

青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比

孙悦¹, 朱玉姣^{1*}, 孟赫², 刘兵¹, 刘玉虹¹, 董灿¹, 姚小红³, 王文兴¹, 薛丽坤^{1*}

(1. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 2. 山东省青岛生态环境监测中心, 青岛 266003; 3. 中国海洋大学, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 利用宽范围粒径谱仪(WPS)和电迁移率粒径分析仪(SMPS)对青岛沿海地区夏、冬两季大气颗粒物数浓度和粒径谱分布进行了实时测量,同时结合无机和有机气态前体物、大气颗粒物化学组分、气象参数以及后向气流轨迹,对新粒子生成(NPF)特征进行了分析对比.结果表明,在夏季,NPF事件发生频率较低,为18%.夏季NPF事件发生时,大气颗粒物数浓度可增加1~4倍,新粒子表观生成速率和增长速率(除7月20日特殊事件)分别为 $(5.2 \pm 4.3) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(6.5 \pm 2.2) \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$,相关分析结果暗示生物源有机物(BVOCs)对新粒子生成有促进作用,人为源有机物(AVOCs)起抑制作用.冬季,NPF事件发生频率为27%,新粒子表观生成速率和增长速率分别为 $(3.3 \pm 3.1) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(5.3 \pm 3.3) \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$,大气颗粒物总数浓度在NPF天和非NPF天无显著差异.与夏季相反,相关分析结果暗示冬季人为源有机物(AVOCs)对新粒子生成有促进作用,而生物源有机物(BVOCs)与新粒子生成的关系不明显.此外,新粒子增长到CCN粒径范围($> 50 \text{ nm}$)的增长特征呈现季节性差异:在夏季,新粒子生成后可在光化学作用下直接增长到CCN粒径范围,而在冬季,新粒子需经历两阶段增长,第二阶段增长中颗粒态硝酸铵的生成方可使新粒子增长至CCN粒径范围.

关键词: 沿海地区; 新粒子生成(NPF); 大气颗粒物数浓度; 气态前体物; 化学组成

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-0000-00 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202007230

New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China

SUN Yue¹, ZHU Yu-jiao^{1*}, MENG He², LIU Bing¹, LIU Yu-hong¹, DONG Can¹, YAO Xiao-hong³, WANG Wen-xing¹, XUE Li-kun^{1*}

(1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 2. Qingdao Eco-environment Monitoring Center of Shandong Province, Qingdao 266003, China; 3. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Atmospheric particle number size distributions were measured by a wide-range particle size spectrometer and a scanning mobility particle size spectrometer in the summertime and wintertime in the coastal area of Qingdao (China). The inorganic and organic gaseous precursors and particulate chemical composition were measured to characterize new particle formation (NPF) events by combining meteorological parameters and backward trajectories. In summer, the occurrence frequency of NPF events was 18% lower. However, the atmospheric particle number concentration increased by approximately 1-4 times during the NPF events compared with those without NPF. The apparent formation rates and growth rates were $(5.2 \pm 4.3) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ and $(6.5 \pm 2.2) \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively, except for a special NPF event on July 20. The correlation analysis results implied that biogenic volatile organic compounds (BVOCs) seemingly favor NPF, and the reverse is true for anthropogenic volatile organic compounds (AVOCs). The occurrence frequency of NPF events of 27% in winter was clearly higher than that in summer. The apparent formation rates and growth rates, i. e., $(3.3 \pm 3.1) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ and $(5.3 \pm 3.3) \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$, decreased, although the decreases were not significant ($P > 0.05$). The correlation analyses implied that AVOCs favored NPF. However, BVOCs had no correlation with NPF. For the cases in which new particles could grow to CCN sizes ($> 50 \text{ nm}$), the particle growth characteristics showed significant seasonal differences, i. e., in summer, new particles could grow to CCN sizes via photochemical reactions, whereas in winter, second-stage growth driven by the formation of nitrate aerosols was needed to grow new particles to CCN sizes.

Key words: coastal area; new particle formation (NPF); atmospheric particle number concentration; gaseous precursors; chemical composition

已有的研究表明,大气颗粒物粒径越小,其比表面积越大,越容易吸附有毒有害物质,也越容易被人体吸入支气管和肺部引起呼吸道类疾病,甚至可以到达人体的血液系统^[1].此外,超细颗粒物(粒径小于100 nm)可以通过嗅球进入大脑,引起脑部神经类疾病,对大脑造成不可逆的损伤^[2,3].新粒子生成(new particle formation, NPF)是大气超细颗粒物的

重要来源,其潜在的健康影响和气候效应受到学界广泛的关注^[4,5].尽管新粒子初始粒径只有1 nm左

收稿日期: 2020-07-24; 修订日期: 2020-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41706122, 41922051, 41905113); 江苏全球变化协同创新中心项目

作者简介: 孙悦(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气气溶胶和空气污染,E-mail: Yue.S@mail.sdu.edu.cn

* 通信作者,E-mail: zhuyujiao@sdu.edu.cn; xuelikun@sdu.edu.cn

右,新粒子粒径增长到大于 50 nm 可以在较高的过饱和度下 (supersaturation, SS, >0.4%) 活化成为云凝结核 (CCN), 粒径增长到 70 ~ 80 nm 以上则可以在正常过饱和度下 (~0.2%) 活化成为 CCN^[6,7]. 新粒子增长到 100 nm 以上则会直接吸收、散射光照辐射^[8,9], 从而影响地气系统的辐射平衡. 模式研究表明^[10,11], NPF 会使边界层内 CCN 数浓度增加 3% ~ 20% (~0.2% SS) 和 5% ~ 50% (~1% SS), 进而影响云和气候等相关特性.

海洋气溶胶是全球天然气溶胶的最重要来源^[12]. 在海洋大气中, 浮游植物及生物活动过程中释放的一些挥发性有机前体物对新粒子的生成和增长具有促进作用^[13~15]. 而沿海地区由于同时受到陆源气团和海洋气团的影响, 陆源污染物和海洋生物释放的前体物可能会相互作用, 对新粒子生成及增长的影响较为复杂^[6,16]. 近年来, 国内外针对沿海地区的 NPF 事件展开了大量的研究^[15,17~19]. O'Dowd 等^[14,20] 在爱尔兰西海岸 Mace Head 频繁观测到 NPF 事件, 且低潮期藻类释放的碘化物是诱发该地区新粒子事件的重要物种. 在我国东海象山湾地区, Yu 等^[15] 和 Wan 等^[21] 在海藻养殖期间也观测到了由有机碘化物诱发的新粒子生成事件. 在韩国西部沿海地区, Lee 等^[22] 的研究发现 NPF 事件期间 SO₂ 浓度的增加主要受大陆远距离气团传输的影响. Mordas 等^[23] 研究了海、陆气团对 NPF 事件影响, 发现欧洲 Preila 站点在海洋气团影响下更易发生 NPF 事件; 而 Babu 等^[24] 通过进一步研究发现, 海陆气团交替传输过程引起的大气湍流运动及边界层的变化对细粒子的爆发及成核过程有促进作用.

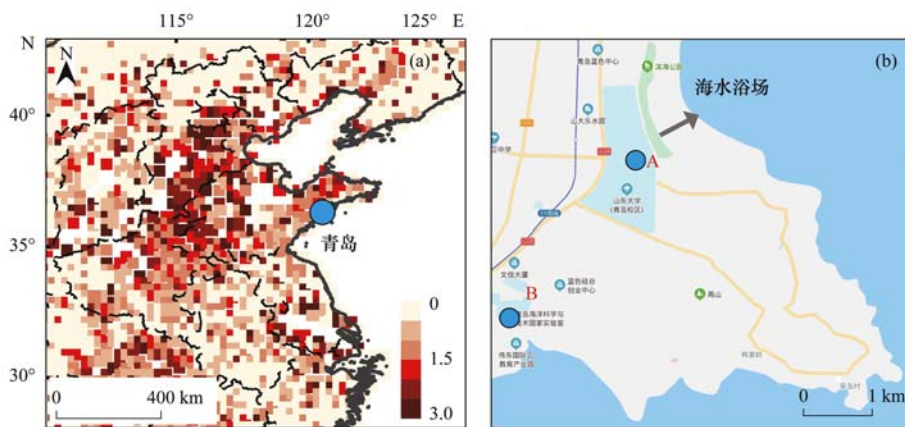
Kopanakis 等^[25] 基于希腊西北部沿海站点的观测发现, 较高的相对湿度及较低的风速对新粒子成核有促进作用, 而高温和强光照辐射有利于新粒子后续增长过程.

我国东部沿海地区生物活性较强, 沿岸富营养化严重, 海洋生物释放的气态前体物浓度较高^[26,27]. 青岛处于山东半岛南部, 东、南濒临黄海, 且沿岸为我国黄海浒苔绿潮的最终聚集地, 其独特的地理位置为研究海、陆气团输送的气态前体物对 NPF 特征的影响提供了有利的条件. 本文基于青岛沿岸夏、冬季节观测的大气颗粒物粒径谱数据, 对比新粒子生成和增长特征的季节性差异, 区分海洋生物源和人为源有机物对新粒子生成的影响, 并阐明沿海地区新粒子增长至 CCN 粒径范围的增长特征及影响因素.

1 材料与方 法

1.1 观测时间及地点

本研究中夏季观测时间为 2019 年 7 月 1 日 ~ 8 月 19 日, 地点位于青岛市即墨区山东大学青岛校区内 (东经 120°69', 北纬 36°37'), 距离鳌山海水浴场约 500 m [如图 1 (b) 中 A 点]. 冬季观测时间为 2019 年 11 月 10 日 ~ 2020 年 1 月 5 日, 地点位于青岛市即墨区青岛海洋科学与技术试点国家实验室 (东经 120°67', 北纬 36°35'), 距离海岸线约 530 [如图 1 (b) 中 B 点]. 冬季和夏季采样地点地处郊区, 东临黄海, 工业排放较少, 周围无明显污染源. 两站点相距 3 km, 认为受同一天气过程和空气团影响.



(a) SO₂ 排放量分布, 其中 SO₂ 排放数据源自更新的亚洲排放清单^[28], 单位 10³ t · (a · 网格)⁻¹; (b) 观测点地理位置, 源自 <https://map.baidu.com/>, 蓝色圆圈为站点位置: A 点为山东大学青岛校区夏季采样点, B 点为青岛海洋科学与技术试点国家实验室冬季采样点

图 1 2016 年 SO₂ 排放量分布及观测点地理位置示意

Fig. 1 Distribution of SO₂ emissions in 2016 and location of the sampling site

1.2 观测仪器

此次观测采用美国 MSP 公司生产的宽范围粒

径谱仪 (WPS) 和德国 GRIMM 公司生产的电迁移率粒径分析仪 (SMPS) 对大气颗粒物数浓度及其粒径

分布进行实时测量. WPS 由微分迁移率分析仪 (DMA)、凝结核计数器 (CPC) 和激光气溶胶分光计 (LPS) 组成, 其中 DMA 和 CPC 分别通过动态电场和工作液的凝聚、凝结液滴的增长对 10 ~ 500 nm 范围内的颗粒物按粒径进行分离和计数, LPS 主要通过广角光散射设备实现对 350 ~ 10 000 nm 粒径范围内的颗粒物进行测量^[29], 采样时 DMA 和 LPS 设定的流量分别为 0.3 L·min⁻¹ 和 0.7 L·min⁻¹, 共分为 72 个通道进行测量, 时间分辨率为 4 min. SMPS 由差分迁移率分析仪 (L-DMA, 55-U, GRIMM) 和超细凝结核粒子计数器 (UCPC, 5416, GRIMM) 组成. 颗粒物首先进入 L-DMA 中进行筛分以产生单分散气溶胶, 然后进入 UCPC 测其颗粒物数浓度^[30], SMPS 设定的采样流量为 0.3 L·min⁻¹, 时间分辨率为 4 min, 共有 127 个粒径通道. 本研究中, WPS 放置于采样点 A 进行夏季观测实验, SMPS 放置于采样点 B 进行冬季观测实验. 两台仪器的同步对比观测实验于 2020 年 7 月 1 ~ 7 日进行. 在同步对比观测实验

中, 笔者按照不同粒径段计算了 WPS/SMPS 的比值 (见表 1), 并且将比值按照 SMPS 的粒径通道进行插值, 作为 SMPS 校正系数, 以实现两台仪器测量结果的一致性.

无机气体污染物如 SO₂ 和 O₃ 分别使用美国 Thermo 公司产的 43i 和 49i 进行测量, 时间分辨率为 1 min. 有机气体污染物采用在线 VOC 监测系统 (TT-GCMS, 由英国 MARKERS 公司生产的前处理设备 TT24-7xr 及美国 Thermo 公司生产的 Trace 1300 (GC) + ISQ (MS) 组成) 监测, 时间分辨率为 1 h. PM_{2.5} 采用 Thermo 5014i 测量, 时间分辨率为 1 min, 其化学组分如硝酸盐、硫酸盐和铵盐等, 使用在线离子色谱 (AIM-URG, Thermo) 在冬季进行测量, 时间分辨率为 1 h. 辐射数据使用美国国家环境预测中心 (NCEP, <https://rda.ucar.edu/datasets/ds083.3/>) 再分析数据集, 该数据集提供了某一时刻值及后 3h 均值的下行短波辐射. 本文使用正午 11:00 (UTC + 8) 的辐射值进行计算.

表 1 不同粒径段 WPS 与 SMPS 数浓度比值汇总

Table 1 Summary of WPS/SMPS ratios in different particle size ranges

粒径范围/nm	比值	粒径范围/nm	比值	粒径范围/nm	比值
10 ~ 20	1.6	50 ~ 70	2.4	150 ~ 200	1.2
20 ~ 30	3.0	70 ~ 90	2.5	200 ~ 250	1.1
30 ~ 40	3.8	90 ~ 120	1.8	250 ~ 300	1.0
40 ~ 50	3.5	120 ~ 150	1.6	>300	1.1

1.3 相关参数计算方法

新粒子生成事件的判别标准参照胡敏等^[31]和 Kulmala 等^[32]提出的方法: ①颗粒物数浓度谱有新的模态产生; ②该模态从 <25 nm 粒径范围内开始出现; ③新的模态可以持续一段时间 (大于 1 h), 且后续有增长的趋势.

新粒子表观生成速率 (FR, cm⁻³·s⁻¹) 参照 Kulmala 等^[32]总结的方法进行计算, 其公式见式 (1):

$$FR = \frac{dN(d_p)/dt}{dt} + CoagS(d_p) \cdot N(d_p) + \frac{GR}{\Delta d_p} \cdot N(d_p) + S_{losses} \quad (1)$$

式中, $N(d_p)$ 代表核模态颗粒物数浓度, 本文计算时核模态粒径选在 10 ~ 25 nm 的范围内; $dN(d_p)/dt$ 代表核模态颗粒物数浓度随时间的变化; $CoagS(d_p)$ 代表碰并汇, 其与 $N(d_p)$ 的乘积表示颗粒物之间碰并过程中引起的损失通量; $GR \cdot N(d_p)/\Delta d_p$ 表示颗粒物增长到粒径超过 25 nm 产生的损失; S_{losses} 代表其它过程引起颗粒物数浓度的变化, 一般可忽略不计. 由于本文使用仪器的起始粒径较大, 因此,

对于新粒子生成事件的判定时间有所延迟, 实际新粒子生成时间比仪器观测到时间提前约 1 ~ 3 h.

气溶胶粒径分布的依据 Whitby 等^[33]和 Zhu 等^[34]研究中的多正态函数分布公式进行拟合 [式 (2)]:

$$f(D_p, D_{pg,i}, C_i, \delta_{g,i}) = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(2\pi)^{1/2} \lg(\delta_{g,i})} \times \exp\left[-\frac{[\lg(D_p) - \lg(D_{pg,i})]^2}{2 \lg^2(\delta_{g,i})}\right] \quad (2)$$

式中, D_p 代表颗粒物粒径, i 代表第 i 个正态分布模态, n 代表正态分布模态的个数; 在第 i 个正态分布模态中, C_i 代表颗粒物数浓度, $\delta_{g,i}^2$ 代表几何差异系数, $D_{pg,i}$ 代表几何中值粒径;

表观增长速率 (growth rate, GR) 是指核模态颗粒物的几何中值粒径在一定时间内的变化速率^[34], 单位为 nm·h⁻¹, 其计算公式见式 (3):

$$GR = \Delta D_{pg,1} / \Delta t \quad (3)$$

式中, $D_{pg,1}$ 代表新粒子模式的几何中值直径.

凝结汇 (coagulation sink, CS) 表征大气中的可凝结蒸汽凝结在预先存在的颗粒物表面引起的损失^[35], 其单位为 s⁻¹, 计算公式见式 (4):

$$CS = 2\pi D \int D_p \beta_M(D_p) n(D_p) dD_p$$

$$= 2\pi D \sum \beta_{Mi} D_{pi} N_{pi} \quad (4)$$

式中, D 代表冷凝蒸汽的扩散系数; β_M 代表过渡校正因子; D_{pi} 表示第 i 个通道内颗粒物的粒径; N_{pi} 代表第 i 个通道内颗粒物的数浓度。

此外, 本文所用后向气流轨迹采用混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式 (HYbrid single-particle lagrangian integrated trajectory, HYSPLIT) 模拟, 模拟时间为 48 h, 高度为 500 m。

2 结果与讨论

2.1 NPF 事件发生频率及颗粒物粒径分布特征概述

根据 1.3 节的判别标准, 观测期间夏季和冬季 NPF 事件发生天数分别为 7 d 和 15 d, 各占有效观测天数的 18% 和 27%, 冬季较夏季更易发生 NPF 事件. 此频率略低于我国内陆地区 NPF 事件的发生频率 (30% ~ 40%)^[4]. 根据当天是否有 NPF 事件发生, 将观测天区分为 NPF 事件天和非 NPF 事件天, 其粒径分布如图 2 所示。

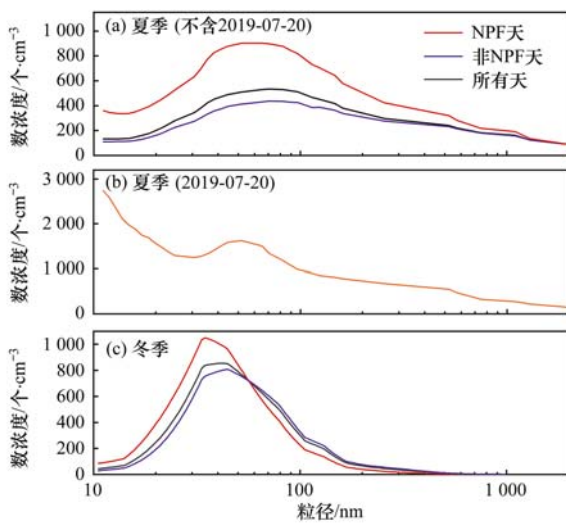


图 2 夏季和冬季颗粒物数浓度粒径分布特征

Fig. 2 Average particle number size distribution in summer and winter

观测期间, 夏季颗粒物总数浓度平均为 $(1.6 \pm 1.2) \times 10^4$ 个· cm^{-3} , 略高于冬季 $[(1.3 \pm 0.7) \times 10^4$ 个· $\text{cm}^{-3}]$. 这与我国内陆城市的观测结果不同, 如在北京^[36] 和济南^[37] 等地, 冬季颗粒物总数浓度均值为夏季的 1.6 ~ 1.7 倍. 如图 2(a), 夏季非 NPF 天中, 大气颗粒物总数浓度为 $(1.3 \pm 2.5) \times 10^4$ 个· cm^{-3} , 颗粒物中值粒径为 55 nm. 新粒子生成时 (除 7 月 20 日), 大气颗粒物总数浓度升高至 $(2.6 \pm 4.9) \times 10^4$ 个· cm^{-3} , 约为非 NPF 天的 1.9 倍, 颗粒物中值粒径峰值约为 50 nm. 值得注意的是, 7 月

20 日 [图 2(b)] 发生的新粒子生成事件中, 颗粒物总数浓度升高至 $(5.5 \pm 4.2) \times 10^4$ 个· cm^{-3} , 其中核模态 (10 ~ 25 nm) 颗粒物数浓度为 $(2.6 \pm 4.1) \times 10^4$ 个· cm^{-3} , 该日表观生成速率为 $125.9 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 约为其他天的 9 ~ 268 倍 (见表 2), 与 Yu 等^[15] 在我国东海象山湾观测到的由碘化物引发的新粒子生成事件特征相似, 因此, 笔者推断 7 月 20 日的新粒子生成可能与碘化物促进成核过程有关, 但此天不作为本文的主要内容进行阐述。

在冬季, 非 NPF 天中大气颗粒物总数浓度为 $(1.3 \pm 0.7) \times 10^4$ 个· cm^{-3} , 颗粒物峰值出现在 45 nm 左右, 当有 NPF 事件发生时, 颗粒物总数浓度并没有明显增加, 约为 $(1.3 \pm 0.6) \times 10^4$ 个· cm^{-3} . 57 nm 以下颗粒物数浓度显著升高, 大于 57 nm 的颗粒物则数浓度降低, 说明冬季 NPF 易发生在空气较为清洁、凝结汇较低的环境条件下. NPF 天大气颗粒物峰值为 35 nm 左右, 其粒径小于夏季, 说明新粒子粒径的增长在冬季小于夏季。

2.2 气象参数和气态前体物对夏、冬季节新粒子生成事件的影响

图 3 是夏、冬两季 NPF 天和非 NPF 天气象参数及气态前体物对比. 从图 3(a) 中可以看出, 温度 (T) 对夏季和冬季是否发生 NPF 事件无明显影响. NPF 事件易发生在相对湿度 (RH) 较低的晴天 [图 3(b)], 这是因为 RH 高时通常太阳辐射相对较弱 [图 3(c)], 此时 VOC 的臭氧分解反应及硫酸气体生成反应受限制, 会抑制成核所必需的可凝结蒸气的形成^[40,41]. 因此, RH 与 NPF 事件存在表面负相关性。

夏季由于温度较高、太阳辐射较强, 大气氧化性明显高于冬季 [图 3(c) 和 3(e)], 但是相同季节中 NPF 和非 NPF 天 O_3 浓度并无显著差别. 夏季 SO_2 浓度较低, 其质量分数约为 1.7×10^{-9} , 并在 NPF 天略高于非 NPF 天. 冬季受供暖等因素影响导致 SO_2 浓度明显高于夏季, 且非 NPF 天高于 NPF 天, 这是由于冬季高 SO_2 浓度通常伴随着高浓度大气颗粒物, 即高凝结汇 [图 3(f)], 抑制 NPF 的发生。

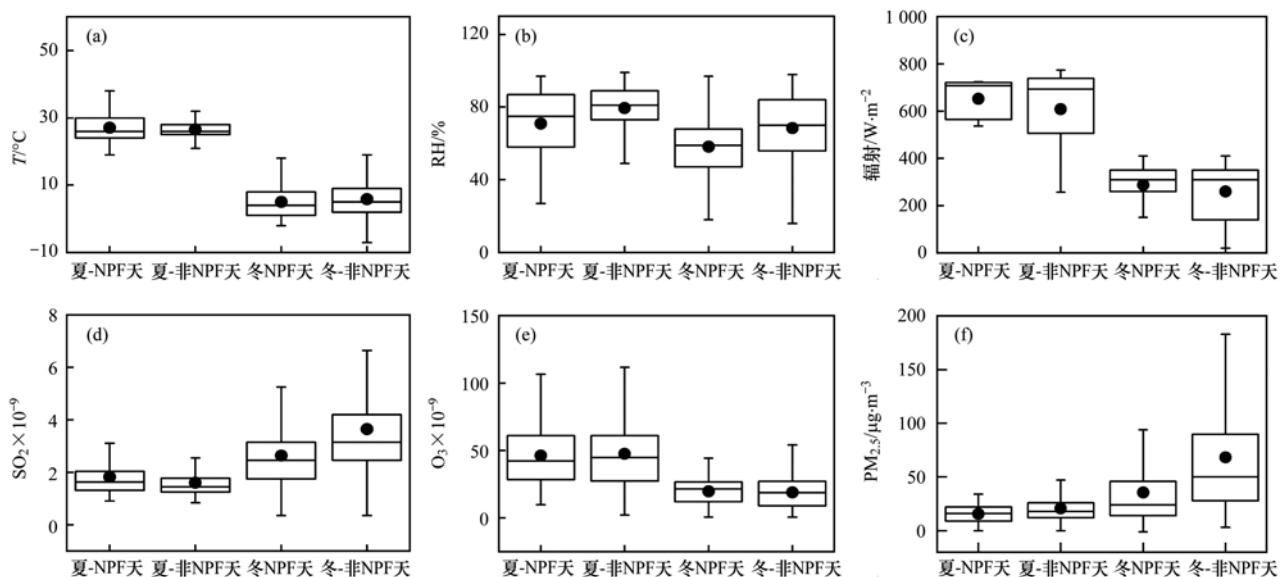
污染物浓度日变化显示 (图 4), 夏季 SO_2 在非 NPF 天和非 NPF 天的 08:00 左右上升到最大值, 且 NPF 天的峰值浓度高于非 NPF 天. 而冬季 NPF 天的 SO_2 浓度低于非 NPF 天. O_3 日间混合比在两季的 NPF 天和非 NPF 天没有显著差异, 说明在相同季节中, 观测点 NPF 事件的发生基本不受其浓度的制约. 但 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度在非 NPF 天整体低于非 NPF 天, 符合低凝结汇利于 NPF 发生的共识。

表 2 2019 年观测点和已有研究中 NPF 参数统计¹⁾

Table 2 Characterization of NPF events in the observation site and previous studies

日期(月-日)	类别	FR/cm ⁻³ ·s ⁻¹	GR/nm·h ⁻¹	CS × 10 ⁻² /s ⁻¹	D _{pg,max} /nm	持续时间/h
07-20	第二类	86.7/125.9*	4.2	3.7	79.8	18
07-21	第一类	11.3	6.6	3.2	49.1	11
08-02	第二类	10.0	10.1	0.2	153.0	36
08-14	第一类	2.5	—	0.44	20.6	4
08-16	第二类	3.0	6.8	2.4	117.0	29
08-17	第二类	1.1	4.3	2.0	101.3	29
08-18	第一类	3.5	7.2	1.4	30.6	3
11-13	第二类	9.5/1.6*	3.6/7.3**	1.6	61.4	108
11-14	第二类	3.6	8.3	0.4	111.1	87
11-18	第二类	8.8	5.7/4.8**	0.3	103.8	38
11-19	第一类	0.3	—	1.5	17.5	4
11-21	第一类	2.1	2.4	0.4	20.3	6
11-24	第一类	0.7	8.2	0.4	35.6	1
11-25	第二类	0.9	4.7/3.4**	0.4	119.2	49
11-27	第二类	3.3	3.2/7.9**	1.3	171.5	96
11-28	第一类	6.5	—	0.6	20.1	1
12-02	第二类	7.8	2.9/15.3**	1.2	92.9	20
12-11	第一类	2.0	—	2.2	24.9	2
12-12	第二类	0.9	1.4	1.7	76.7	24
12-14	第二类	1.7	2.5	0.6	76.4	24
12-17	第二类	1.1	5.5	0.6	181.9	69
12-18	第二类	1.4	3.7	0.6	181.9	50
夏季均值(除 07-20)		5.2 ± 4.3	6.5 ± 2.2	1.9 ± 1.3	78.8	18.6
冬季均值		3.3 ± 3.1	5.3 ± 3.3	0.9 ± 0.6	86.3	38.6
北京 ^[38]		22 ~ 156	1.2 ~ 3.3	—		
珠江三角洲 ^[39]		2.4 ~ 4.0	4.0 ~ 22.7	2.3 ~ 3.3		
青岛郊区 ^[6]		3.2 ± 2.3	11.3 ± 6.8	1.2 ± 0.3		
中国边缘海 ^[6]		10.5 ± 9.3	7.3 ± 4.9	2.7 ± 0.7		
Mace Head(爱尔兰) ^[14]		104 ~ 105	15 ~ 200	—		

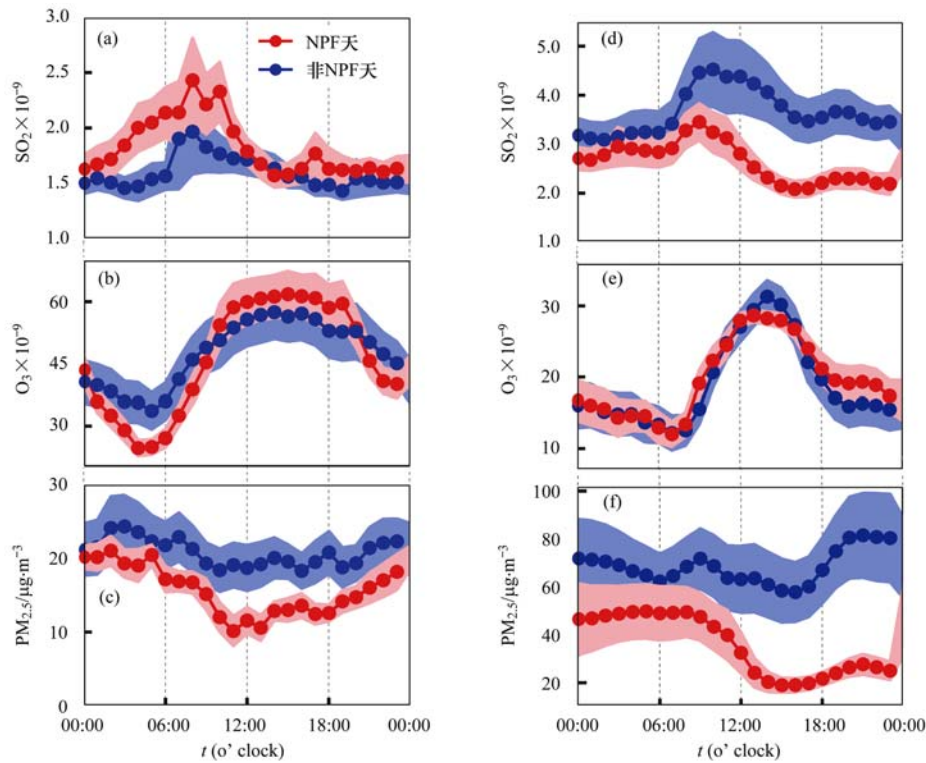
1) * 表示当日有两次核模态颗粒物数浓度升高,计算两次表观生成速率; ** 表示新粒子存在二阶增长,其值代表第一阶段增长速率和第二阶段增长速率; CS 的计算时间段为新粒子生成事件前 1 h; “—”表示无法计算; D_{pg,max} 表示新粒子几何中值粒径能达到的最大值



箱子的上、下边界代表 75% 和 25% 的分位数,箱子的上、下两端细线代表 95% 和 5% 分位数,圆点代表平均值,框中横线代表中位数

图 3 夏季和冬季气象和气体参数统计

Fig. 3 Meteorological and gaseous precursors in summer and winter



(a) 和 (c) 夏季, (d) 和 (f) 冬季, 阴影部分表示 25% 的标准偏差

图 4 夏季和冬季 SO_2 、 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度日变化

Fig. 4 Average diurnal variations in SO_2 , O_3 , and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in summer and winter

NPF 事件的发生往往受气团来源的影响^[31,42]. 青岛属温带季风气候, 夏季以海洋气团影响为主, 冬季以陆源气团影响为主. 如图 5 所示, 海洋源气团在夏季占 51.4%, 而冬季只有 5.6%, 且冬季后向气流轨迹传输距离普遍大于夏季, 表明冬季气团移动速度相对较快. 在海洋气团影响下, 仅有夏季两天 (2019-07-20 和 2019-08-02) 发生 NPF 事件. 进一步研究表明, 夏季海洋气团中 RH 平均为 67.9%, 高于陆源气团 (57.3%), 因此, 海洋气团中低 NPF 发生频率可能是受高 RH 的影响. 海洋大气中缺乏气态前提物 SO_2 也是可能的因素. 尽管夏季观测中仍发现一定浓度的 SO_2 , 这些 SO_2 可能来自局地陆源而非海洋源.

2.3 挥发性有机物 (VOCs) 对新粒子生成事件的影响

以往研究表明, 生物源有机物 (BVOCs) 和人为源有机物 (AVOCs) 可以参与大气中的成核过程, 但其作用机制仍存在很大的不确定性^[43,44]. 本研究选取了部分 AVOCs 如苯、甲苯、乙炔以及 BVOCs 如异戊二烯, 分析其与 NPF 之间的关系. 如图 6 所示, 这几种物质与 FR 的相关性存在季节性差异. 在夏季, 苯 ($r = -0.52$)、甲苯 ($r = -0.69$) 和乙炔 ($r = -0.81$) 这 3 种 AVOC 与 FR 呈负相关, 而异戊二烯与 FR 呈正相关, 且相关性较强 ($r = 0.98$), 说明夏季 BVOCs 对新粒子生成可能有直接或间接促进作用, AVOCs 对新粒子生成起抑制作用, 但原因有待研究. 另外一种可能, 存在的负相关是由于其它因素

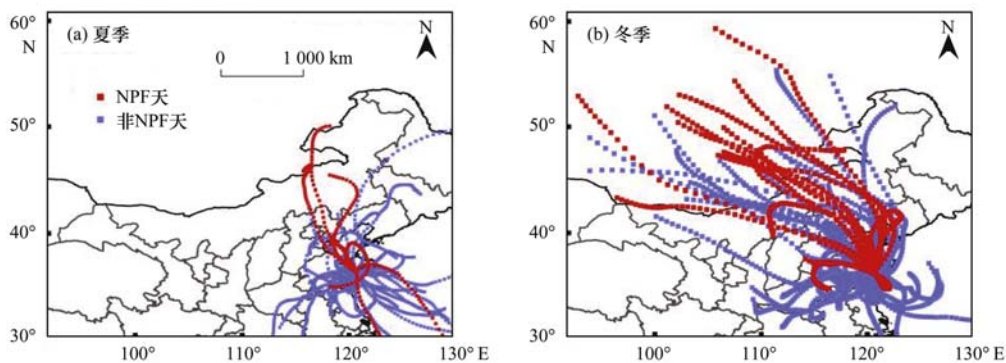


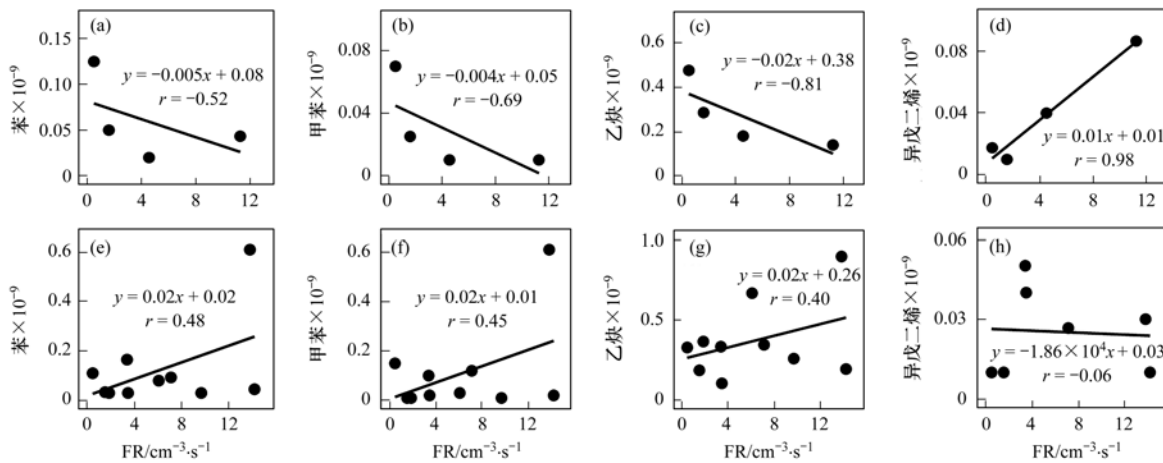
图 5 观测点夏季和冬季 24 h 后向气团轨迹

Fig. 5 The 24 h air mass backward trajectories at the sampling site in summer and winter

引起,二者没有必然联系.而在冬季,由于生物源排放量明显降低,异戊二烯与 FR 呈现非常弱的相关性($r = -0.06$),而该季节苯、甲苯、乙炔与 FR 呈正相关, r 在 $0.40 \sim 0.48$ 之间,暗示冬季 AVOCs 对新粒子生成可能起促进作用.人为源有机物的排放通常伴随颗粒物浓度的升高,因此,观测期间 AVOCs 与 FR 的相关关系也可能是气态源和凝结汇相互竞争结果.但由于此次研究周期较短,可参考数据量

少,其相关性可能存在一定的偶然性,尚待深入研究.

对于 GR 与上述 4 种物质间的相关性,笔者发现除冬季异戊二烯与 GR 相关性($r = 0.5$)相对较强之外,其他物质与 GR 相关性均小于 0.3 ,说明新粒子增长过程中,异戊二烯氧化产物可能有重要的贡献.此外,有研究发现只有在特定温度及粒径范围内单萜类 VOCs 与 GR 之间才具有相关性^[45].



(a) ~ (d) 夏季; (e) ~ (h) 冬季

图 6 苯、甲苯、乙炔及异戊二烯与 FR 的关系

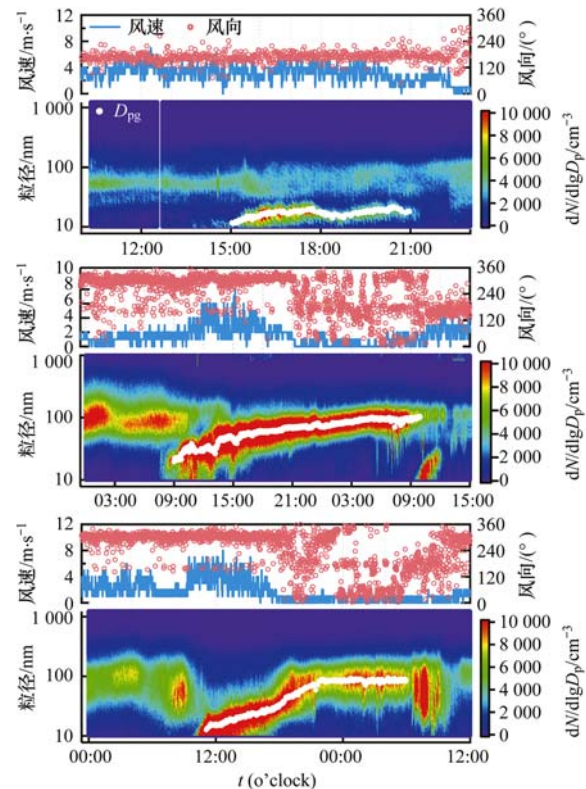
Fig. 6 Relationship between benzene, toluene, acetylene, and isoprene with FR

2.4 NPF 事件的潜在气候效应探讨

新粒子的气候效应取决于其粒径的增长.在一定过饱和度下,粒径越大,颗粒物越易活化为 CCN,其气候效应越为显著^[46].本研究中根据新粒子几何中值粒径能达到的最大值($D_{pg,max}$)将 NPF 事件分为两类: $D_{pg,max} < 50$ nm 作为第一类 NPF 事件[以 2019-11-21 为例,见图 7(a)],此类事件几乎不具有气候效应; $D_{pg,max} > 50$ nm 为第二类 NPF 事件[以 2019-08-17 及 2019-12-02 为例,见图 7(b)和 7(c)],此类事件具有潜在气候效应.观测期间 NPF 事件的相关参数数值及分类结果见表 2.

在观测期间共 22 d NPF 事件中,有 8 d NPF 事件归为第一类,其新粒子成核、增长到最终消失持续时间平均为 4 h.在此类 NPF 事件持续过程中,风速(WS)和风向(WD)没有明显的改变[如图 7(a)].共有 14 d NPF 事件归为第二类,其持续时间平均为 48 h,为第一类的 12 倍.此类 NPF 事件通常持续至夜间或延续 2~3 d,受沿海地区海陆风影响,其风速和风向在夜间通常会发生变化[如图 7(b)和 7(c)].

对于第二类 NPF 事件,新粒子的增长过程在夏季和冬季有所不同.如图 7(b),在夏季,新粒子生成后可持续增长至 CCN 粒径,该过程可能与夏季较强



(a) 2019-11-21; (b) 2019-08-17; (c) 2019-12-02

图 7 青岛新粒子生成事件等值线图及风速风向时间序列

Fig. 7 Contour plot of NPF events and time series of wind in Qingdao

的光化学反应有关.而在冬季发生的 10 次第二类 NPF 事件中,有 5d 经历了两阶段增长:即白天和夜间出现两次增长过程.这与 Zhu 等^[34]和 Man 等^[47]观测结果类似.以 2019 年冬季 12 月 2 日[如图 7(c)]为例,10:00 开始观测到新粒子生成事件,新粒子粒径从 10 nm 增长至 30 nm,增长速率为 $2.9 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$.在 18:00 开始出现第二阶段增长,至 22:00 新粒子粒径从 30 nm 增长至 90 nm,增长速率为 $15.3 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$.在第二阶段增长中,风速小于 $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,说明局地污染物的累积可能对颗粒物粒径增长起作用.在冬季 5 d 的两阶段增长例子中,白天第一阶段增长使新粒子粒径增长至 30 ~ 45 nm,傍晚或夜间的第二阶段增长可以使新粒子粒径从 30 ~ 45 nm 增长到 55 ~ 90 nm.因此,夏季光化学过程可以使新粒子增长至 CCN 粒径,而冬季往往需要经历夜间增长过程才可使新粒子增长至 CCN 粒径范围.

2.5 离子组分对新粒子增长的影响

对于冬季 NPF 天,笔者对比离子组分对粒径增长至 CCN 粒径范围的影响.图 8 所示为第一类 NPF 事件天、第二类 NPF 事件天中 $D_{\text{pg}} \leq 50 \text{ nm}$ 时间段和 $D_{\text{pg}} > 50 \text{ nm}$ 时间段各离子组分的质量浓度及占比.

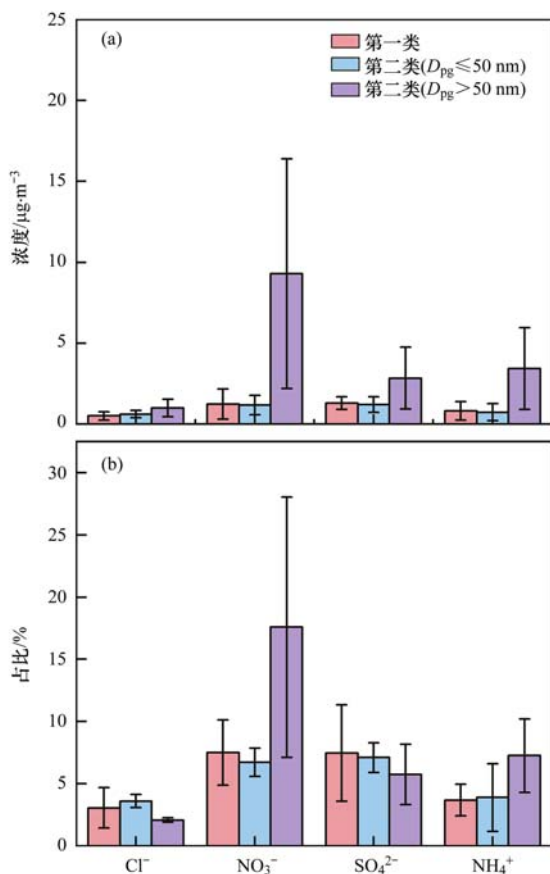


图 8 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分浓度及占比

Fig. 8 Chemical concentrations and their proportions in $\text{PM}_{2.5}$

如图 8(a)所示,第一类 NPF 天和第二类 NPF 天中 D_{pg} 增长至小于 50 nm 时, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 平均浓度和占比差异不大.但随着第二类 NPF 事件中新粒子粒径的持续增长,在粒径超过 50 nm 之后,硝酸盐、硫酸盐和铵盐的浓度明显增加.其中,硝酸盐浓度涨幅最大,其浓度分别是第一类 NPF 事件和第二类 ($D_{\text{pg}} \leq 50 \text{ nm}$) 的 7 ~ 8 倍,占比从第一阶段增长时的 6.7% 增长至 17.6% [图 8(b)].而硫酸盐占比略有下降,说明其在 NPF 事件后续增长中的作用逐渐减弱.因此,冬季沿海地区中颗粒态硝酸盐的生成对于新粒子的第二阶段增长起重要作用,且是新粒子增长到 CCN 粒径范围的关键.

3 结论

(1)在共计 93 d 的观测实验中,夏、冬两季 NPF 事件发生天数分别为 7 d 和 15 d,各占有效天数的 18% 和 27%,青岛沿海地区冬季更易发生 NPF 事件.观测站点夏季和冬季颗粒物总数浓度均值分别为 $(1.6 \pm 1.2) \times 10^4 \text{ 个}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $(1.3 \pm 0.7) \times 10^4 \text{ 个}\cdot\text{cm}^{-3}$,夏季略高于冬季.夏季 NPF 事件的发生可以使大气颗粒物数浓度增加 1 ~ 4 倍,但冬季 NPF 事件对颗粒物总数浓度的影响不大.

(2)结合气象条件及气态前体物研究发现,该地区在陆源气团、低相对湿度和低凝结汇条件下,更易发生 NPF 事件;沿海地区夏季氧化性高,生物活性强,其释放的 BVOC 可能对新粒子的生成有促进作用,而 AVOC 与 FR 呈明显的负相关,其对新粒子生成可能起抑制作用,但也可能存在其它解释;冬季与之相反,NPF 事件几乎不受 BVOC 的影响,而 AVOC 与 FR 呈正相关,相关系数在 0.40 ~ 0.48 之间,暗示其对新粒子的生成可能存在促进作用.但由于研究数据量较少,NPF 相关参数与 VOCs 间的相关性可能存在一定的偶然性,需做进一步研究论证.

(3)对于具有潜在气候效应的 NPF 事件,夏季光化学过程可使新粒子直接增长到 CCN 粒径范围;而冬季,新粒子大多需经历白天和夜间两阶段增长,且夜间的第二阶段增长可以使新粒子增长到 CCN 粒径范围.其中,硝酸盐的生成是驱动该过程发生的关键性因素.

参考文献:

- [1] Rao S, Chirkov V, Dentener F, et al. Environmental modeling and methods for estimation of the global health impacts of air pollution[J]. Environmental Modeling & Assessment, 2012, 17(6): 613-622.
- [2] Maher B A, Ahmed I A M, Karloukovi V, et al. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(39): 10797-10801.

- [3] Collingwood J, Dobson J. Mapping and characterization of iron compounds in Alzheimer's tissue [J]. *Journal of Alzheimer's Disease*, 2006, **10**(2-3): 215-222.
- [4] Chu B W, Kerminen V M, Bianchi F, *et al.* Atmospheric new particle formation in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 115-138.
- [5] Lee S H, Gordon H, Yu H, *et al.* New particle formation in the atmosphere: from molecular clusters to global climate [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, **124**(13): 7098-7146.
- [6] Zhu Y J, Li K, Shen Y J, *et al.* New particle formation in the marine atmosphere during seven cruise campaigns [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 89-113.
- [7] Petters M D, Kreidenweis S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity-part 3: including surfactant partitioning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(2): 1081-1091.
- [8] Dusek U, Frank G P, Hildebrandt L, *et al.* Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles [J]. *Science*, 2006, **312**(5778): 1375-1378.
- [9] Clarke A D, Davis D, Kapustin V N, *et al.* Particle nucleation in the tropical boundary layer and its coupling to marine sulfur sources [J]. *Science*, 1998, **282**(5386): 89-92.
- [10] Spracklen D V, Carslaw K S, Kulmala M, *et al.* Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(6), doi: 10.1029/2007GL033038.
- [11] Yu F Q, Luo G, Nair A A, *et al.* Wintertime new particle formation and its contribution to cloud condensation nuclei in the Northeastern United States [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(4): 2591-2601.
- [12] O'Dowd C D, de Leeuw G. Marine aerosol production: a review of the current knowledge [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2007, **365**(1856): 1753-1774.
- [13] Lana A, Simó R, Vallina S M, *et al.* Potential for a biogenic influence on cloud microphysics over the ocean: a correlation study with satellite-derived data [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(17): 7977-7993.
- [14] O'Dowd C D, Jimenez J L, Bahreini R, *et al.* Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions [J]. *Nature*, 2002, **417**(6889): 632-636.
- [15] Yu H, Ren L L, Huang X P, *et al.* Iodine speciation and size distribution in ambient aerosols at a coastal new particle formation hotspot in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(6): 4025-4039.
- [16] Kerminen V M, Chen X M, Vakkari V, *et al.* Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations [J]. *Environmental Research Letters*, 2018, **13**(10), doi: 10.1088/1748-9326/aadf3c.
- [17] Flanagan R J, Geever M, O'Dowd C D. Direct Measurements of new-particle fluxes in the coastal environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, **2**(4): 256-259.
- [18] Saiz-Lopez A, Plane J M C, Baker A R, *et al.* Atmospheric chemistry of iodine [J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(3): 1773-1804.
- [19] Sorribas M, Adame J A, Olmo F J, *et al.* A long-term study of new particle formation in a coastal environment: meteorology, gas phase and solar radiation implications [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **511**: 723-737.
- [20] O'Dowd C, McFiggans G, Creasey D J, *et al.* On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer [J]. *Geophysical Research Letters*, 1999, **26**(12): 1707-1710.
- [21] Wan Y B, Huang X P, Jiang B, *et al.* Probing key organic substances driving new particle growth initiated by iodine nucleation in coastal atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(16): 9821-9835.
- [22] Lee S H, Young L H, Benson D R, *et al.* Observations of nighttime new particle formation in the troposphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113**(D10), doi: 10.1029/2007JD009351.
- [23] Mordas G, Plauškaitė K, Prokopčiuk N, *et al.* Observation of new particle formation on Curonian Spit located between continental Europe and Scandinavia [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2016, **97**: 38-55.
- [24] Babu S S, Kompalli S K, Moorthy K K. Aerosol number size distributions over a coastal semi urban location; Seasonal changes and ultrafine particle bursts [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **563-564**: 351-365.
- [25] Kopanakis I, Chatoutsidou S E, Glytsos T, *et al.* Impact from local sources and variability of fine particle number concentration in a coastal sub-urban site [J]. *Atmospheric Research*, 2018, **213**: 136-148.
- [26] Guo T, Li K, Zhu Y, *et al.* Concentration and size distribution of particulate oxalate in marine and coastal atmospheres - Implication for the increased importance of oxalate in nanometer atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **142**: 19-31.
- [27] Xie H, Feng L M, Hu Q J, *et al.* Concentration and size distribution of water-extracted dimethylammonium and trimethylammonium in atmospheric particles during nine campaigns - Implications for sources, phase states and formation pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 130-141.
- [28] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, *et al.* Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5131-5153.
- [29] 王忠训, 曹大勇, 张玉玲, 等. 大气颗粒物数浓度及粒径分布测量技术: 宽范围颗粒物分光计 [J]. *现代科学仪器*, 2008, **18**(1): 112-116.
- Wang Z X, Cao D Y, Zhang Y L, *et al.* Survey Technology of atmospheric particle number concentration and diameter distribution: wide-range particle spectrometer [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2008, **18**(1): 112-116.
- [30] 王飞, 朱彬, 康汉清, 等. APS-SMPS-WPS 对南京夏季气溶胶数浓度的对比观测 [J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(9): 1416-1423.
- Wang F, Zhu B, Kang H Q, *et al.* Comparative observations on summer aerosol number concentration measured by APS-SMPS-WPS in Nanjing area [J]. *China Environmental Science*, 2011, **31**(9): 1416-1423.
- [31] 胡敏, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [32] Kulmala M, Petäjä T, Nieminen T, *et al.* Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles [J]. *Nature Protocols*, 2012, **7**(9): 1651-1667.
- [33] Whitby K T. The physical characteristics of sulfur aerosols [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1978, **12**(1-3): 135-159.
- [34] Zhu Y J, Sabaliauskas K, Liu X H, *et al.* Comparative analysis of new particle formation events in less and severely polluted urban atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**:

- 655-664.
- [35] Kulmala M, Petäjä T, Mönkkönen P, *et al.* On the growth of nucleation mode particles; source rates of condensable vapor in polluted and clean environments[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(2): 409-416.
- [36] Shen X J, Sun J Y, Zhang Y M, *et al.* First long-term study of particle number size distributions and new particle formation events of regional aerosol in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(4): 1565-1580.
- [37] Gao J, Wang J, Cheng S H, *et al.* Number concentration and size distributions of submicron particles in Jinan urban area: Characteristics in summer and winter [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(12): 1466-1473.
- [38] Cai R L, Yang D S, Fu Y Y, *et al.* Aerosol surface area concentration: a governing factor in new particle formation in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(20): 12327-12340.
- [39] Yue D L, Hu M, Wang Z B, *et al.* Comparison of particle number size distributions and new particle formation between the urban and rural sites in the PRD region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**: 181-188.
- [40] Dada L, Paasonen P, Nieminen T, *et al.* Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(10): 6227-6241.
- [41] Hamed A, Korhonen H, Sihto S L, *et al.* The role of relative humidity in continental new particle formation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2011, **116**(D3), doi: 10.1029/2010JD014186.
- [42] Sogacheva L, Dal Maso M, Kerminen V M, *et al.* Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyytiälä southern Finland, based on back trajectories analysis [J]. *Boreal Environment Research*, 2005, **10**(6): 479-491.
- [43] Guo H, Wang D W, Cheung K, *et al.* Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a mountain site in subtropical Hong Kong[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(20): 9923-9939.
- [44] Zhang R Y, Suh I, Zhao J, *et al.* Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids[J]. *Science*, 2004, **304**(5676): 1487-1490.
- [45] Yli-Juuti T, Nieminen T, Hirsikko A, *et al.* Growth rates of nucleation mode particles in Hyytiälä during 2003- 2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(24): 12865-12886.
- [46] 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.
- [47] Man H Y, Zhu Y J, Ji F, *et al.* Comparison of daytime and nighttime new particle growth at the HKUST supersite in Hong Kong [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(12): 7170-7178.