

沙尘气溶胶粒子表面变性对云滴形成过程的影响

黄蔚薇^{1,2}, 杨军³, 凌士兵⁴, 牛生杰³

(1. 南京信息工程大学 大气科学学院, 江苏南京 210044; 2. 中国气象局 北京华风气象影视信息集团, 北京 100081;
3. 南京信息工程大学 大气物理与大气环境重点实验室, 江苏南京 210044; 4. 福建省气象影视中心, 福建福州 350001)

摘要: 利用 1997 年 5 月 14 日辽宁省气溶胶和云滴谱航测资料, 讨论了沙尘气溶胶粒子表面变性产生的不溶性沙尘粒子外包可溶性硫酸铵层的混合气溶胶粒子作为凝结核的增长规律, 计算了由混和核形成的云滴谱特征, 并与纯硫酸铵盐核进行对比。结果表明: 混和核上初期形成的云滴谱型比纯硫酸铵盐核上初期形成的云滴谱型要宽, 更接近实际观测到的云滴谱分布。

关键词: 沙尘暴; 硫酸盐; 沙尘气溶胶; 云凝结核

中图分类号: P426.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-2022(2007)02-0210-06

Effects of the Heterogeneous-Phase Chemical Processes on Mineral Aerosols on the Growth of Cloud Droplets

HUANG Wei-wei^{1,2}, YANG Jun³, LING Shi-bing⁴, NIU Sheng-jie³

(1. School of Atmospheric Sciences, NUIST, Nanjing 210044, China;
2. Beijing Huafeng Group of Meteorological Audio & Video Information, CMA, Beijing 100081, China;
3. Key Laboratory of Atmospheric Physics & Atmospheric Environment, NUIST, Nanjing 210044, China;
4. Fujian Meteorological Television Center, Fuzhou 350001, China)

Abstract: On the CCN (Cloud Condensation Nuclei) condition of mineral aerosols coated with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by heterogeneous-phase chemical processes, the rule of the condensation growth process of droplets is discussed first. Based on the aerosol and cloud droplet size distribution data measured in the aerial survey in Liaoning on May 14, 1997, the cloud drop size distributions are calculated for mineral aerosols coated with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nuclei, respectively. Comparison shows that the cloud drop size distributions for mineral aerosol coated with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ are wider than the ones for pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nuclei, and the former is in agreement better well with the observation than the latter.

Key words: dust storm; ammonium sulfate; mineral aerosol; CCN

0 引言

近年来, 中国北方频繁发生的沙尘暴事件引起了国内外的广泛关注, 沙尘暴已经成为一个严重的地球环境问题^[1-2]。沙尘暴是大气中沙尘气溶胶粒子的重要来源^[3], 我国北方沙尘暴波及地区, 沙尘气溶胶粒子含量较高^[4]。特别是每年春季受蒙古气旋等天气系统影响, 沙尘粒子不断由西北和内蒙古地区输送到辽宁上空, 加之我国主要以煤为能源, 硫污染较重, 尤其是在冬春取暖季节, 也正是我国沙尘暴发生的季节, 大气中 S 的含量更大^[5]。国内外

许多观测事实表明, 沙尘气溶胶粒子在传输过程中表面化学特性受 S 污染物作用产生变性使得沙尘粒子表面覆盖着一层可溶性盐^[6], 理论研究表明 SO_x 与沙尘粒子的相互作用可使得可溶性硫酸盐在沙尘粒子上形成^[7-10], 所以沙尘与 S 污染共同产生的这种特殊气溶胶粒子在大气中增多, 其凝结增长特性不同于均质可溶性核。沙尘天气的出现很可能通过这种变性的沙尘气溶胶粒子影响云的微物理过程, 从而影响降水过程。

本文利用 1997 年春末在辽宁观测的一次气溶胶航测资料, 讨论凝结核为纯硫酸铵盐核和混和核

收稿日期: 2006-01-06; 改回日期: 2006-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40375003); 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB403706)

作者简介: 黄蔚薇(1981-), 女, 江西萍乡人, 硕士, 研究方向: 云降水物理与中小尺度气象学, vivihwwnj@sohu.com.

的不同凝结增长规律,并计算由纯硫酸铵盐核和混和核形成的云滴谱,结合实测气溶胶和云滴谱资料讨论混合气溶胶粒子对云滴凝结增长过程的影响。

1 仪器和测量

气溶胶粒子和云滴的测量采用美国 PMS 公司机载粒子探测设备 PCASP-100X(无源空腔气溶胶粒谱仪探头)、FSSP-100(前向散射粒谱仪探头)。PCASP-100X 和 FSSP-100 是根据 Mie 散射理论,依散射光强的大小,推算粒子半径,前者汇集所有方向的散射光来测量粒子的半径,具有 1 个量程 0.11~3.0 μm ,并且带有干燥器,测得的是云内干气溶胶粒子;而后者只使用前向散射光来推算粒子的半径,具有分辨率及量程不同的 4 个档,本文量程为 2.0~32.0 μm ,分辨率为 2 μm ^[11]。

本文采用的航测资料时间段为 1997 年 5 月 14 日 16 时至 18 时,航高为 206.5~4 885.3 m,飞行区域为沈阳、辽中、新民、法库、康平,飞行中同时测量温度、露点。图 1 为 16 时 59 分到 17 时 35 分观测到的温度和露点以及相对湿度随高度的分布,3 000 m 左右高度的相对湿度随高度增加,并且大于 87 %,这一相对湿度被认为是云边界的临界相对湿度^[12],所以可以认为云底边界在 3 000 m 左右高度。图 2 中的点线为高度在 3 430 m 的粒子谱,

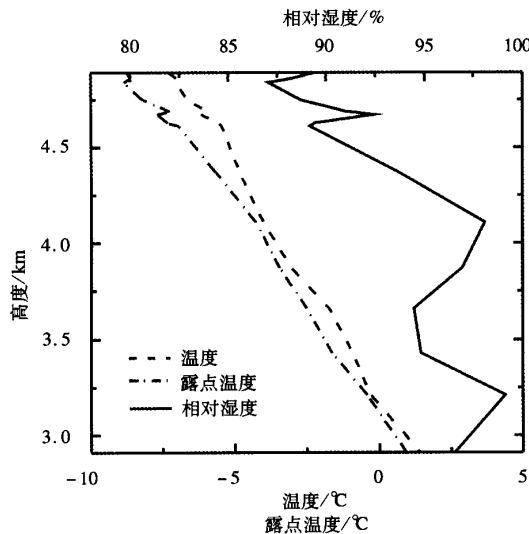


图 1 1997 年 5 月 14 日 16 时 59 分到 17 时 35 分温度、露点和相对湿度的垂直分布

Fig. 1 Vertical profiles of temperature, dew point and relative humidity from 16:59 to 17:35 BST on May 14, 1997

处于云底边界以上,观测时间为 17 时 32 分—33 分,粒子半径范围为 0.11~31 μm ;实线为高度在 4 630 m 处的云滴谱,处于云中部,观测时间为 17 时 26—27 分,其中半径小于 3 μm 的气溶胶粒子缺测,粒子半径范围为 3.0~36.15 μm 。图 3 为 16 时 47 分—17 时 53 分观测的半径 3 μm 以上气溶胶粒子和半径 3 μm 以下的气溶胶粒子数密度的垂直分布。从图 3 可以看出,半径 3 μm 以下的气溶胶粒子数密度随高度增加递减,特别是在 3 000 m 以上数密度随高度减小的趋势迅速增大,而半径 3 μm 以上气溶胶粒子数密度在 3 000 m 以上迅速增大。半径 3 μm 以下的气溶胶粒子核化凝结增长从而使数密度降低,而较大的云滴产生使得半径 3 μm 以上的气溶胶粒子数密度增加,可以认为 3 000 m 左右为云底高度,与用相对湿度判断的云底高度一致。

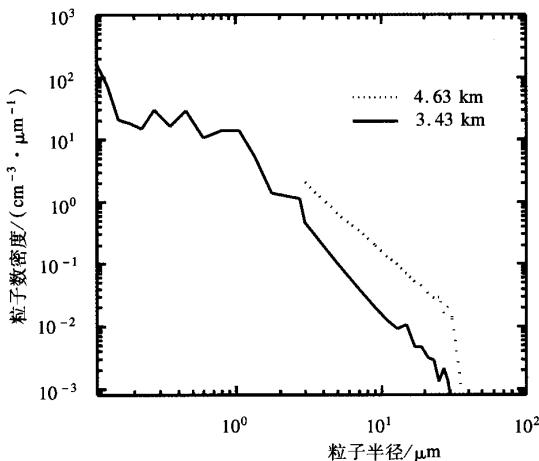


图 2 1997 年 5 月 14 日气溶胶粒子谱分布

Fig. 2 Aerosol particle size distribution on May 14, 1997

2 混和核的凝结增长

在讨论云滴的凝结增长时,通常假定核化模式为球形纯盐核,即完全为可溶性盐的均质球形核,而对于沙尘硫化所产生这类特殊的混合气溶胶粒子,在核化模式中本文采用球形沙尘粒子表面外包球形可溶性层的模型进行处理^[13]:

$$\frac{E_r}{E_\infty} = 1 + \frac{C_r}{r} - \frac{C_n}{r^3 - r_0^3} \circ \quad (1)$$

上式与经典的柯拉方程^[14]

$$\frac{E_r}{E_\infty} = 1 + \frac{C_r}{r} - \frac{C_n}{r^3} \quad (2)$$

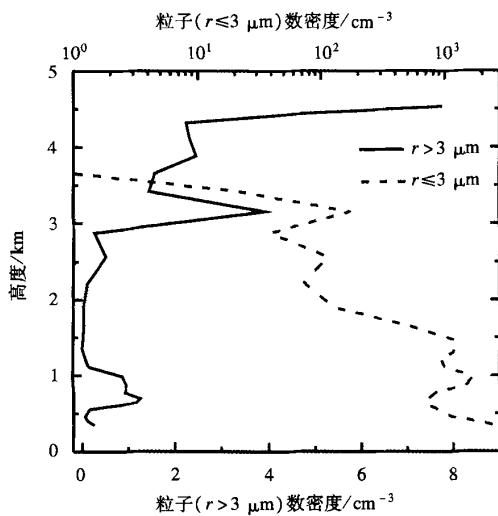


图3 1997年5月14日16时47分到17时53分
观测的 $r \leq 3 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度和 $r > 3 \mu\text{m}$
气溶胶数密度的垂直分布

Fig. 3 Vertical profiles of the observed number concentration of aerosols with a radius greater than $3 \mu\text{m}$ and smaller than or equal to $3 \mu\text{m}$ from 16:47 to 17:53 BST on May 14, 1997

相比,在溶液项的分母包含不溶性沙尘核的半径 r_0 。

对于水汽在混和核上的凝结,当溶液滴达到临界半径后,过饱和度 S 继续维持,水滴可以靠水汽的扩散而增长。联立解饱和比表达式、质量扩散方程、热扩散方程、能量守恒方程、克劳修斯—克拉珀龙方程和公式(1)可得此类混和核形成的云滴的凝结增长方程:

$$r \frac{dr}{dt} = Q_3 \left(S - \frac{C_r}{r} + \frac{C_n}{r^3 - r_0^3} \right). \quad (3)$$

其中: r 为水滴半径, $Q_3 = \frac{1}{\mu_w L^2 \rho_w + \frac{\rho_w RT}{K_a RT^2} + \frac{D}{D \mu_w E_\infty(T)}}$, D

是水汽分子扩散系数, ρ_w 是水的密度, T 是环境温度, K_a 是干空气导热系数, L 是每克水汽的凝结潜热, R 是普适气体常数, $E_\infty(T)$ 是环境空气温度为 T 时的平水面饱和水汽压, μ_w 是水汽摩尔质量, $C_r = \frac{2\sigma_1 M_w}{\rho_w RT}$, σ_1 为溶液滴的单位表面能, R_w 是水汽比气

体常数, $C_n = \frac{im_s M_w}{\frac{4}{3}\pi \rho_w M_s}$, m_s 是溶质质量, i 是Van't Hoff系数, M_w 和 M_s 分别为水和溶质的摩尔质量。

对于云滴群的凝结增长,随着空气团的上升冷却,过

饱和度不断增大,达到更多凝结核的临界相对湿度,更多的核被活化,从而凝结所需的水分就要增多。凝结所需的水分增加并且大于空气膨胀冷却单位时间可以提供的水分时,过饱和度开始下降。利用克劳修斯—克拉珀龙方程 $\frac{1}{E} \frac{dE}{dt} = \frac{\varepsilon L dT}{RT^2 dt}$,可得

$$\frac{dS}{dt} = Q_1 \frac{dz}{dt} - Q_2 \frac{dW}{dt}. \quad (4)$$

其中: z 为高度, W 为云滴液水含量, $Q_1 = \frac{1}{T} \left(\frac{\varepsilon L g}{c_p RT} - \frac{g}{R} \right)$, g 为重力加速度, c_p 为干空气比热, $Q_2 = \rho \left(\frac{RT}{\varepsilon E} + \frac{\varepsilon L^2}{c_p p T} \right)$, $\varepsilon = 0.623$, p 为气压, ρ 为空气密度。

而考虑纯硫酸铵盐为凝结核所采用的凝结增长公式^[14]为:

$$r \frac{dr}{dt} = Q_3 \left(S - \frac{C_r}{r} + \frac{C_n}{r^3} \right). \quad (5)$$

因此分别考虑纯硫酸铵盐核和混合气溶胶为凝结核,两者的凝结增长规律不同。

对于大部分混和核,可溶部分所占的体积比不大于10%,假设干粒子可溶部分占整个核的体积比 ε_1 为0.1,由此计算出每个通道里气溶胶所含的不可溶核半径 r_0 的大小,同时根据公式(1)分别计算出每个通道粒子所含可溶性盐的质量 m_s 。根据观测资料,气溶胶中可溶性盐主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,其中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量的量级为 10^{-11} g/cm^3 ^[16-18]。通过公式(1)、(2)算出的硫酸铵盐的质量量级与观测值一致。

已知相对湿度 f 、温度 T 、露点温度 T_d 以及上升速度 $\frac{dz}{dt}$,代入公式(3)、(4)和(5)就可以分别计算和讨论混和核上与纯硫酸铵盐核上在增长一定时间之后形成的云滴谱。

3 结果分析

3.1 混和核与纯硫酸铵盐核的凝结增长规律

根据观测当时云中的温度、气压和上升气流速度,令温度 $T = 273 \text{ K}$ 、气压 $p = 600 \text{ hPa}$ 、上升速度 $\frac{dz}{dt} = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,由于考虑的是单个气溶胶粒子的凝结增长,忽略其凝结对水汽减少的影响,令公式(4)中的水汽凝结项 $-Q_2 \frac{dW}{dt} = 0$,得到过饱和度 $S = Q_1 \frac{dz}{dt}$,并通过公式(1)计算出在此过饱和度下处于平衡

状态的混和核粒子与纯硫酸铵盐核粒子的半径,以此半径作为 $t=0$ s 初始粒子半径,分别计算给定硫酸铵盐质量的混和核与纯硫酸铵盐核凝结增长曲线(图4)和给定干核半径的混和核与纯硫酸铵盐核凝结增长曲线(图5)。由图4可以看出,由于混和核里有不可溶的核,在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量相同的情况下混和核比纯硫酸铵盐核的半径大,因此在凝结增

长的初期,相同的过饱和度下混和核凝结的水滴的尺度要大于纯硫酸铵盐核凝结的水滴。从图5可以看出,对于干核半径相同的混和核与纯硫酸铵盐核,由于混和核所含的硫酸铵盐量比纯硫酸铵盐核所含的少,因此混和核活化的临界相对湿度大于纯硫酸铵盐核凝结的水滴,纯硫酸铵盐核凝结的水滴更早过临界点而迅速增长。

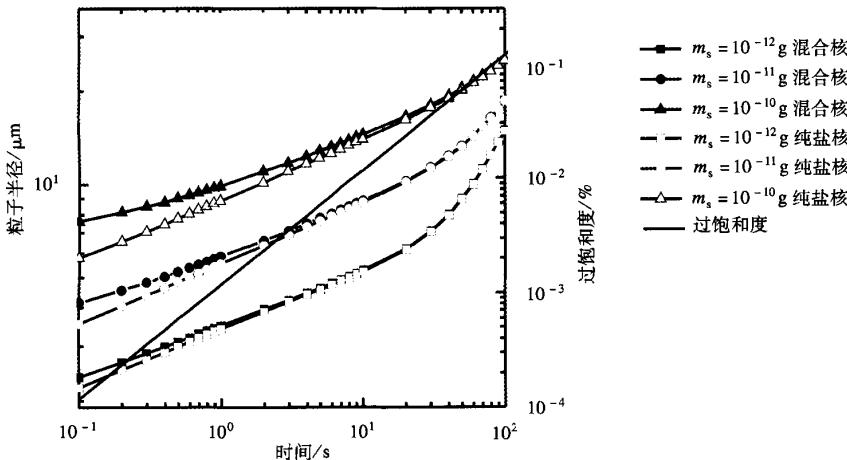


图4 给定硫酸铵盐质量的混和核与纯硫酸铵盐核凝结增长曲线(m_s :硫酸铵盐质量)

Fig. 4 Growth curves of drops for mineral aerosols coated with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of given mass and pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nuclei of given mass (m_s : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mass)

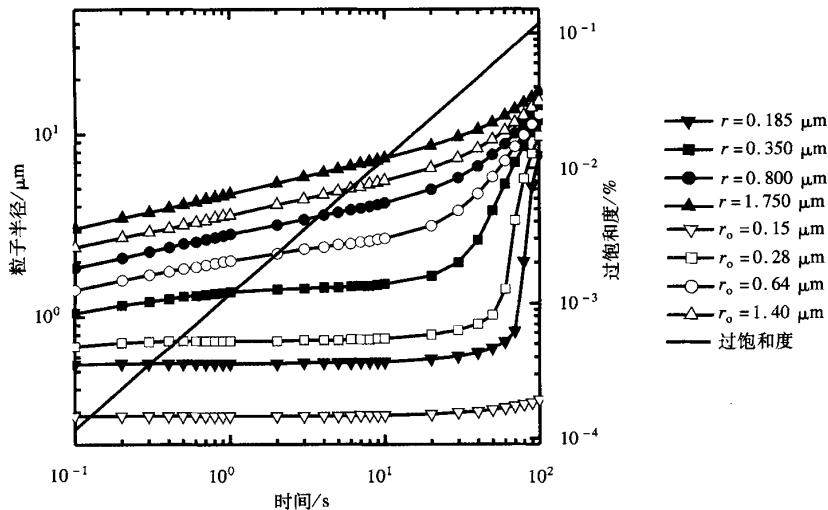


图5 给定干核半径的混和核与纯硫酸铵盐核凝结增长曲线
干核半径,代表纯硫酸铵盐核的凝结增长曲线; r_0 :不可溶核半径,代表混和核的凝结增长曲线)

Fig. 5 Growth curves of drops for the coated mineral aerosols (r_0) and pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nuclei (r) with given dry nuclei radius

3.2 混和核上与纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱

假设17时32分3430 m高度上PCASP观测到的气溶胶干粒子为混和核,相对湿度是94.78%,通过公式(1)可以计算出在此相对湿度下处于平衡状态的混和核粒子半径,以此半径作为 $t=0$ s初始粒子半径^[19]。将混和核上形成的云滴谱和17时26分4630 m高度上观测到的实际云滴谱进行比较(图6),可以看出随着时间的增加,与初始粒子谱相比,计算的粒子谱逐渐向大尺度方向偏移,其谱型、谱宽与实际云滴谱比较接近。初期由于上升气流的存在,空气冷却使得相对湿度增加,当环境相对湿度增加到大于粒子凝结增长所需的临界相对湿度时,粒子开始迅速增长。由图可见,由于前几个通道的小粒子未被活化,被活化的大粒子迅速增长,计算的云滴谱出现双峰,随着时间的增加峰值不断向大尺度方向偏移,30 s之后计算的云滴谱出现大于30 μm 的云滴并且数密度与实际云滴谱接近,可以认为混和核上形成的云滴谱谱型、谱宽和实际云滴谱基本一致。

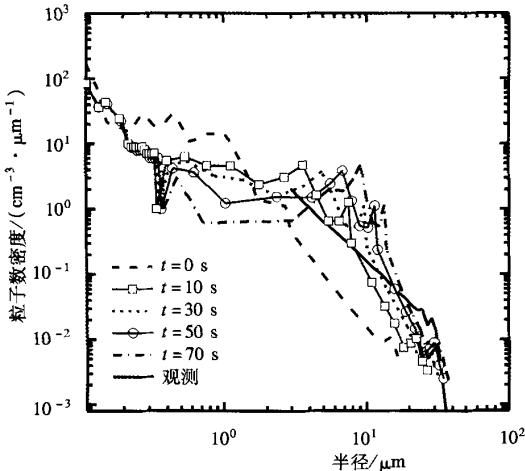


图6 混和核上形成的云滴谱随时间的变化

Fig. 6 Time evolution of could drop size distribution for mineral aerosols coated with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

类似混和核的情况,假设17时32分3430 m高度上PCASP观测到的气溶胶干粒子为纯硫酸铵盐核,通过公式(2)可以计算出在相对湿度94.78%下处于平衡状态的纯硫酸铵盐核粒子半径,以此半径作为 $t=0$ s初始粒子半径。将纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱和17时26分在4630 m高度上观测到的实际云滴谱进行比较(图7)发现,纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱谱宽比实际云滴谱小,

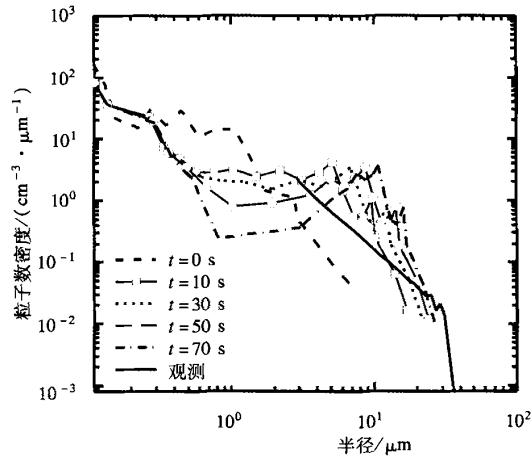


图7 纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱随时间的变化

Fig. 7 Time evolution of cloud size distribution for pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nuclei

无法计算出实际云滴谱中较大的云滴。

表1为混和核与纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱与实际云滴谱微物理特征量的对比。由表1可见,相同时间后,纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱的算术平均半径和含水量要大于混和核上形成的云滴谱。这是由于前几个通道的混和核所含的硫酸铵盐要小于纯硫酸铵盐核,混和核中的较小粒子的临界相对湿度要相应地高于纯硫酸铵盐核中的小粒子,并且始终比环境相对湿度高,所以混和核的前几个通道的小粒子无法被活化,从而影响了混和核上形成的云滴谱的算术平均半径和含水量。由表1还可见,相同时间后,混和核上形成的云滴谱谱宽要大于纯硫酸铵盐核上的云滴谱,与实际云滴谱更为接近。这有以下两个主要原因:(1)在考虑混和核的情况下,被活化的气溶胶粒子数要少于纯硫酸铵盐核的情况,所以在水汽一定的条件下,混和核中较大的凝结核可以分到更多的水汽,从而凝结增长到更大的尺度;(2)考虑混和核作为凝结核实际上增加了大气凝结核中巨核的量,相应地较大的云滴也增多。这里采用的气溶胶粒子谱的高度为云底高度附近,这也是新云滴产生的高度,混和核物理模型对于生长初期云滴谱型、谱宽特别是较大的云滴可以较好地反映。

4 结论

(1)沙尘气溶胶变性后产生的混和核上形成的云滴谱谱宽和谱型与实际云滴谱基本一致,而纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱谱宽较窄,无法模拟实际

表1 计算云滴谱与观测实际云滴谱微物理特征量的对比

Table 1 Computed and observed mean radius, water content and width of drop size distribution

	时间/s	算术平均半径/ μm	含水量/(g/m^3)	谱宽/ μm
纯硫酸铵盐核	10	3.80	1.80×10^{-2}	14.03
	30	5.00	3.89×10^{-2}	18.40
	50	6.50	6.78×10^{-2}	21.07
	70	8.50	1.16×10^{-1}	23.38
混和核	10	2.70	1.08×10^{-2}	23.67
	30	3.55	2.30×10^{-2}	28.85
	50	4.78	4.12×10^{-2}	32.00
	70	6.67	7.55×10^{-2}	34.50
实际云滴谱		6.12	4.71×10^{-2}	33.15

云滴谱中较大的云滴,因此混和核物理模型可以较好地反映生长初期云滴谱谱型、谱宽特别是较大的云滴。

(2) 相同时间后混和核上形成的云滴谱的算术平均半径和含水量皆小于纯硫酸铵盐核上形成的云滴谱,对于较小的混和核,其凝结所需的上升速度或是环境相对湿度比纯硫酸铵盐核所需的要大,相同的环境条件下,可以认为混和核比起纯硫酸铵盐核更不利于云滴的凝结增长。

参考文献:

- [1] 叶笃正,丑纪范,刘纪远,等.关于我国华北沙尘天气的成因与治理对策[J].地理学报,2000,55(5):513-521.
- [2] 王式功,董光荣,陈惠忠,等.沙尘暴研究的进展[J].中国沙漠,2000,20(4):349-356.
- [3] 刘毅,王明星,张仁健.中国气溶胶研究进展[J].气候与环境研究,1999,4(4):406-414.
- [4] 刘毅,周明煜.北京沙尘质量浓度与气象条件关系研究及其应用[J].气候与环境研究,1998,3(2):142-146.
- [5] 庄国顺,郭敬华,袁蕙,等.2000年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响[J].科学通报,2001,46(3):191-197.
- [6] Levin Z, Price C, Ganor E. The contribution of sulfate and desert aerosols to the acidification of clouds and rain in Israel[J]. Atmos Environ, 1990,24A(5):1143-1151.
- [7] Carmichael G R, Zhang Y, Chen L L, et al. Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea[J]. Atmos Environ, 1996,30(13):2407-2416.
- [8] 肖辉, Carmichael G R, Zhang Yang. 东亚地区沙尘气溶胶影响硫酸盐形成的模式评估[J].大气科学,1998,22(3):343-353.
- [9] Zhang Y, Carmichael G R. The role of mineral aerosol in Tropospheric chemistry in East Asia—a model study[J]. J Applied Meteorol, 1999,38(3):353-366.
- [10] Yin Yan, Wurzler S, Levin Z, et al. Interactions of mineral dust particles and clouds: Effects on precipitation and cloud optical properties[J]. J Geophys Res, 2002,107(D23), 4724, doi: 10.1029/2001CD001544.
- [11] 魏强,高建春,钱越英.机载粒子测量系统及资料处理[J].气象,1997,23(5):37-40.
- [12] Wang J, Rossow W B. Determination of cloud vertical structure from upper-air observations[J]. J Applied Meteorol, 1995,34(10):2243-2258.
- [13] Pruppacher H R, Klett J D. Microphysics of clouds and precipitation[M]. Boston: D Reidel Publishing Company, 1978:141-142.
- [14] 王鹏飞,李子华.微观云物理学[M].北京:气象出版社,1989:229-233.
- [15] Junge C, McLaren E. Relationship of cloud nuclei spectra to aerosol size distribution and composition[J]. J Atmos Sci, 1971,28(3):382-390.
- [16] 张仁健,王明星,张文,等.北京冬春季气溶胶化学成分及其谱分布研究[J].气候与环境研究,2000,5(1):6-12.
- [17] 杨东贞,颜鹏,徐祥德.北京风沙天气的气溶胶特征[J].应用气象学报,2002,13(特刊):185-194.
- [18] 颜鹏,毛节泰,杨东贞,等.临安一次沙尘暴过程影响气溶胶物理化学特性演变的初步分析[J].第四纪研究,2004,24(4):437-446.
- [19] Fitzgerald J W. Effect of aerosol composition on cloud droplet size distribution: A numerical study[J]. J Atmos Sci, 1974,31(5):1358-1367.