胶花粉单颗粒的形貌特征及吸湿特性研究[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(5): 1102-1109.
- JIA J, SONG X Y, TENG X M, et al. Morphological characteristics and hygroscopicity of atmospheric bioaerosol pollen single particles[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(5): 1102-1109.
- [70] MA Q X, LIU Y C, LIU C, et al. Heterogeneous reaction of acetic acid on MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and CaCO_3 and the effect on the hygroscopic behaviour of these particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2012, 14(23): 8403-8409.
- [71] ATTWOOD A R, GREENSLADE M E. Optical properties and associated hygroscopicity of clay aerosols[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, 45(11): 1350-1359.
- [72] AL-ABADLEH H A, KRUEGER B J, ROSS J L, et al. Phase transitions in calcium nitrate thin films[J]. *Chemical Communications*, 2003(22): 2796-2797.
- [73] MÜLLER A, MIYAZAKI Y, AGGARWAL S G, et al. Effects of chemical composition and mixing state on size-resolved hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity of submicron aerosols at a suburban site in northern Japan in summer[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, 122(17): 9301-9318.
- [74] HERSEY S P, CRAVEN J S, METCALF A R, et al. Composition and hygroscopicity of the Los Angeles aerosol: CaNa_x [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(7): 3016-3036.
- [75] YIN Z, YE X N, JIANG S Q, et al. Size-resolved effective density of urban aerosols in Shanghai[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 100: 133-140.
- [76] SARANGI B, RAMACHANDRAN S, RAJESH T A, et al. Black carbon linked aerosol hygroscopic growth: size and mixing state are crucial[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 200: 110-118.
- [77] XIA C, SUN J Y, QI X F, et al. Observational study of aerosol hygroscopic growth on scattering coefficient in Beijing: a case study in March of 2018[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 239-247.
- [78] DING S, LIU D T, ZHAO D L, et al. Optical and hygroscopic properties of black carbon influenced by particle microphysics at the top of anthropogenically polluted boundary layer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(2): 681-694.
- [79] LEE S, YOON S C, KIM S W, et al. Spectral dependency of light scattering/absorption and hygroscopicity of pollution and dust aerosols in Northeast Asia[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 50: 246-254.
- [80] 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.
- [81] YUAN L, ZHANG X L, FENG M, et al. Size-resolved hygroscopic behaviour and mixing state of submicron aerosols in a megacity of the Sichuan Basin during pollution and fireworks episodes[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 226: 117393.
- [82] MIE G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen[J]. *Annalen der Physik*, 1908, 330(3): 377-445.
- [83] MÄTZLER C. MATLAB functions for Mie scattering and absorption version 2[R]. Tübingen: Institut für Angewandte Physik, 2002.
- [84] WENDISCH M, YANG P. Theory of atmospheric radiative transfer: a comprehensive introduction[M]. German: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [85] 沈毅成. 长三角西部地区气溶胶光学性质及云凝结核活化特性研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- [86] WANG W, ROOD M J, CARRICO C M, et al. Aerosol optical properties along the northeast coast of North America during the New England air quality study: intercontinental transport and chemical transformation 2004 campaign and the influence of aerosol composition[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D10): D10S23.
- [87] 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.
- [88] LIU J Y, REN C H, HUANG X, et al. Increased aerosol extinction efficiency hinders visibility improvement in Eastern China[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(20): e2020GL090167.

- [89] HUANG X, DING A J, WANG Z L, et al. Amplified transboundary transport of haze by aerosol-boundary layer interaction in China[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(6): 428-434.
- [90] XU W Y, KUANG Y, BIAN Y X, et al. Current challenges in visibility improvement in Southern China[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(6): 395-401.
- [91] HEINTZENBERG J, MABLING A, BIRMILI W. The connection between hygroscopic and optical particle properties in the atmospheric aerosol[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(19): 3649-3651.
- [92] HEGG D A, COVERT D S, CRAHAN K, et al. The dependence of aerosol light-scattering on RH over the Pacific Ocean[J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(8): 60-61.
- [93] LIU P F, ZHAO C S, T G, et al. Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the North China Plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(7): 3479-3494.
- [94] XUE B, KUANG Y, XU W Y, et al. Joint increase of aerosol scattering efficiency and aerosol hygroscopicity aggravate visibility impairment in the North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 839: 156279.
- [95] ENGELHART G J, HILDEBRANDT L, KOSTENIDOU E, et al. Water content of aged aerosol[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(220): 911-920.
- [96] KITAMORI Y, MOCHIDA M, KAWAMURA K. Assessment of the aerosol water content in urban atmospheric particles by the hygroscopic growth measurements in Sapporo, Japan[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(21): 3416-3423.
- [97] YOUNG L H, HSIAO T C, GRIFFITH S M, et al. Secondary inorganic aerosol chemistry and its impact on atmospheric visibility over an ammonia-rich urban area in Central Taiwan[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 312: 119951.
- [98] DENG H, TAN H B, LI F, et al. Impact of relative humidity on visibility degradation during a haze event: a case study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569/570: 1149-1158.
- [99] TING Y C, YOUNG L H, LIN T H, et al. Quantifying the impacts of $PM_{2.5}$ constituents and relative humidity on visibility impairment in a suburban area of eastern Asia using long-term *in situ* measurements[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151759.
- [100] YANG X, ZHAO C F, ZHOU L J, et al. Distinct impact of different types of aerosols on surface solar radiation in China[J]. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*, 2016, 121(11): 6459-6471.
- [101] JACOBSON M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [102] CHARLSON R J, SCHWARTZ S E, HALES J M, et al. Climate forcing by anthropogenic aerosols[J]. *Science*, 1992, 255: 423-430.
- [103] BURGOS M A, ANDREWS E, TITOS G, et al. A global model-measurement evaluation of particle light scattering coefficients at elevated relative humidity[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(17): 10231-10258.
- [104] XIA C, SUN J Y, HU X Y, et al. Effects of hygroscopicity on aerosol optical properties and direct radiative forcing in Beijing: based on two-year observations[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 857(Pt 1): 159233.
- [105] HAYWOOD J M, SHINE K P. The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(5): 603-606.
- [106] GLORIA T, BURGOS MARÍA A, PAUL Z, et al. A global study of hygroscopicity-driven light-scattering enhancement in the context of other *in situ* aerosol optical properties[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(17): 13031-13050.
- [107] TAO J C, ZHAO C S, MA N, et al. The impact of aerosol hygroscopic growth on the single-scattering albedo and its application on the NO_2 photolysis rate coefficient[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(11): 12055-12067.
- [108] IM J S, SAXENA V K, WENNY B N. An assessment of hygroscopic growth factors for aerosols in the surface boundary layer for computing direct radiative forcing[J]. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*, 2001, 106(D17): 20213-20224.
- [109] LUOMA K, VIRKKULA A, AALTO P, et al. Over a ten-year record of aerosol optical properties at SMEAR II[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(17): 11363-11382.
- [110] YOON S C, KIM J. Influences of relative humidity on aerosol optical properties and aerosol radiative forcing during ACE-Asia[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(23): 4328-4338.
- [111] SHINOZUKA Y, CLARKE A D, HOWELL S G, et al. Aircraft profiles of aerosol microphysics and optical properties over North America: aerosol optical depth and its association with $PM_{2.5}$ and water uptake[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D12): D12S20.
- [112] BROCK C, WAGNER N, ANDERSON B, et al. Aerosol optical properties in the southeastern United States in summer: part 2. sensitivity of aerosol optical depth to relative humidity and aerosol parameters[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(21): 31471-31499.
- [113] KUANG Y, ZHAO C S, TAO J C, et al. Impact of aerosol hygroscopic growth on the direct aerosol radiative effect in summer on North China Plain[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 147: 224-233. □