

黄山夏季气溶胶多尺度吸湿性的 参数化方案构建研究^{*1}

王启花 杨素英 李艳伟 银燕 张泽锋 陈魁 赵丽君

WANG Qihua YANG Suying LI Yanwei YIN Yan ZHANG Zefeng CHEN Kui ZHAO Lijun

南京信息工程大学气象灾害教育部重点实验室/气候与环境变化国际合作联合实验室/气象灾害预报预警与评估协同创新中心/中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室,南京,210044

Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME)/Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change (ILCEC)/Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD)/Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

2015-11-17 收稿,2016-09-19 改回.

王启花, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 陈魁, 赵丽君. 2016. 黄山夏季气溶胶多尺度吸湿性的参数化方案构建研究. 气象学报, 74(6):989-1001

Wang Qihua, Yang Suying, Li Yanwei, Yin Yan, Zhang Zefeng, Chen Kui, Zhao Lijun. 2016. A study of multi-size aerosol hygroscopic parameterization in the summer over Huangshan Mountain. *Acta Meteorologica Sinica*, 74(6):989-1001

Abstract Based on analysis of the aerosol hygroscopic parameter (κ) and the aerosol ionic components observed in July 2014 in Huangshan Mountain, characteristics of the multi-size aerosol hygroscopic parameter (κ) was investigated and a parameterization scheme of κ was developed. Results indicate that the sampling site was mainly affected by southwesterly, northerly and southeasterly flows during the summer. The value of κ varies from 0.2 to 0.48, and it first increases and then decreases with the increase in the aerosol particle size. When the aerosol particle size is within the highly hygroscopic range of 0.15 to 1.1 μm , the κ value is greater than 0.3; when the aerosol particle size is within the range of less hygroscopic, the value of κ is smaller than 0.3. For those aerosol particles with a diameter $D_p < 1.1 \mu\text{m}$, the highest value of κ appears when influenced by southwesterly flow, and the lowest value appears when southeasterly flow is prevalent. The opposite is true for aerosol particles with a diameter $D_p > 1.1 \mu\text{m}$. The main water-soluble chemical components of aerosol particles are NH_4^+ , SO_4^{2-} and WSOC, which affect the hygroscopicity of aerosol particles with a size smaller than 1.1 μm . NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , WSOC and Ca^{2+} are the main soluble chemical components that affect the hygroscopicity of aerosol particles with a size greater than 1.1 μm . The parametric equation of κ for aerosol particles with a size less than 1.1 μm is $\kappa_{\text{reg}} = 0.12 + 0.45f_{\text{NH}_4^+} + 0.63f_{\text{SO}_4^{2-}} + 0.18f_{\text{WSOC}}$, and the equation for aerosol particles with a size greater than 1.1 μm is $\kappa_{\text{reg}} = 0.01 + 0.78f_{\text{NH}_4^+} + 0.76f_{\text{NO}_3^-} + 0.8f_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.28f_{\text{Ca}^{2+}} + 0.14f_{\text{WSOC}}$ (f is the mass percentage of the corresponding component). Both equations can well predict the values of κ for multi-size aerosol particles, and the deviations of predicted values are less than 30%. The forecast values of κ_{reg} are highly correlated with calculated values of κ , and the correlation passes the significance test at the 99% confidence level.

Key words Aerosol, Chemical composition, Hygroscopicity, Parameterization

摘要 利用2014年7月在黄山光明顶观测的气溶胶吸湿性参数(κ)和气溶胶离子化学组分、有机碳(OC, organic carbon)数

* 资助课题:国家自然科学基金项目(41275152,41575133,41030962,41575132,41105096)、公益性行业气象科研专项项目(201206004)、气象灾害省部共建教育部重点实验室开放课题(KLME1106)。

作者简介:王启花,主要研究方向为气溶胶气候效应。E-mail:wangqhnuist@sina.com

通讯作者:杨素英,主要研究方向为气溶胶-云、降水影响研究。E-mail:ysy@nuist.edu.cn

据,对多尺度气溶胶吸湿性参数进行分析,并在此基础上建立了多尺度 κ 的参数化方案。研究表明,影响黄山夏季气溶胶来源的主要气团包括西南气团、北方气团以及东南气团。黄山夏季 κ 的变化范围为0.2—0.48,且随粒径增大成先增大后减小的分布特征;气溶胶粒径在0.15—1.1 μm 的强吸湿段, $\kappa > 0.3$,而在粒径小于0.15 μm 和粒径大于1.1 μm 弱吸湿段, $\kappa < 0.3$ 。不同气团背景下 κ 分布不同,气溶胶粒子在小于1.1 μm 的粒径段,当受西南气团影响时, κ 值最大,而受东南气团影响时, κ 值最小;在气溶胶粒径大于1.1 μm 时, κ 在两个气团背景下呈现与气溶胶粒径小于1.1 μm 时相反分布特征。影响粒径小于1.1 μm 气溶胶吸湿能力的主要水溶性化学组分为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、水溶性有机碳(WSOC, water soluble organic carbon),而影响大于1.1 μm 粒径范围气溶胶吸湿能力的主要水溶性化学组分为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、WSOC和 Ca^{2+} 。由气溶胶多尺度离子化学组分和WSOC构建的气溶胶 κ 的参数化方案,在小于1.1 μm 和大于1.1 μm 的粒径范围内的表达式分别为 $\kappa_{\text{reg}} = 0.12 + 0.45f_{\text{NH}_4^+} + 0.63f_{\text{SO}_4^{2-}} + 0.18f_{\text{WSOC}}$ 和 $\kappa_{\text{reg}} = 0.01 + 0.78f_{\text{NH}_4^+} + 0.76f_{\text{NO}_3^-} + 0.8f_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.28f_{\text{Ca}^{2+}} + 0.14f_{\text{WSOC}}$ (f 为对应组分的质量份数)。两个参数化方案均能较好地预报 κ ,预报值 κ_{reg} 与 κ 的计算值间存在较好的相关关系,相关系数通过了置信度99%的显著性检验,且预报误差在30%范围内。

关键词 气溶胶, 化学组分, 吸湿性, 参数化

中图法分类号 P401

1 引言

气溶胶的吸湿增长特性描述的是在一定水汽条件下气溶胶粒子吸收水汽增长的能力,可以用吸湿增长因子(GF)和吸湿性参数(κ)等来表示气溶胶粒子的吸湿能力(张璐,2014;顾雪松,2013)。气溶胶吸湿性是影响大气气溶胶光学特征和辐射效应的最重要的因素之一(Chang, et al, 2009;王宗爽等, 2013)。气溶胶吸湿性对气溶胶光学特征的影响表现为,湿状态(相对湿度高于60%)下,气溶胶吸湿增长过程中粒子可能会潮解,粒子粒径、相态和光学参数等会发生改变,从而影响气溶胶光学性质。(Chen, et al, 2014; Tao, et al, 2014; 韦莲芳等, 2014)。气溶胶吸湿性对辐射效应的影响分别表现为对气溶胶直接辐射效应和间接辐射效应的影响,一方面,气溶胶粒子吸湿性影响气溶胶粒子的尺度大小和相态等,直接影响大气辐射;另一方面,气溶胶的吸湿性可以改变云凝结核的活化能力,进而影响云的形成过程,间接影响大气辐射(吴奕霄等, 2014;Guo, et al, 2007)。

中外学者的研究表明,不同化学组分的 κ 值不同(Rose, et al, 2010; Gunthe, et al, 2009),无机盐的吸湿性较强,其吸湿性参数 $\kappa > 0.5$,而水溶性有机碳(water soluble organic carbon, WSOC)的吸湿性弱, $\kappa < 0.5$,黑碳(BC)为非吸湿物质, $\kappa = 0$ 。由于不同背景下气溶胶化学组分及其混合方式不同,气溶胶吸湿性及其尺度分布的区域分布特征明显,国际上有学者指出,全球大部分地区 $0.1 < \kappa < 0.4$,在干旱的非洲和南美洲大陆地区 $0.15 < \kappa <$

0.17 ,其他大陆地区 $0.21 < \kappa < 0.36$,在离大陆较远的海洋地区 $0.9 < \kappa < 1.0$,离大陆较近的海洋地区 $0.4 < \kappa < 0.6$ (Pringle, et al, 2010);车浩驰(2014)研究表明,小粒径下气溶胶粒子多为吸湿性较强的无机盐与吸湿性较弱的有机物混合而成,过饱和度较小时,较大的粒径下气溶胶粒子可能多为 $\kappa \approx 0.6$ 的强吸湿性无机气溶胶和 $\kappa \leq 0.1$ 的弱吸湿性二次有机气溶胶内混合而成。中国对气溶胶吸湿性的研究显示,气溶胶粒子的吸湿性在华北地区由于在气溶胶离子形成和老化阶段均有有机气溶胶的贡献,气溶胶与有机物混合使得潮解点降低,吸湿性较弱(张小曳等,2013),而在黄山地区吸湿性要比珠三角和华北平原大,这是由于黄山地区为清洁背景,其气溶胶主要来自输送和二次生成,而珠三角和华北地区为城市污染背景,气溶胶中有机物含量较高,新鲜排放的粒子多,老化程度较低(Liu, et al, 2010;江琪等,2013)。气溶胶粒子吸湿性随时间有很明显的变化,很多研究表明,气溶胶吸湿性有明显的日变化,气溶胶粒子的吸湿性白天大于夜间(徐彬等,2015; Ehn, et al, 2007; Massling, et al, 2005),这是由于混合层的日变化造成的,夜间稳定的边界层有利于新鲜排放的粒子在地面附近堆积,而早晨随着混合层的发展,湍流运动将上空老化的吸湿粒子带到地面,使地面的不吸湿粒子比例下降(Liu, et al, 2011)。因此,需要针对不同的区域展开气溶胶吸湿特性对大气能见度的影响、气溶胶直接和间接效应的研究。

气溶胶化学组分和混合方式是决定气溶胶吸湿性特征的重要因素。由于不同粒径范围的气溶胶化

学组分和混合方式存在差异,使得 κ 会随着粒子粒径范围的不同而变化。因此,给出气溶胶吸湿性的粒径变化特征对于研究气溶胶的消光能力、辐射效应都是非常必要的。目前串联差分迁移率分析仪(H-TDMA)只能获得干粒径小于300 nm的气溶胶粒子的吸湿性。为了获得较大尺度气溶胶的吸湿性,一些学者单纯从气溶胶离子化学组分来推算大尺度段气溶胶吸湿性参数,但是该方法过于依赖气溶胶化学组分的信息,且计算过程复杂、准确率低,因此,有必要将由气溶胶主要化学组分建立的 κ 值与H-TDMA观测获得的 κ 观测值进行对比分析,建立适用于多个粒径范围的 κ 参数化方程。多粒径范围 κ 的参数化方案的建立对于不同区域背景气溶胶辐射效应的研究、气溶胶对大气能见度影响的研究具有重要意义。

中国区域性污染情况比较显著,华东地区污染比较严重,黄山地处华东地区,且由于海拔较高,环境受人为局地影响相对较小,因此其气溶胶的采样更具有区域代表性。本研究选取黄山以开展研究工作,旨在用2014年7月在黄山光明顶观测获得的多尺度气溶胶离子化学组分、有机碳(organic carbon, OC)以及气溶胶吸湿增长因子(GF)的观测资料,对影响该地区夏季主要气溶胶化学组分、 κ 的尺度分布特征进行研究,以期在此基础上建立适用于不同粒径范围的 κ 与影响其变化的主要化学组分间的参数化方案。

2 观测和分析方法

2.1 观测点和观测资料

观测点设在黄山光明顶气象观测站(30°08'N, 118°09'E,海拔1840 m),观测时间为2014年7月7—26日。使用的资料包括气溶胶水溶性离子组分、OC采样数据、气溶胶吸湿增长因子的观测资料。气溶胶吸湿增长因子分为5个粒径段,每天采样2—3次,其中7月13、15、24日缺测,共40组数据,200个样本;气溶胶水溶性离子化学组分和OC都是每24 h采样一次,9个粒径段,共20组数据,180个样本,文中水溶性离子化学组分和OC也剔除7月13、15、24日数据,因此,水溶性离子化学组分和OC均为17组数据,153个样本。观测期间,黄山光明顶平均气温为18.2℃,最低气温为12.5℃,最高气温26℃;相对湿度在52%—100%,其平均值

为92%。观测期间除了7月1—9、11—16、20—21、23—26日有降水过程外,其余时间均为多云或晴好天气,主导风向是西北风和偏东风。

2.2 仪器和分析方法

对气溶胶化学组分采样使用的仪器为辽阳市康洁仪器研究所生产的FA-3型Anderson 9级撞击式采样器,仪器采样的粒径范围为9.0—10.0、5.8—9.0、4.7—5.8、3.3—4.7、2.1—3.3、1.1—2.1、0.65—1.1、0.43—0.65和0.0—0.43 μm 。仪器采样流量为28.3 L/min。水溶性离子组分采样使用特氟龙滤膜,离子组分使用瑞士万通850 professional IC型色谱仪测量,检测的主要离子组分为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- ;元素碳(EC)、OC采样使用石英膜,质量浓度采用美国沙漠研究所(desert research institute, DRI)开发的DRI Model 2001A热/光碳分析仪定量测量。采样期间,每天1组数据,共20组数据(缪青等,2015)。由于大气气溶胶中的细粒子在高湿条件下是 PM_{10} 中对可见光消光的主要贡献粒径段(Mészáros,1997;陈义珍等,2010),同时大气气溶胶活化形成云滴也主要集中在部分细粒径段,因此只选择了气溶胶粒径小于4.7 μm 的水溶性离子化学组分及OC数据进行分析和应用。

气溶胶吸湿增长因子(GF)观测仪器为美国MSP公司生产的吸湿性串联差分迁移率分析仪(H-TDMA),DMA1和DMA2流量均为0.3 L/min,Nafion管干燥使相对湿度小于20%,DMA1筛选粒径为70、100、150、190和230 nm,加湿至85%后,由DMA2扫描,观测期间7月13、15、24日缺测,其余的每个粒径测量时间为30 min,每天进行2—3组循环,共40组数据(Swietlicki, et al,2008)。

采用美国国家海洋与大气管理局(NOAA)开发的混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式HYSPLIT-4.9(Hybrid Single-Particle Lagrangian Intergrated Trajectory)来分析气溶胶的气团来源。气团后向轨迹分析采用单机版HYSPLIT-4.9,使用数据来自美国国家海洋和大气管理局(NOAA, ftp://arlftp.arl-hq.noaa.gov/pub/archives/gdas1)。

气溶胶吸湿性用气溶胶吸湿性参数(κ)表示。其与H-TDMA观测得到的GF因子和相对湿度存在一定的关系,可以表示为(Rissler, et al,2006;

Petters, et al, 2007)

$$\kappa = (GF^3 - 1) \left(\frac{1}{f} \exp\left(\frac{4\sigma M_w}{RT\rho_w D_p}\right) - 1 \right) \quad (1)$$

式中, GF 为 H-TDMA 观测得到的吸湿增长因子, f 为相对湿度(文中为 85%), R 是理想气体常数, T 为温度, ρ_w 为水的密度, D_p 为气溶胶粒子的干粒径, σ 为溶液和空气界面的表面张力, M_w 为水的摩尔质量。

气溶胶水溶性离子组分配对成化合物, 按照 Gysel 等(2007)和 Junge 等(1971)所示的主要离子组间优先组合原则进行配对

$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = n_{\text{NO}_3^-} \quad (2)$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \max(0, n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-}) \quad (3)$$

$$n_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} = \min(2n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-}, n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NO}_3^-}) \quad (4)$$

$$n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \max(n_{\text{NH}_4^+} - n_{\text{NO}_3^-} - n_{\text{SO}_4^{2-}}, 0) \quad (5)$$

$$n_{\text{HNO}_3} = 0 \quad (6)$$

式中, n 为摩尔数。

经由配对得到的化合物计算气溶胶吸湿性参数(κ)采用 ZSR(Zdanovskii-Stokes-Robinson)方程

$$\kappa = \sum_i \varepsilon_i \kappa_i \quad (7)$$

式中, ε_i 和 κ_i 分别表示第 i 种化合物的体积份数和吸湿性参数。

3 结果和讨论

3.1 影响黄山夏季气溶胶来源的后向轨迹分析

由于不同气团来源的气溶胶化学组分差异较大, 造成气溶胶吸湿能力不同, 进而影响 κ 的分布特征。因此, 首先应用 HYSPLIT 后向轨迹模式对观测期间气溶胶的气团来源进行分类(图 1)。模式计算了观测期间到达黄山气团的 36 h 后向轨迹, 轨迹计算的起始高度为距地高度 1500 m。研究表明, 影响黄山夏季的主要气团分别起源于湖北的近距离气团(北方气团), 来自广东, 途经江西的气团(西南气团), 以及来自东部沿海地区的近距离气团和来自中国南海, 途经东海、浙江到达黄山的气团(东南气团)。

3.2 观测期间气溶胶离子化学组分的尺度分布特征

建立黄山夏季多尺度气溶胶吸湿性参数(κ)与其离子化学组分之间的参数化方案, 首先要了解该地区气溶胶主要离子组分以及 OC 的尺度分布特征, 因此, 分析了观测期间 Anderson 采样器采样获得

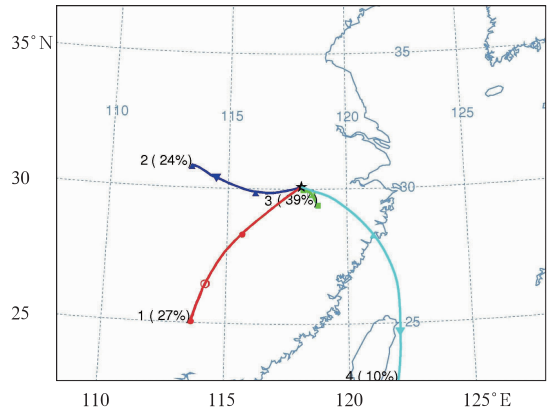


图 1 观测点气团轨迹聚类分析

Fig. 1 Cluster analysis of air mass trajectories affected the observation site

的气溶胶主要离子化学组分以及 OC 质量浓度的观测资料, 并给出了不同气团背景下气溶胶离子化学组分以及 OC 质量浓度的尺度分布(图 2)。研究结果表明, 观测期间大气气溶胶在细粒径段 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OC 质量浓度最高, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 浓度主要集中在小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内, 在粒径小于 $0.65 \mu\text{m}$ 的范围, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度和占总质量浓度的一半以上。在粗粒径段 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 OC 质量浓度较高。

观测期间, 不同气团背景下气溶胶水溶性无机离子组分和 OC 质量浓度差异较大。其中, 受西南气团影响时, 气溶胶水溶性离子组分总质量浓度达最高, 其数值约为东南气团背景下的 2 倍, 而受东南气团影响下的气溶胶水溶性离子组分的总浓度则最低。在相同粒径范围, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的质量浓度在西南气团影响下均最高, 其次是北方气团, 最低值则出现在东南气团背景下; OC 质量浓度最高值出现在北方气团背景下, 而受西南气团影响时其数值最低。

虽然通过对图 2 的分析可以直观获悉某种化学组分绝对质量浓度的尺度分布特征, 但是本研究最终目的是在上述研究的基础上应用式(7)预报吸湿性参数(κ), 因此, 还需要进一步给出不同气团背景下不同水溶性离子组分以及 OC 的质量百分含量的尺度分布特征(图 3)。总体看来, 当气溶胶粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 时, 3 类气团背景下质量百分含量较高的气溶胶化学组分为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 OC; 在粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的大粒径段, 3 类气团背景下 OC 含量均最

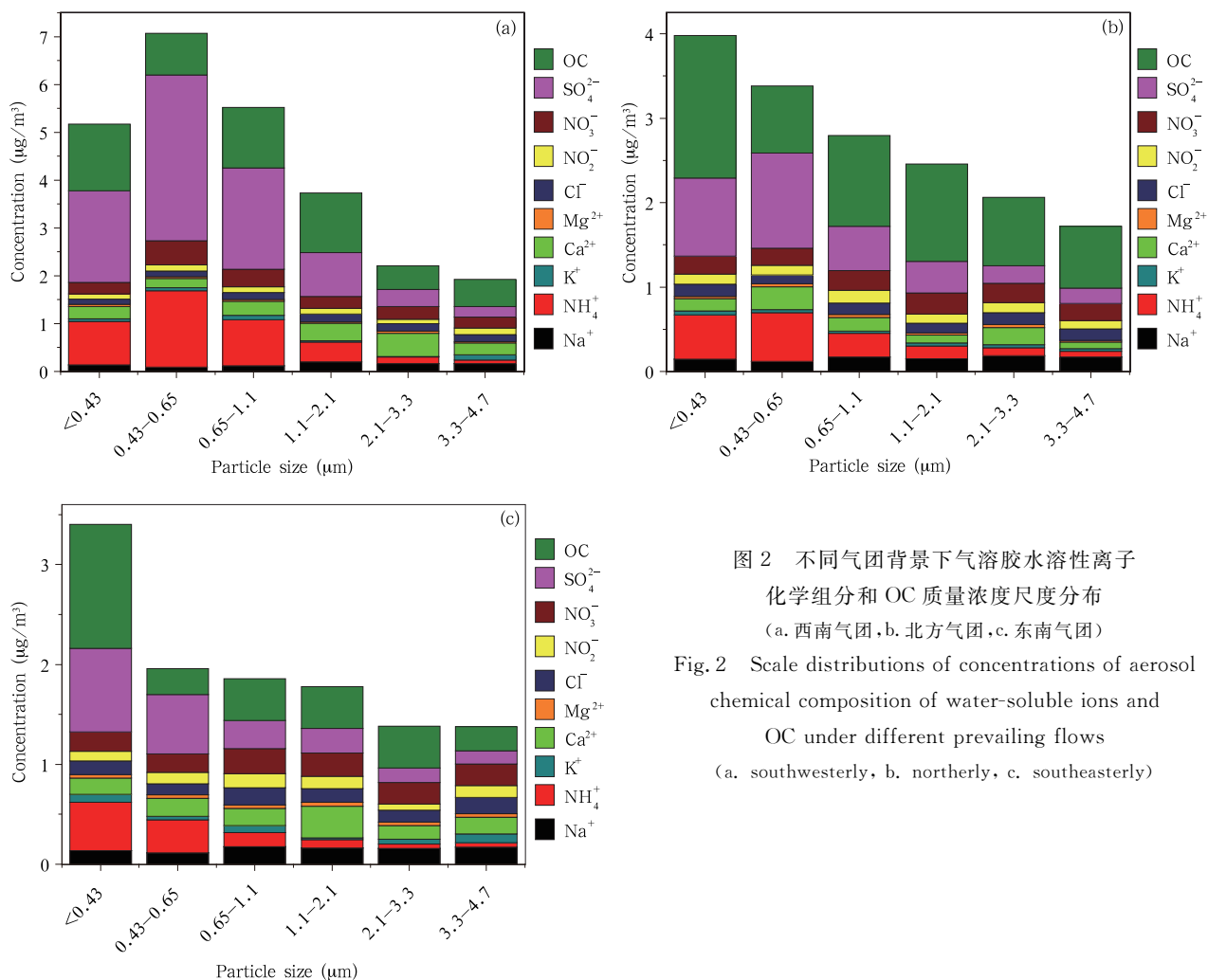


图2 不同气团背景下气溶胶水溶性离子化学组分和 OC 质量浓度尺度分布 (a. 西南气团, b. 北方气团, c. 东南气团)

Fig. 2 Scale distributions of concentrations of aerosol chemical composition of water-soluble ions and OC under different prevailing flows (a. southwesterly, b. northerly, c. southeasterly)

高,而质量浓度贡献较大的其他气溶胶化学组分会随气团背景的不同而不同,其中,在西南气团背景下 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 含量很高,在北方气团背景下 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Na^+ 含量较高,而东南气团背景下含量最高的化学组分还包含 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Na^+ ;同时通过对比图 3a—c 还可发现,不同气团背景下气溶胶化学组分的尺度分布特征存在一定的差异,具体表现为 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 百分含量在西南气团影响下大, Ca^{2+} 百分含量在西南气团和东南气团影响下均很大,而在北方气团背景下较小,而 OC 最高百分比出现在北方气团下。

3.3 气溶胶水溶性离子组分配对分析

为了利用气溶胶主要水溶性离子组分质量含量的尺度分布建立气溶胶吸湿性参数(κ)的参数化方案,将每一粒径段主要水溶性离子组分进行配对。

研究表明,粒径小于 430 nm 范围内气溶胶主要离子化学组分及 OC 质量浓度均呈现随粒径的增大而增大的特征(张养梅等,2013)。根据该分布特征,将粒径小于 0.43 μm 的气溶胶化学组分的质量浓度进行粒径匹配,经计算得到不同气团背景下 0.07—0.43 μm 粒径范围内气溶胶主要水溶性离子组分及 OC 的质量浓度谱分布(图 4)。在以上研究的基础上,由式(2)—(6)的方案将气溶胶水溶性离子组分进行组合,最后计算出不同尺度范围内气溶胶主要水溶性化学组分及 WSOC 质量百分含量的尺度分布(图 5)。文中没有对水溶性有机碳气溶胶进行观测,Decesari 等(2000)研究表明,WSOC 占 OC 的质量百分比为 20%—60%,而文中 WSOC 占总 OC 的质量百分含量参考秦彦硕等(2012)的研究结果设定为 40%,密度为 1.563 g/cm^3 。图 5 中 OTHERS 代

表不可溶物质,在小粒径段主要是不可溶有机气溶胶(Gysel, et al,2004),在大粒径段,主要是沙尘等

不可溶成分(Liu, et al,2010)。

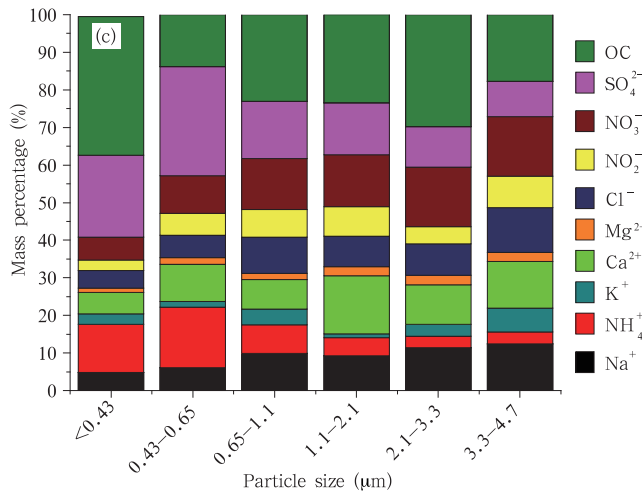
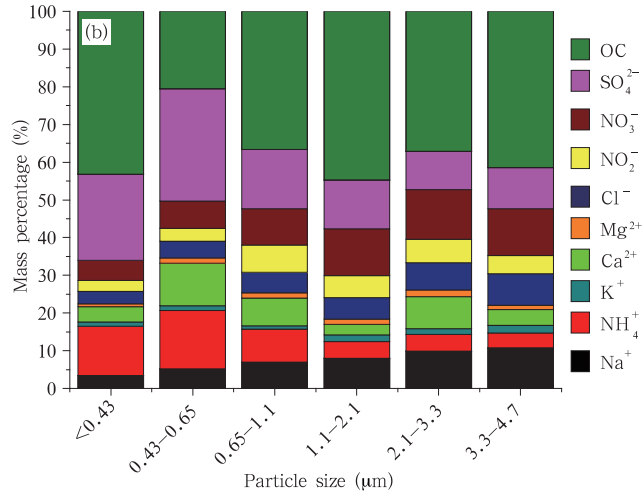
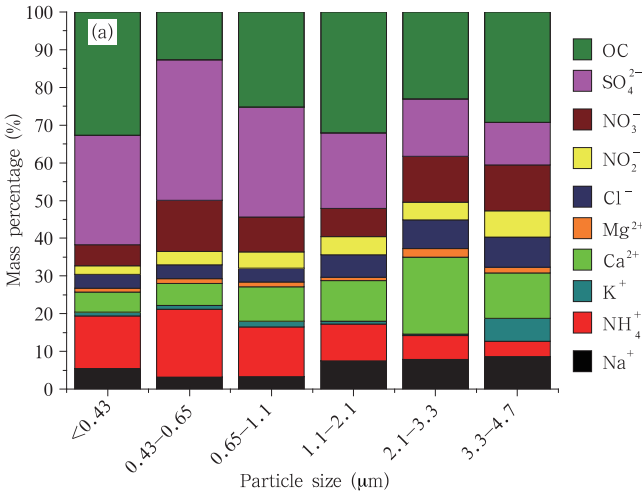


图3 不同气团背景下气溶胶离子化学组分的质量百分含量尺度分布 (a. 西南气团, b. 北方气团, c. 东南气团)

Fig. 3 Scale distributions of mass percentages of aerosol chemical composition of ions under different prevailing flows (a. southwesterly, b. northerly, c. southeasterly)

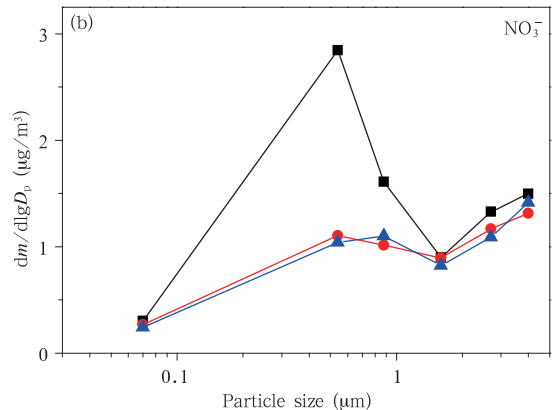
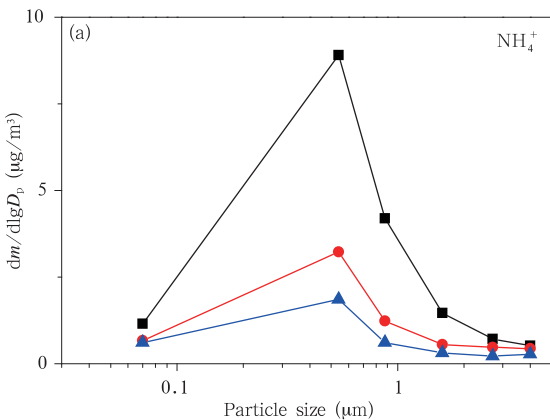
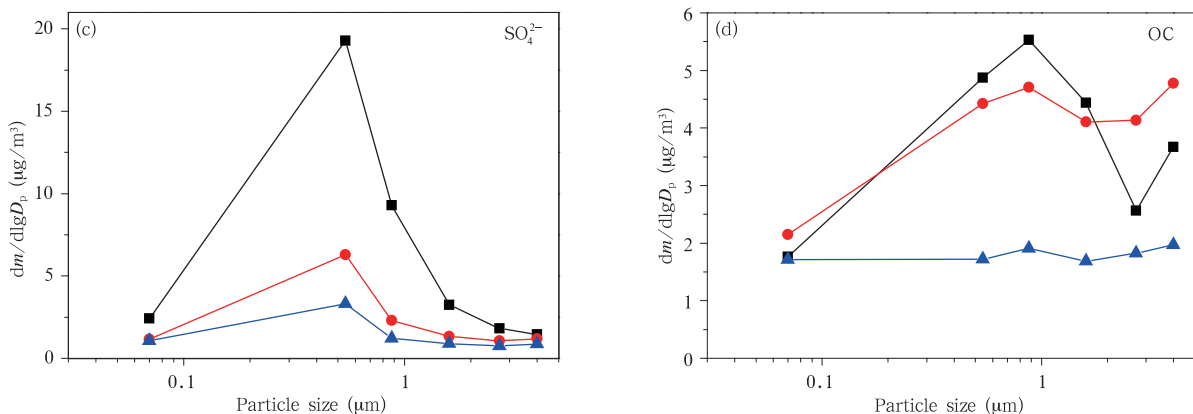


图4 不同气团背景下气溶胶主要水溶性离子及OC的质量浓度谱分布

(a. NH_4^+ , b. NO_3^- , c. SO_4^{2-} , d. OC; 黑线为西南气团, 红线是北方气团, 蓝线是东南气团)

Fig. 4 Mass concentration spectrum distributions of major ions and OC under different prevailing flows

(a. NH_4^+ , b. NO_3^- , c. SO_4^{2-} , d. OC; southwesterly (black line), northerly (red line), southeasterly (blue line))



续图 4

Fig. 4 Continued

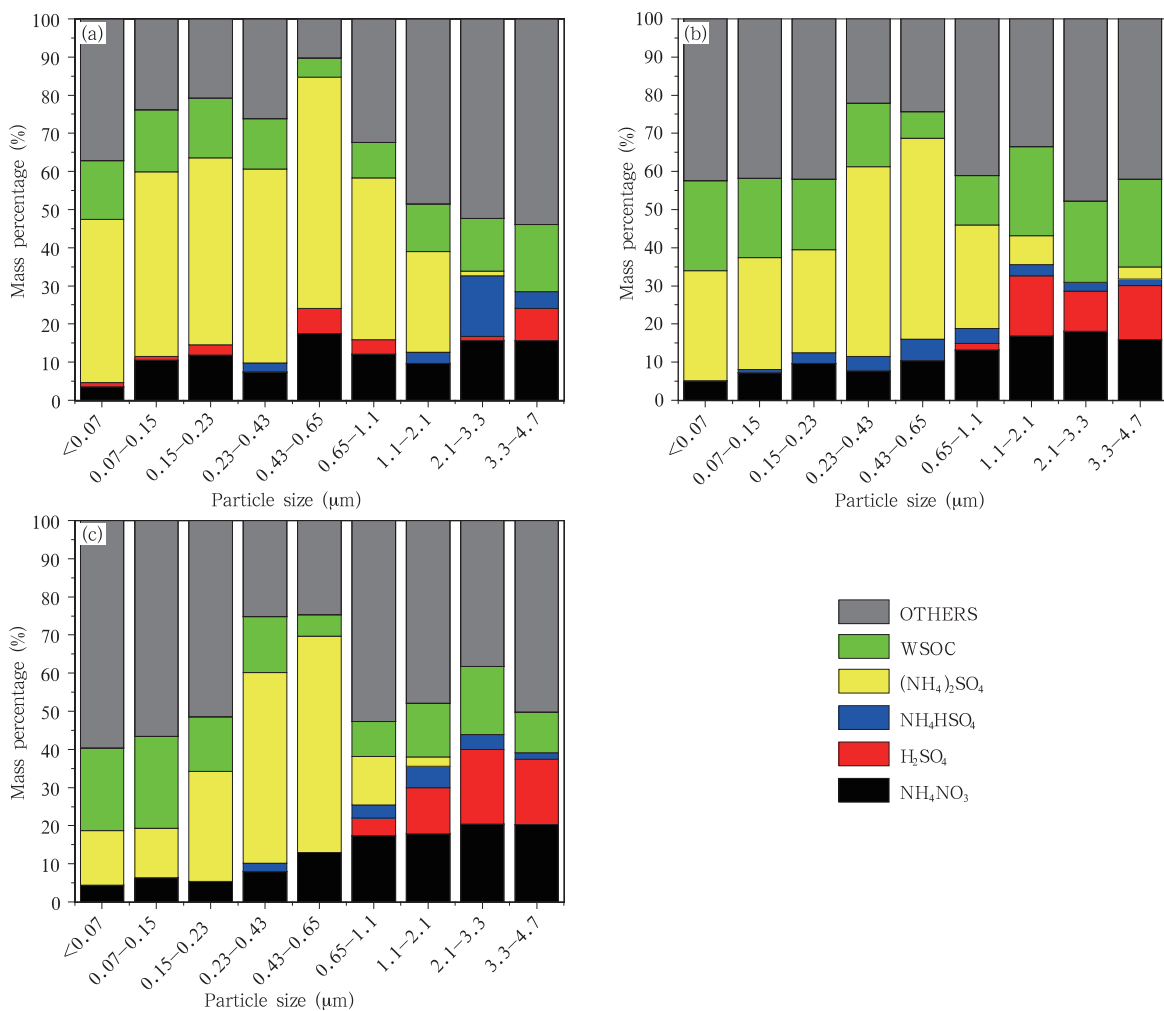


图 5 不同气团背景下气溶胶粒子主要化学组分质量百分含量的尺度分布 (a. 西南气团, b. 北方气团, c. 东南气团)

Fig. 5 Scale distributions of mass percentages for chemical composition of aerosol particles under different prevailing flows (a. southwesterly, b. northerly, c. southeasterly)

研究表明,观测期间气溶胶主要化学组分有 NH_4NO_3 、 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、WSOC 和其他不可溶物质。主要水溶性组分中,小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量较高,在粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时, NH_4NO_3 、 H_2SO_4 质量百分含量均较高,在粒径小于 $0.43 \mu\text{m}$ 和大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的范围内, WSOC 的质量百分含量较高。

对比图 5a—c 可知,不同气团背景下,气溶胶粒子中主要水溶性化合物质量百分含量的尺度分布特征不同。主要表现为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量百分含量在 3 种气团背景下的尺度分布特征差异显著,主要体现在小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内,在西南气团影响下其质量百分含量最高,而在东南气团下其含量则较低; NH_4HSO_4 的质量百分含量在 3 种气团背景下均较低,质量百分含量在西南气团背景下相对最高,其次是北方气团,最后是在东南气团背景下; H_2SO_4 的质量百分含量主要分布在大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内,在不同气团背景下 H_2SO_4 质量含量尺度分布差异较大, H_2SO_4 的含量在东南气团影响下最高,在西南气团影响下最低; NH_4NO_3 的质量含量也主要集中在粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的尺度范围内,在不同背景下 NH_4NO_3 的质量含量的尺度分布也有明显的差异,在东南气团影响下 NH_4NO_3 的质量含量最高,而在西南气团影响下 NH_4NO_3 的质量含量最低。

3.4 黄山夏季气溶胶吸湿性参数(κ)分布的分析

在对观测期间气溶胶主要化学组分尺度分析基础上,利用 ZSR 方法(式(7))计算多尺度气溶胶吸湿性参数(κ)(表 1)。

表 1 不同物质吸湿性参数(κ)(Liu, et al, 2014)

组分	吸湿性参数(κ)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.52
NH_4HSO_4	0.56
NH_4NO_3	0.68
H_2SO_4	0.68
WSOC	0.3

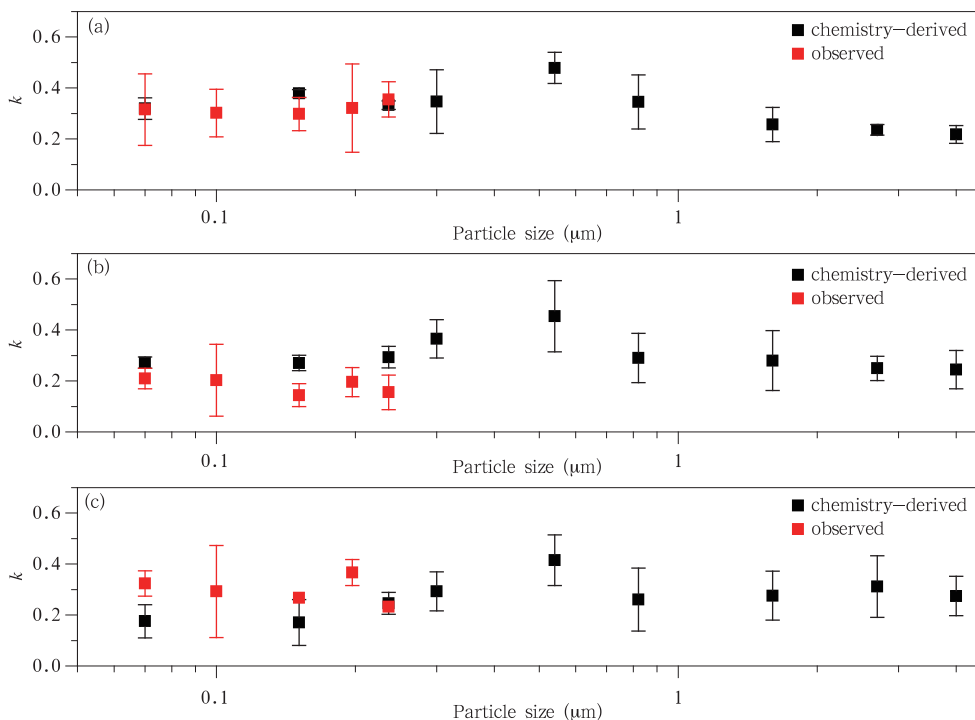
图 6 为不同气团背景下气溶胶吸湿性参数(κ)的计算值和观测值的尺度分布,对比图 6 中不同气团背景 κ 的观测值和利用 ZSR 方法获得的 κ 计算

值的分布特征可以看出,在 3 种气团背景下,相同粒径范围的 κ 观测值和计算值在一定的误差范围内变化,两者具有较强的一致性,其数值大小差异较小。从 κ 计算值的尺度分布可以看出,在 3 种背景下 κ 均成先增大后减小的分布状态,其数值为 $0.2 < \kappa < 0.48$ 。在 0.15 — $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径段,气溶胶吸湿性较强, $\kappa > 0.3$,其中吸湿性参数(κ)最大值出现在 0.43 — $0.65 \mu\text{m}$ 粒径段,大于 0.42 ;而在小于 $0.15 \mu\text{m}$ 和大于 $1 \mu\text{m}$ 的吸湿性较弱粒径段,吸湿性参数(κ)较小,除个别粒径范围以外,大部分粒径范围内 $\kappa < 0.3$ 。

在 3 种气团背景下,无论 κ 的观测值还是计算值总体呈现较相似的尺度分布特征,但随尺度变化其数值存在一定的差异。在粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的范围内,西南气团影响下 κ 最大,北方气团影响下次之,而在东南气团影响下最小;同时还可以发现在 0.43 — $0.65 \mu\text{m}$ 的粒径范围内,西南气团影响下 κ 值达 0.478 ,而在东南气团影响下 κ 值仅为 0.42 ,这是由于在西南气团影响下水溶性无机物的含量要比其他两种气团影响下高,在该粒径范围内,该背景下对 κ 贡献最大的化学组分是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (图 5)。在粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的范围内,3 种背景下气溶胶吸湿性均呈现弱吸湿的分布特征,大部分粒径段 $\kappa < 0.3$,对照图 5 可以发现该分布特征的形成原因是由于在此粒径范围不可溶物质质量百分含量较高(40% — 50%),进而气溶胶粒子中水溶性物质的含量就相对较低,最终造成该粒径段气溶胶粒子吸湿能力较弱;同时从图 6 还可以发现,在该粒径范围不同背景下 κ 存在一定的差别,其中东南气团影响下 κ 最大,而在西南气团影响下 κ 最小,造成该差异的原因是,影响该粒径范围气溶胶吸湿性的主要化合物为 NH_4NO_3 、 H_2SO_4 、 NH_4HSO_4 以及 WSOC,在该粒径范围内,东南气团下吸湿能力最强的 NH_4NO_3 和 H_2SO_4 含量最高,其 κ 可以达到 0.68 ,而在西南气团影响下这两种物质含量最低,故在东南气团影响下 κ 相对较大,而在西南气团影响下 κ 相对较小。

3.5 黄山气溶胶吸湿性参数(κ)与主要水溶性离子含量相关性分析

建立多粒径范围吸湿参数(κ)与水溶性离子组分及 WSOC 含量的参数化方案,需要找出观测期间对 κ 影响最大的组分。从 3.4 节的分析结果可以看

图6 不同气团背景下气溶胶吸湿性参数(κ)计算值和观测值尺度分布

(a. 西南气团, b. 北方气团, c. 东南气团)

Fig. 6 Distributions of κ from calculations and from observations for aerosol particles under different prevailing flows(a. southwesterly, b. northerly, c. southeasterly)

出,以气溶胶粒径 $1.1 \mu\text{m}$ 为界,当气溶胶粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 时,水溶性化学组分含量较高,特别是硫酸铵的含量最高,是影响该粒径段气溶胶吸湿性参数数值高低的主要因素,而当气溶胶粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时,不可溶性物质含量较高,而可溶性物质含量较低,因此,不可溶物质的含量对该粒径范围气溶胶的吸湿能力起主要削弱作用。鉴于该尺度分布特征,文中拟对上述两个粒径范围分别建立气溶胶吸湿性参数的参数化方案,其中对粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 范围的 17 d, 6 个粒径段共 102 个样本的气溶胶吸湿性参数(κ)计算值与同一样本量的各离子组分及 WSOC 含量分别进行总体相关分析(表 2);而对于粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 范围两者相关性分析与粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 范围时相同,只是该粒径段的样本量为 17 d, 3 个粒径段共 51 个样本。从表 2 可以看出,当气溶胶粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 时, κ 与 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 WSOC 存在显著正相关关系,相关系数分别为 0.57、0.789 和 0.3,均通过了显著性 0.01 的检验;而当气溶胶粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时, κ 与 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、

NO_3^- 和 WSOC 存在显著正相关关系,其中 κ 与 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 相关系数分别为 0.592、0.631 和 0.33,均通过了显著性 0.01 的检验,与 WSOC 含量的相关系数为 0.272,通过了显著性 0.05 的检验;而与 Ca^{2+} 存在显著的负相关关系,决定系数为 0.09,通过了显著性 0.01 的检验。由于 Ca^{2+} 主要受地壳源控制,主要分布在粗粒子中,其含量越高说明气溶胶粒子中来自地壳的组分含量越高,间接表明此种状态下气溶胶中不可溶物质越多(张岩,2014)。

因此,从上述的分析结果可以看出,观测期间在粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 时影响该地区气溶胶 κ 的主要水溶性化学组分有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、WSOC,而在粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时影响该地区气溶胶 κ 的主要水溶性化学组分则为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、WSOC 和 Ca^{2+} 。

3.6 气溶胶吸湿性参数(κ)参数化方案的建立

在获得影响该地气溶胶吸湿性参数(κ)的主要化学组分基础上,为了使气溶胶吸湿性参数(κ)的预报简化,直接满足于实际的大气环境等业务需要,文中对粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的气溶胶粒子和粒径大于

表2 气溶胶多尺度吸湿性参数(κ)与其水溶性离子、WSOC含量的相关关系
Table 2 Correlation coefficients and slopes between κ values and mass fractions of individual ions and WSOC for multi-size aerosol

	$D_p < 1.1 \mu\text{m}$		$D_p > 1.1 \mu\text{m}$	
	斜率	R^2	斜率	R^2
Na ⁺	-0.66	0.053	-0.31	0.027
NH ₄ ⁺	0.57	0.33*	1.16	0.35*
K ⁺	-1.18	0.024	-0.13	0.0023
Ca ²⁺	-0.49	0.059	-0.38	0.09*
Cl ⁻	-0.89	0.055	-0.41	0.021
NO ₃ ⁻	0.18	0.011	0.74	0.11*
SO ₄ ²⁻	1.47	0.623*	0.90	0.398*
WSOC	0.74	0.091*	0.17	0.074 ^{**}

注: * 为通过显著性 0.01 检验; ** 为通过显著性 0.05 检验。

1.1 μm 的气溶胶粒子利用多元回归的方法分别构建吸湿性参数(κ)与影响其变化的主要水溶性化学组分质量含量的参数化方案。由表2可以看出,在粒径小于1.1 μm 时,与 κ 计算结果相关性最大的水溶性化学组分是NH₄⁺、SO₄²⁻和WSOC,当气溶胶粒径大于1.1 μm 时,影响 κ 变化的主要水溶性化学组分为NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Ca²⁺和WSOC,因此构建的两个粒径范围的参数化方程分别为 $\kappa_{\text{reg}} = 0.12$

+ 0.45 $f_{\text{NH}_4^+}$ + 0.63 $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ + 0.18 f_{WSOC} 和 $\kappa_{\text{reg}} = 0.01$ + 0.78 $f_{\text{NH}_4^+}$ + 0.76 $f_{\text{NO}_3^-}$ + 0.8 $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ - 0.28 $f_{\text{Ca}^{2+}}$ + 0.14 f_{WSOC} ,其中, f 为对应组分的质量份数。

为了验证本研究所建立的参数化方案的可行性,对观测期间各粒径段所有样本的气溶胶离子化学组分经配对计算得到的 κ 和参数化方案预报得到的 κ_{reg} 进行了对比分析(图7)。可以看出两个参数化方案均能较好地计算吸湿性参数(κ),其中粒径

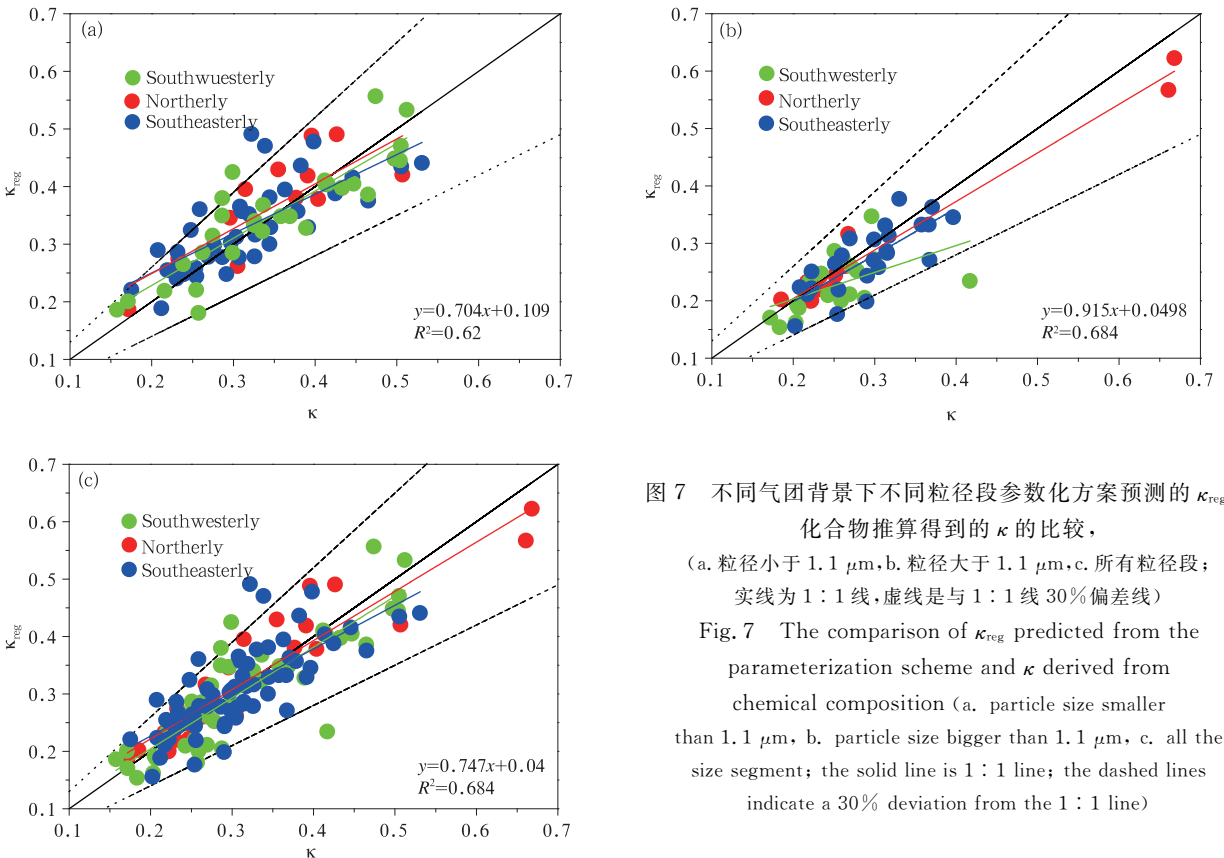


图7 不同气团背景下不同粒径段参数化方案预测的 κ_{reg} 与化合物推算得到的 κ 的比较,

(a. 粒径小于1.1 μm , b. 粒径大于1.1 μm , c. 所有粒径段; 实线为1:1线,虚线是与1:1线30%偏差线)

Fig. 7 The comparison of κ_{reg} predicted from the parameterization scheme and κ derived from chemical composition (a. particle size smaller than 1.1 μm , b. particle size bigger than 1.1 μm , c. all the size segment; the solid line is 1:1 line; the dashed lines indicate a 30% deviation from the 1:1 line)

小于 $1.1 \mu\text{m}$ 和大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时所对应的参数化方案的预报值 κ_{reg} 与 κ 计算值间的决定系数分别为 0.62 和 0.68, 均通过了置信度 99% 的显著性检验, 且均在 30% 的误差范围内, 说明两者的变化趋势有较强的一致性。但是从图 7 还可以看出, 粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 所对应的参数化方案的预报效果要稍差于粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 所对应的参数化方案, 前者的斜率为 0.704, 后者的斜率则为 0.915, 即粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 所对应的参数化方案预报效果更好。

本研究中建立的 κ 的参数化方案与 Liu 等 (2014) 在华北平原建立的 κ 的参数化方案存在明显不同, 主要体现在粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 所对应的参数化方案, 本研究中该粒径范围所对应参数化方案中与 κ 相关性最大的是 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} , 而在 Liu 等 (2014) 的研究中, 与 κ 相关性最强的除了 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 外, 还有 NO_3^- , 这可能是由于华北平原污染严重, 机动车排放和燃煤影响大, 而黄山背景清洁, 机动车等排放物少造成的。

4 结 论

(1) 观测期间气溶胶在粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径段 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 OC 质量浓度最高, 其质量浓度和占总质量浓度的一半以上。在大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径段, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 OC 质量浓度较高。不同气团背景下气溶胶粒子中水溶性离子组分和 OC 质量浓度差异较大, 在西南气团影响下 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的质量浓度均最高, 而且水溶性离子组分总质量浓度达最高, 其数值约为东南气团背景下的两倍; 北方气团影响下, OC 质量浓度最高。

(2) 黄山夏季气溶胶主要无机物有 NH_4NO_3 、 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 , 在小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在西南气团影响下质量百分含量最高, 而在东南气团下其含量则较低; NH_4HSO_4 的质量百分比含量在 3 种气团背景下均较低, 但其质量百分比含量在西南气团背景下相对最高, 而在东南气团背景下相对最低。 H_2SO_4 和 NH_4NO_3 的质量百分比含量主要分布在大于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内, 在东南气团影响下含量最高, 在西南气团影响下含量最低。

(3) 观测期间黄山夏季 κ 的尺度分布随粒径增大成先增大后减小的分布状态, 其数值 $0.2 < \kappa < 0.48$, 在 $0.15\text{--}1.1 \mu\text{m}$ 的吸湿性较强的粒径范围

内, κ 较大 ($\kappa > 0.3$), 峰值出现在 $0.43\text{--}0.65 \mu\text{m}$ 的粒径范围; 当气溶胶粒径小于 $0.15 \mu\text{m}$ 和大于 $1 \mu\text{m}$ 时, 气溶胶呈现弱吸湿性特征, 除个别粒径范围外, 大部分粒径范围内 $\kappa < 0.3$ 。不同气团背景下 κ 分布存在差异, 在小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内, 西南气团影响下 κ 值最大, 东南气团影响下 κ 值最小, 原因是由于西南气团影响下水溶性无机物的含量要比其他两种气团影响下高, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对 κ 贡献最大; 当粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时, 由于东南气团下吸湿能力最强的 NH_4NO_3 和 H_2SO_4 含量比西南气团背景下的含量高, 使得东南气团影响下 κ 值最大, 西南气团影响下 κ 值最小。

(4) 观测期间影响粒径小于 $1.1 \mu\text{m}$ 气溶胶吸湿能力的主要水溶性化学组分是 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、WSOC, 而影响大于 $1.1 \mu\text{m}$ 粒径范围气溶胶吸湿能力的主要水溶性化学组分为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、WSOC 和 Ca^{2+} 。 κ 与 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 WSOC 含量存在显著的正相关关系 (通过了显著性 0.01 的检验), 而 κ 与 Ca^{2+} 含量存在显著的负相关关系 (通过了显著性 0.01) 的检验。

(5) 观测期间利用多元回归方法建立不同粒径段 κ 与影响其变化的主要离子组分和 WSOC 百分比含量间的参数化方案。在小于 $1.1 \mu\text{m}$ 的粒径范围内, 气溶胶吸湿性参数 κ 的参数化方程为 $\kappa_{\text{reg}} = 0.12 + 0.45f_{\text{NH}_4^+} + 0.63f_{\text{SO}_4^{2-}} + 0.18f_{\text{WSOC}}$, 而当粒径大于 $1.1 \mu\text{m}$ 时, κ 的参数化方程为 $\kappa_{\text{reg}} = 0.01 + 0.78f_{\text{NH}_4^+} + 0.76f_{\text{NO}_3^-} + 0.8f_{\text{SO}_4^{2-}} - 0.28f_{\text{Ca}^{2+}} + 0.14f_{\text{WSOC}}$ 。该参数化方案能较好地预算 κ , 预报值在 30% 的误差范围内, 两参数化方案的预报值 κ_{reg} 与化学组分计算的 κ 的变化趋势存在较好的一致性, 决定系数分别为 0.62 和 0.68, 均通过了置信度为 99% 的显著性检验。

参 考 文 献

- 车浩驰. 2014. 临安大气气溶胶云凝结核活化特征及泰山 PM_{10} 化学成分的研究[D]. 北京: 中国气象科学院. Che H C. 2014. Observation study of aerosol activation characters in Lin'an and analysis of PM_{10} and its chemical compositions at Mountain Tai [D]. Beijing, Chinese Academy of Meteorological Sciences (in Chinese)
- 陈义珍, 赵丹, 柴发合等. 2010. 广州市与北京市大气能见度与颗粒物质量浓度的关系. 中国环境科学, 30(7): 967-971. Chen Y Z, Zhao D, Chai H F, et al. 2010. Correlation between the

- atmospheric visibility and aerosol fine particle concentrations in Guangzhou and Beijing. *Chin Environ Sci*, 30(7): 967-971 (in Chinese)
- 顾雪松. 2013. 南方地区气溶胶吸湿增长与活化特性研究[D]. 南京: 南京信息工程大学. Gu X S. 2013. Observational study of size-resolved aerosol activation and hygroscopic properties in South China[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology (in Chinese)
- 江琪, 银燕, 秦彦硕等. 2013. 黄山地区气溶胶吸湿增长特性数值模拟研究. *气象科学*, 33(3): 237-245. Jiang Q, Yin Y, Qin Y S, et al. 2013. Numerical simulation study on hygroscopic growth of aerosols in Huangshan area. *J Meteor Sci*, 33(3): 237-245 (in Chinese)
- 刘新罡, 张远航. 2010. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展. *气象与环境研究*, 15(6): 808-816. Liu X G, Zhang Y H. 2010. Advances in research on aerosol hygroscopic properties at home and abroad. *Clim Environ Res*, 15(6): 808-816 (in Chinese)
- 缪青, 张泽锋, 李艳伟等. 2015. 黄山夏季大气颗粒物中碳粒径分布特征及其输送潜在源区. *中国环境科学*, 35(7): 1938-1946. Miao Q, Zhang Z F, Li Y W, et al. 2015. Size distributions of carbonaceous aerosols and their potential sources at Mt. Huang during Summer. *Chin Environ Sci*, 35(7): 1938-1946 (in Chinese)
- 秦彦硕, 银燕, 杨素英等. 2012. 黄山地区春夏季气溶胶离子组分及其对云微物理特征的影响. *气象学报*, 70(6): 1334-1346. Qin Y S, Yin Y, Yang S Y, et al. 2012. Chemical characteristics of the aerosols and their effect on microphysical properties of clouds in spring and summer over Mt. Huang. *Acta Meteor Sinica*, 70(6): 1334-1346 (in Chinese)
- 王宗爽, 付晓, 王占山等. 2013. 大气颗粒物吸湿性研究. *环境科学研究*, 26(4): 341-349. Wang Z S, Fu X, Wang Z S, et al. 2013. Research progress of the hygroscopicity of atmospheric particles. *Res Environ Sci*, 26(4): 341-349 (in Chinese)
- 韦连芳, 杨复沫, 谭吉华等. 2014. 大气气溶胶消光性质的研究进展. *环境化学*, 33(5): 705-715. Wei L F, Yang F M, Tan J H, et al. 2014. Research progress on aerosol extinction properties. *Environ Chem*, 33(5): 705-715 (in Chinese)
- 吴奕霄, 银燕, 顾雪松等. 2014. 南京北郊大气气溶胶的吸湿性观测研究. *中国环境科学*, 34(8): 1938-1949. Wu Y X, Yin Y, Gu X S, et al. 2014. An observational study of the hygroscopic properties of aerosols in north suburb of Nanjing. *China Environ Sci*, 34(8): 1938-1949 (in Chinese)
- 徐彬, 张泽锋, 李艳伟等. 2015. 南京北郊春季气溶胶吸湿性分析. *环境科学*, 36(6): 1911-1918. Xu B, Zhang Z F, Li Y W, et al. 2015. Hygroscopic properties of aerosol particles in north suburb of Nanjing in spring. *Environ Sci*, 36(6): 1911-1918 (in Chinese)
- 张璐. 2014. 长三角背景区域大气气溶胶吸湿增长特性观测研究[D]. 北京: 中国气象科学研究院. Zhang L. 2014. Observational study of relative humidity effects on aerosol light scattering at a regional background site in the Yangtze delta region[D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences (in Chinese)
- 张小曳, 孙俊英, 王亚强等. 2013. 我国雾-霾成因及其治理的思考. *科学通报*, 58(13): 1178-1187. Zhang X Y, Sun J Y, Wang Y Q, et al. 2013. Factors contributing to haze and fog in China. *Chin Sci Bull*, 58(13): 1178-1187 (in Chinese)
- 张岩. 2014. 中国东部陆架海大气气溶胶中主要化学组成与来源分析[D]. 青岛: 中国海洋大学. Zhang Y. 2014. The major compositions and source of atmospheric aerosol over the shelf sea of eastern China[D]. Qingdao: Ocean University of China (in Chinese)
- 张养梅, 孙俊英, 张小曳等. 2013. 北京亚微米气溶胶化学组分及粒径分布季节变化特征. *中国科学: 地球科学*, 43(4): 606-617. Zhang Y M, Sun J Y, Zhang X Y, et al. 2013. Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing. *Sci China Earth Sci*, 56(5): 890-900 (in Chinese)
- Chang W Y, Liao H, Wang H J. 2009. Climate responses to direct radiative forcing of anthropogenic aerosols, tropospheric ozone, and long-lived greenhouse gases in Eastern China over 1951 - 2000. *Adv Atmos Sci*, 26(4): 748-762
- Chen J, Zhao C S, Ma N, et al. 2014. Aerosol hygroscopicity parameter derived from the light scattering enhancement factor measurements in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 14(15): 8105-8118
- Decesari S, Facchini M C, Fuzzi S, et al. 2000. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *J Geophys Res*, 105(D1): 1481-1489
- Ehn M, Petäjä T, Aufmhoff H, et al. 2007. Hygroscopic properties of ultrafine aerosol particles in the boreal forest: Diurnal variation, solubility and the influence of sulfuric acid. *Atmos Chem Phys*, 7(1): 211-222
- Gunthe S S, King S M, Rose D, et al. 2009. Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: Size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity. *Atmos Chem Phys*, 9(19): 7551-7575
- Guo X L, Fu D H, Zheng G G. 2007. Modeling study on optimal convective cloud seeding in rain augmentation. *J Korean Meteor Soc*, 43(3): 273-284
- Gysel M, Weingartner E, Nyeki S, et al. 2004. Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmos Chem Phys*, 4(1): 35-50
- Gysel M, Crosier J, Topping D O, et al. 2007. Closure study between chemical composition and hygroscopic growth of aerosol particles during TORCH2. *Atmos Chem Phys*, 7(24): 6131-6144
- Junge C, McLaren E. 1971. Relationship of cloud nuclei spectra to aerosol size distribution and composition. *J Atmos Sci*, 28(3):

382-390

- Liu H J, Zhao C S, Nekat B, et al. 2014. Aerosol hygroscopicity derived from size-segregated chemical composition and its parameterization in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 14(5): 2525-2539
- Liu P F, Zhao C S, Göbel T, et al. 2011. Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 11(7): 3479-3494
- Liu X G, Zhang Y H, Wen M T, et al. 2010. A closure study of aerosol hygroscopic growth factor during the 2006 Pearl River Delta Campaign. *Adv Atmos Sci*, 27(4): 947-956
- Massling A, Stock M, Wiedensohler A. 2005. Diurnal, weekly, and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles. *Atmos Environ*, 39(21): 3911-3922
- Mészáros E, Barcza T, Gelencsér A, et al. 1997. Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary. *J Aerosol Sci*, 28(7): 1163-1175
- Petters M D, Kreidenweis S M. 2007. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmos Chem Phys*, 7(8): 1961-1971
- Pringle K J, Tost H, Pozzer A, et al. 2010. Global distribution of the effective aerosol hygroscopicity parameter for CCN activation. *Atmos Chem Phys*, 10(12): 5241-5255
- Rissler J, Vestin A, Swietlicki E, et al. 2006. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. *Atmos Chem Phys*, 6(2): 471-491
- Rose D, Nowak A, Achtert P, et al. 2010. Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the megacity Guangzhou, China-Part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity. *Atmos Chem Phys*, 10(7): 3365-3383
- Swietlicki E, Hansson H C, Hämeri K, et al. 2008. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments: A review. *Tellus*, 60(3): 432-469
- Tao J C, Zhao C S, Ma N, et al. 2014. The impact of aerosol hygroscopic growth on the single-scattering albedo and its application on the NO₂ photolysis rate coefficient. *Atmos Chem Phys*, 14(22): 12055-12067