

气溶胶核化清除的化学效应

II: 动力学参数对云滴化学非均匀性的影响

刘小红 洪钟祥

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

王明康

(南京大学大气科学系, 南京 210008)

提 要

运用已建立的气溶胶核化清除的物理化学模式, 研究了云的动力学因子(如: 气块上升速度、夹卷作用)对云滴化学非均匀性的影响。计算结果表明: 较强烈的云发展(较大的气块上升速度)可加强由于气溶胶核化和云滴凝结增长造成的云滴化学的非均匀程度。夹卷作用抑制了云的发展, 因而减弱了这种非均匀程度。夹卷作用同时也造成总体液态水中 $S(VI)$ 、 H^+ 等浓度的增加, 在 S_{max} 附近可达1个量级。如果考虑气溶胶粒子的夹卷, 则可使气块内云滴污染物浓度随云滴大小的变化更加复杂化, 如: 不仅云滴污染物浓度随云滴大小而变化, 即使对于相同大小的云滴之间, 其污染物浓度也可相差很大。

关键词: 气溶胶; 核化清除; 云滴化学; 夹卷作用。

一、引 言

近十年来, 云化学研究已取得了很大的进展。野外观测和数值模拟已成为研究云和污染物复杂相互作用的有效手段。野外观测和数值模拟一般都采用“总体”的方法, 即不考虑云中液滴间化学成分及污染物浓度的差别。近年来的理论与观测都表明^[1-4]: 云滴之间污染成分及浓度可存在很大的差异。总体云水采样在一些情况下, 对于分析云水中的化学成分是有意义的, 但是这种体积平均的污染物浓度掩盖了其随云滴尺度的变化, 而这种变化对于了解云中发生的物理和化学过程(这些过程通常与液滴尺度有关)及云对地球系统的作用是很重要的。Hegg 和 Larson^[5]使用较简单的空气块模式, 比较了气溶胶粒子核化阶段显式模式(explicit model)与总体模式计算的液相硫酸盐氧化反应生成量, 计算结果表明: 在较低的气相 SO_2 、 H_2O_2 浓度下, 显式模式的计算值是总体模式的3—30倍, 并认为这么明显的差别是因为总体模式忽略了不同大小云滴pH值的差别。

在云外大多数对流层环境下, 作为CCN核的气溶胶并非化学均匀的, 而是随其尺度有系统的变化^[6], CCN核通过与云的相互作用导致了云滴化学随其尺度的非均匀

1993年5月8日收到, 9月28日收到修改稿。

性。鉴于气溶胶对云雨酸化及造成的云滴化学非均匀性的重要性, 本工作利用已建立的气溶胶核化清除的物理化学模式, 研究了气溶胶粒子在核化过程与云的动力学、微物理过程的相互作用。有关模式本身及气溶胶核化形成的云滴化学随其尺度的变化及其液相氧化的影响已在前文中进行了阐述, 本文将着重讨论云的动力学因子对气溶胶核化的物理、化学过程的影响, 尤其是气块的夹卷作用对云滴化学非均匀性的影响。

二、模式说明

微物理模式讨论云底附近几百米的夹卷上升气块内, 水汽在气溶胶粒子上的凝结增长过程。气块可以与环境发生热量、水汽交换, 并包括气块内正在凝结增长的云滴离开气块及替之于新的凝结核的补充 (即气溶胶粒子的夹卷)。此种夹卷微物理模式包含的方程及有关符号说明见文献[7]。

考虑相对简单的化学系统, 认为气相中含有 SO_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 CO_2 污染气体, 它们的溶解和电离平衡常数见文献[8]。采用 Martin^[9] 的 H_2O_2 液相氧化 S(IV) 的速率表达式及 Maahs^[10] 的 O_3 液相氧化 S(IV) 的速率表达式。在模式计算中, 取初始污染气体浓度是: $P_{\text{CO}_2}^0 = 345 \text{ ppm}$, $P_{\text{O}_3}^0 = 50 \text{ ppb}$, $P_{\text{SO}_2}^0 = 10 \text{ ppb}$, $P_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 1 \text{ ppb}$ 。

考虑背景大陆性气溶胶, 满足对数正态分布, 谱分布参数见文献[11], 气溶胶化学成分是 NH_4HSO_4 , 考虑气块从云底附近上升 250m 这之间的云滴物理、化学变化。将气溶胶粒子 (直径介于 $0.01\text{--}1.0\mu\text{m}$) 按照对数分成 20 档, 每档气溶胶在初始时刻都处于其平衡半径。当考虑气溶胶粒子的夹卷时, 为了减少模式计算量, 采用 Warner^[12] 的方法, 假设在 5m 的空间间隔内有新的一组气溶胶夹卷进入气块; 具体说明详见前文。

三、计算结果与讨论

1. 气块上升速度对云滴化学的影响

气块上升是气溶胶核化清除的物理、化学过程的驱动力, 在现有的动力学框架中, 上升速度的变化直接影响气溶胶核化的物理过程, 并对云滴内的化学过程产生影响。

图 1—2 分别表示了二个气块上升速度下 ($V=0.5 \text{ m s}^{-1}$ 和 1.0 m s^{-1}), 不同气块上升高度上云滴液态水及 S(VI) 浓度谱分布的变化。这里暂不考虑夹卷作用。由图 1 可以看出: 上升速度的增加 (在相同的气块上升距离内, 气块具有更短的上升时间) 使液态水分布向小云滴方向平移, 从而大云滴含有的液态水减少, 其 S(VI) 浓度的冲稀程度降低, 使 S(VI) 浓度增加。另一方面, 上升速度的增加使 S_{max} 从 0.59% 增加到 0.85%, 从而使更小的气溶胶活化成云滴 ($V=0.5 \text{ m s}^{-1}$ 时的第 7 档气溶胶在 $V=1.0 \text{ m s}^{-1}$ 时也已活化), 由于液态水的冲稀, 这些小云滴具有更低的 S(VI) 浓度, 从而造成 S(VI) 浓度的谱变化更加显著 (见图 2)。另外的原因来自液相 S(IV) 氧化: 较大的上升速度造成较短的气块上升时间, 从而液相氧化生成 S(VI) 减少, 液相氧化对 S(VI) 谱的“填平”作用减小。因此, 可以说: 较强烈的云发展 (如积云) 可以造成气溶胶核化清除的化学效

应(如 $S(VI)$ 浓度随云滴谱的变化)更加明显。

当气块上升速度增加时, 气块内气相 H_2O_2 、 SO_2 浓度增加, 但它们随气块上升距离的变化趋势并无明显变化。这是因为较大的上升速度(相应较短的气块上升时间)造成了液相氧化反应消耗量的减少。而 O_3 气相浓度基本上不受影响。

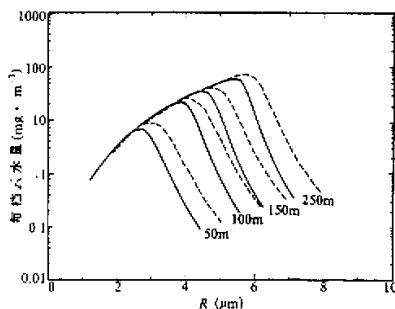


图1 不同气块上升速度对云滴液态水分布的影响

实线表示 $V = 1.0 \text{ m s}^{-1}$, 虚线表示 $V = 0.5 \text{ m s}^{-1}$

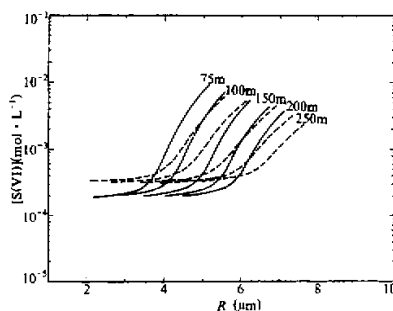


图2 不同气块上升速度对云滴 $S(VI)$ 浓度谱的影响

图形说明同图1

2. 夹卷作用对云滴化学的影响

下面将讨论夹卷对云滴化学的影响。分成二种考虑: 一是假设夹卷进入气块的空气中不含气溶胶粒子(即无气溶胶粒子的夹卷); 二是包含了气溶胶粒子的夹卷。上升速度取 1.0 m s^{-1} , 夹卷率 $\mu_f = 0.002 \text{ m}^{-1}$ [12]。

图3—5表示第一种情形即无气溶胶粒子的夹卷对云滴液态水分布、 $S(VI)$ 浓度谱分布及总体液态水中离子平均浓度的影响。由图3可知: 夹卷造成一部分云滴离开气块, 使云滴数浓度及液态水量减少, 总体液态水量在气块上升 250m 时从 0.42 g m^{-3} 减少到 0.21 g m^{-3} , 减少了一倍。液态水的减少(即冲稀作用的减弱)造成云滴中 $S(VI)$ 浓度的差别减少, 并且夹卷作用使气块的 $S_{\max}$ 从 0.85% (无夹卷时) 减少到 0.70%, 使一些较小气溶胶未能活化(第8组气溶胶此时未能活化, 夹卷并未使云滴谱加宽), 从而造成所能活化的最小气溶胶上形成的云滴 $S(VI)$ 浓度增加。另一方面, 夹卷作用增加了气块内污染气体 SO_2 、 H_2O_2 等的浓度, 从而使液相氧化更加明显。在这几种因素的共同作用下, 夹卷作用使云滴中污染物浓度的差别减少, 在气块上升较高的高度上, 这种差别的减少更为明显(见图4)。因此, 夹卷作用抑制了云的发展, 从而也减弱了气溶胶核化清除的化学效应。图5表示了夹卷对总体液态水平均 $S(VI)$ 、 $S(IV)$ 、 NH_4^+ 、 H^+ 及 O_3 等浓度的影响, 横坐标表示了有夹卷与无夹卷两种情况下平均污染物浓度之比。由图5可知: 夹卷作用使液态水 $S(VI)$ 、 H^+ 、 NH_4^+ 浓度增加(通过影响液态水量及气相污染气体浓度)及 $S(IV)$ 浓度的减少(由于 H^+ 浓度增加导致 SO_2 的有效 Henry 定律常数减少), 在 $S_{\max}$ 附近可变化达 1 个量级左右。在气块上升 250m 时, $S(VI)$ 、 H^+ 、 NH_4^+ 、 $S(IV)$ 及 O_3 浓度的变化分别为 41.3%, 42.5%, 23%, -17.7%, 2.3%。 O_3 液相

浓度较小的变化是因为较高的初始 O_3 气相浓度 (50ppb)、液相氧化相对较少的消耗及 O_3 的溶解与液相 H^+ 浓度无关造成的。因此, 可以从以上看出夹卷作用对云滴化学和云水化学都有较显著的影响。另外, 计算中还可发现: 夹卷可使气相 H_2O_2 、 SO_2 浓度增加, 但它们随气块上升距离的变化趋势并无明显变化, 而 O_3 气相浓度基本上不受影响。

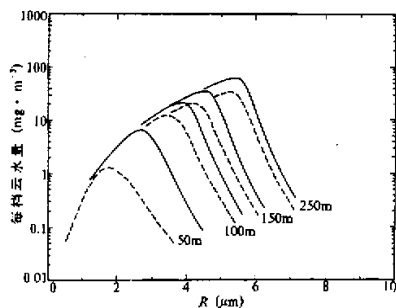


图3 无气溶胶粒子的夹卷对云滴液态水分布的影响
实线表示无夹卷情形。
虚线表示有夹卷情形

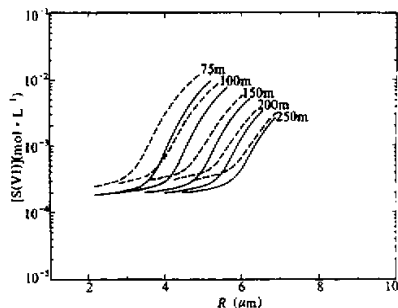


图4 无气溶胶粒子的夹卷对云滴 $S(VI)$ 浓度谱分布的影响
图形说明同图3

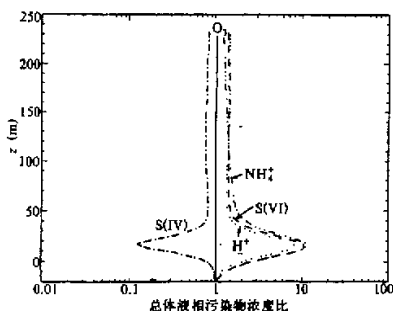


图5 无气溶胶粒子的夹卷对总体液态水中离子浓度的影响
横坐标表示有夹卷与无夹卷情形平均污染物浓度比

图 6—8 表示有气溶胶粒子夹卷的情形。图 6a, b 分别表示气块上升 250m 时云滴谱分布及液态水分布。除了从云底进入的初始那组气溶胶外, 气块上升过程中不断有新的一组气溶胶进入, 水汽在其上凝结增长形成云滴, 从而使云滴谱加宽。从图 6b 可以看出: 除了初始那组气溶胶外, 夹卷进入气块的每组气溶胶上形成的云滴液态水量相对很低, 这主要是因为夹卷进入气块的每组气溶胶数浓度相对较低(仅是初始那组气溶胶数浓度的 $1/100$, 因为 $n' = n \cdot \mu_j V \Delta t$, 当在 $V \Delta t = 5m$ 的间隔内有一组气溶胶夹卷进入气块, 则 $n' = n/100$), 并且也没有相对较长的云滴凝结增长时间, 从而夹卷进入

气块的每组气溶胶上形成的云滴对总体液态水的贡献可略, 此时总体液态水量与没有气溶胶粒子时的夹卷相比没有明显的变化。

图 7 表示气块上升 250m 时, 每组气溶胶上形成的云滴 $S(VI)$ 浓度谱分布 (共有 51 组)。由于在气块上升过程中, 不断有新的一组气溶胶夹卷进入气块, 它们相对于前一组气溶胶进入气块的时间短, 云滴凝结增长的时间也短, 从而冲稀作用不明显而具有较高的 $S(VI)$ 浓度。因此, 当考虑气溶胶粒子夹卷时, 气块内云滴污染物浓度随云滴大小

的变化变得很复杂: 不仅同一组气溶胶中不同大小的云滴污染物浓度可不同, 即使相同大小的云滴也可含有不同的污染物浓度。伴随同一组气溶胶中云滴 S(VI) 浓度随其尺度增加而增加的现象, 这时出现了小云滴中 S(VI) 浓度大于大云滴 S(VI) 浓度的现象 (对应于不同组气溶胶上形成的云滴)。

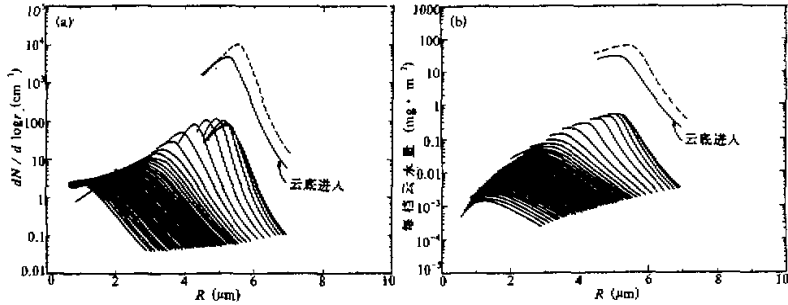


图 6 有气溶胶粒子的夹卷对云滴谱分布 (a) 及液态水分布 (b) 的影响
实线表示有气溶胶夹卷的情形, 虚线表示无夹卷情形

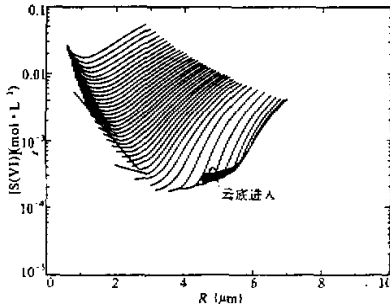


图 7 有气溶胶粒子的夹卷对气块内云滴 S(VI) 浓度谱分布的影响

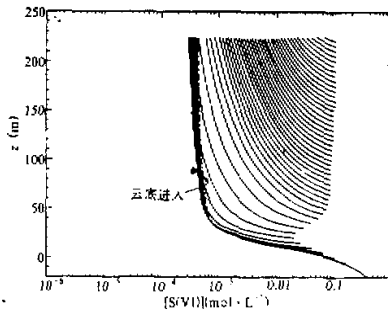


图 8 有气溶胶粒子的夹卷时每组气溶胶液态水平均 S(VI) 浓度的高度变化

图 8 表示了每组气溶胶上形成的云滴平均液态水 S(VI) 浓度的高度变化。显然在不同高度上进入气块的每组气溶胶上形成的平均液态水 S(VI) 浓度随高度都是不断冲稀减少的。每组气溶胶刚夹卷进入气块时的液滴平均 S(VI) 浓度 (每条曲线的右端点) 在 $S_{\max}$ 附近出现了一个极小值, 这与此时相对最大的液态水冲稀有关。本文还计算了所有组气溶胶上形成的云滴总体平均 S(VI) 浓度的高度变化 (点划线), 它与云底进入的初始那组气溶胶上形成的云滴平均 S(VI) 浓度的高度变化曲线是基本重合的, 这说明虽然气溶胶夹卷使云外气溶胶进入气块而形成云滴, 但由于它们对总液体水的贡献很少, 从而对总体 S(VI) 浓度的影响也很小。

通过上述分析可以得到以下启示: 气溶胶核化可造成云滴化学随其尺度的强烈的梯度变化, 总体模式忽略了这种非均匀性, 将会给计算结果造成误差。较大的气块上升速

度(如积云)可以加大这种非均匀程度,因此,此时使用总体模式的误差更大。云的夹卷作用减弱了这种非均匀性,从而可以使总体模式的误差减小,同时夹卷作用使气块内云滴化学成分随其尺度的变化更加复杂化。所以,在云化学数值模拟和野外观测时应认识到这种非均匀性的存在及其影响的物理、化学因子,以加深对云中化学过程复杂性的认识。

四、结 语

本文利用已建立的气溶胶核化清除的物理化学模式,研究了云的动力学因子(气块上升速度、夹卷作用)对气溶胶核化形成云滴的物理、化学过程特别是云滴化学非均匀性的影响。计算结果表明:

1) 较强烈的云发展(较大的气块上升速度)可以加大云滴中污染物浓度的差别。而夹卷作用抑制了云的发展,因而也减弱了这种差别。夹卷作用同时可造成总体液态水中 $S(VI)$ 、 H^+ 等浓度的增加,在 S_{max} 附近可达 1 个量级。

2) 气溶胶粒子的夹卷可使气块内云滴污染物浓度随云滴大小的变化更加复杂化:不仅同一组气溶胶中不同大小的云滴中污染物浓度不同,即使相同大小的云滴也可含有不同的污染物浓度。由于夹卷进入气块的每组气溶胶含有较低的数浓度及相对较短的凝结增长时间,从而在考虑夹卷时,有、无包含气溶胶粒子的夹卷对总体液态水中平均污染物浓度没有明显影响。

利用已建立的气溶胶核化清除的物理化学模式可用以研究气溶胶谱分布及化学组成对气溶胶核化的物理、化学过程的影响。

参 考 文 献

- [1] Noone, K.J. et al., 1988, Cloud droplets: Solute concentration is size dependent, *J. Geophys. Res.*, **93**, 9477-9482.
- [2] Ogren, J.A. et al., 1989, Measurements of the size-dependence of solute concentrations in cloud droplets, *Tellus*, **41B**, 24-31.
- [3] Twohy, C.H. et al., 1989, Chemical consequences of the initial diffusional growth of cloud droplets: a clean marine case, *Tellus*, **41B**, 51-60.
- [4] Ayers, G.P. and Larson, T.V., 1990, Numerical study of droplets size dependent chemistry in oceanic, wintertime stratus cloud at Southern midlatitudes, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 143-167.
- [5] Hegg, D.A. and Larson, T.V., 1990, The effects of microphysical parameterization on model predictions of sulfate production in clouds, *Tellus*, **42B**, 272-285.
- [6] Whitby, K.T. and Sverdrup, G.M., 1980, California aerosols: Their physical and chemical characteristics, in: *Character and Origin of Smog Aerosol*, Wiley & Sons, New York, 479-517.
- [7] 刘小红等, 1992, 气溶胶的核化清除效率及其物理、化学因子, *热带气象*, **8**(4), 343-352.
- [8] Walcek, C.J. and Taylor, G.R., 1986, A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds, *J. Atmos. Sci.*, **43**, 339-355.
- [9] Martin, L. R., 1983, Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution, in: *Acid Precipitation*, Ann Arbor Sciences.
- [10] Maahs, H.G., 1983, Kinetics and mechanisms of the oxidation of $S(IV)$ by ozone in aqueous solution with particular reference to SO_2 conversion in nonurban tropospheric clouds, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10721-10732.
- [11] Whitby, K.T., 1978, The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Environ.*, **12**, 135-159.

- [12] Warner, J., 1973, The microstructure of cumulus cloud: Part IV. the effect on the droplet spectrum of mixing between cloud and environment, *J. Atmos. Sci.*, **30**, 256–261.

Chemical Consequences of Nucleation Scavenging of Aerosols II: The Effect of Cloud Dynamics on the Chemical Inhomogeneities among Cloud Droplets

Liu Xiaohong, Hong Zhongxiang

(*Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*)

Wang Mingkang

(*Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Abstract

The physico-chemical model of nucleation scavenging of aerosols which has been built, is used here to study the effect of cloud dynamics (the updraft velocity of air parcel, entrainment of environmental dry air) on the chemical inhomogeneities among cloud droplets. The results show that the relatively strong cloud development (with the high updraft velocity) can strength the difference of cloud droplet chemistry resulting from the nucleation of aerosols and the condensational growth of cloud droplets. The entrainment of dry air suppresses the development of clouds, so weakens the chemical inhomogeneities among cloud droplets. The entrainment also increases the volume-weighted mean cloudwater $S(V)$, H^+ concentrations by a factor of 10 at the height of S_{max} . If the entrainment with aerosols is included, the change of chemical concentrations of cloud droplets as a function of their sizes becomes more complicated: not only the chemical concentration of cloud droplets changes with the size, but also the cloud droplets of the same size can have widely differing solute concentrations.

Key words: aerosol; nucleation scavenging; cloud droplet chemistry; entrainment.