

# 大气冰核：研究进展与挑战

吴志军<sup>1,2\*#</sup>, 陈洁<sup>1#</sup>, 陈景川<sup>1</sup>, 顾文君<sup>3</sup>, 唐明金<sup>3\*</sup>, 丁德平<sup>4,6</sup>, 银燕<sup>5</sup>, 胡敏<sup>1,2</sup>

1 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100871

2 大气环境与装备技术协同创新中心, 南京信息工程大学, 南京, 210044

3 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640

4 北京市人工影响天气办公室, 北京, 100089

5 南京信息工程大学中国气象局气溶胶云相互作用重点实验室, 210044

6 云降水物理研究和云水资源开发北京市重点实验室, 北京, 100089

## 摘要

大气冰核参与初始冰晶的异质形成过程, 影响冰云的微物理过程和辐射性质。阐明大气冰核浓度、来源、性质及活化成冰的微观机制, 是深入认识气溶胶与云相互作用的关键。本文梳理了近年来国内外在冰核测量技术、冰核活化机制、外场观测及其参数化方案等几个方面取得的进展, 明晰了冰核研究存在的挑战。此外, 本文也指出了我国加强大气冰核研究的必要性和迫切性。

## 关键词

大气冰核 气溶胶 云 气候变化

## Ice Nucleating Particles in the Atmosphere: Progress and Challenges

WU Zhijun<sup>1,2\*</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, CHEN Jingchuan<sup>1</sup>, GU WenJun<sup>3</sup>, TANG Mingjin<sup>3\*</sup>, DING Deping<sup>4</sup>, YING Yan<sup>5</sup>, HU Min<sup>1,2</sup>

1 State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, 100871, Beijing, China

2 Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China<sup>1</sup>

3 State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4 Beijing Weather Modification Office, Beijing 100089

收稿日期: 2020-11-01; 网络预出版日期:

作者简介 吴志军, 男, 1978 年出生, 教授, 大气科学。Email: zhijunwu@pku.edu.cn

作者简介 陈洁, 女, 1993 年出生, 博士生, 大气科学。Email: 1601111741@pku.edu.cn

通讯作者 吴志军, Email: zhijunwu@pku.edu.cn; 唐明金, Email: mingjintang@gig.ac.cn

资助项目 国家自然科学基金 (41875149, 91844301, 41590873, 41775138)

Funded by National Natural Science Foundation of China (Grant 41875149, 91844301, 41590873, 41775138)

5 Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of the China Meteorological Administration, School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

6 Beijing Key Laboratory of Cloud, Precipitation and Atmospheric Water Resources (LCPW), Beijing 100089

## Abstract

Atmospheric ice-nucleating particles (INPs) trigger heterogeneous ice nucleation, thereby significantly affecting microphysical properties of clouds and the radiative balance. As a result, in order to better understand aerosol-cloud interactions and their climatic effects, it is crucial to elucidate the abundance, sources and properties of INPs in the atmosphere. In this article, via reviewing relevant laboratory and field studies, we discuss INP measurement techniques, ice nucleation activities of representative aerosol particles and the corresponding ice nucleation parameters, and summarize recent progress and remaining challenges in the atmospheric INP research. In addition, we point out the necessity to enhance ice nucleation research in China, and also discuss in brief the main open questions in this field.

## Key words

Ice nucleating particles; aerosols; climate change

## 1. 引言

冰核(ice nucleating particles, INPs)是指在大气中引发水汽凝华或过冷液滴冻结形成冰晶的气溶胶颗粒物 (游来光, 1976)。经典成核理论认为, 在冰晶的形成过程中, 冰核可提供异相界面以降低水分子团簇超过临界尺寸所需要克服的能垒, 从而降低冰晶形成所需要的条件(Lohmann et al., 2016)。冰核参与的成冰过程为异质活化过程, 主要包括异质凝华核化、凝结冻结核化、浸润冻结核化和接触冻结核化四种模态(Vali et al., 2015)。

气溶胶可作为冰核参与冰晶的异质活化过程, 影响云的微物理性质、降水过程和云在大气中的存在时间, 从而间接影响地球系统的辐射平衡和能量收支(Lohmann et al., 2016)。已有研究表明, 人为排放冰核浓度的改变可引起云内冰晶浓度和尺寸的变化, 从而对云的形态及其在大气中的寿命产生影响(Zhao et al., 2019)。在南大洋地区等冰核浓度较低的地区, 混合云的降水过程和云的反射率受到冰核浓度的极大影响(Vergara-Temprado et al., 2018)。冰核浓度变化导致的混合云性质的改变, 是南大洋地区辐射平衡估算产生偏差的重要因素之一(Vergara-Temprado et al., 2018)。外场观测证实, 撒哈拉沙漠来源的沙尘和生物气溶胶可作为冰核, 引发美国西部地区冰相降水(Creamean et al., 2013)。数值模拟结果表明, 若大气中冰核的浓度每十年增加一个数量级, 全球净云辐射强迫将改变  $1 \text{ W m}^{-2}$  (DeMott et al., 2010)。由此可见, 作为异质冰晶形成的重要条件, 冰核

在气溶胶-云-气候系统中扮演着不可或缺的角色,然而目前对于大气颗粒物冰核活性的科学认识仍然较为有限(Tang et al., 2018; Wu et al., 2018)。

我国最新关于冰核研究的综述性文章发表在 10 年之前(李丽光和周德平,2011)。但是,在过去二十年内,国际上开展了大量与冰核相关的研究,取得诸多进展,提升了对大气颗粒物的冰核活性及其环境影响、气候效应的认知。鉴于此,本文较为详细地梳理和评述大气冰核研究领域近年来在测量仪器研发、实验室模拟、外场观测、参数化方案四方面所取得的主要进展,并讨论了该领域发展的机遇和挑战,以期促进我国在大气冰核研究领域的认识。

## 2. 大气冰核测定技术

大气冰核测定技术可以追溯到 1940 年,其基本原理是将大气气溶胶直接引入云室中测定冰核的浓度和成冰活性(Mason, 1962);之后,为了满足长期在线观测的需要,连续流云室也发展起来(DeMott et al., 2011);1960 年左右,基于膜采样收集的冰核测定方法逐渐得到发展。总体来说,冰核相关的测量仪器可以分为三大类(DeMott et al., 2018):第一类是对气溶胶进行直接测量的仪器,包括各种类型的云室、流动管和风洞等。云室根据不同的测量原理,又包括膨胀云室(Möhler et al., 2003)、混合云室(Bundke et al., 2008)、连续流扩散云室(continuous flow diffusion chamber, CFDC) (DeMott et al., 2011)等。第二类仪器是将采集的颗粒物或者其洗脱形成的悬浮液在基板上盛放后进行测量的装置,包括干颗粒凝华/凝结冻结技术和液滴冻结装置。其中,干颗粒凝华技术是使水汽直接在干颗粒表面发生凝华成冰的测量技术(Bingemer et al., 2012; Jiang et al., 2015),而干颗粒凝结冻结技术是水汽在颗粒物表面凝结后,测定颗粒物在低温下的冻结(Jiang et al., 2015)。液滴冻结技术是测定液滴的均质冻结或是含颗粒物液滴的异质冻结技术(Budke and Koop, 2015; Chen et al., 2018)。第三类是针对单个颗粒物或者液滴进行测量的单颗粒/液滴悬浮技术,如电动平衡悬浮和声悬浮法(Rzesanke et al., 2012; Diehl et al., 2014)等。各类型冰核测量技术及其所能测定的温度范围如图 1 所示。

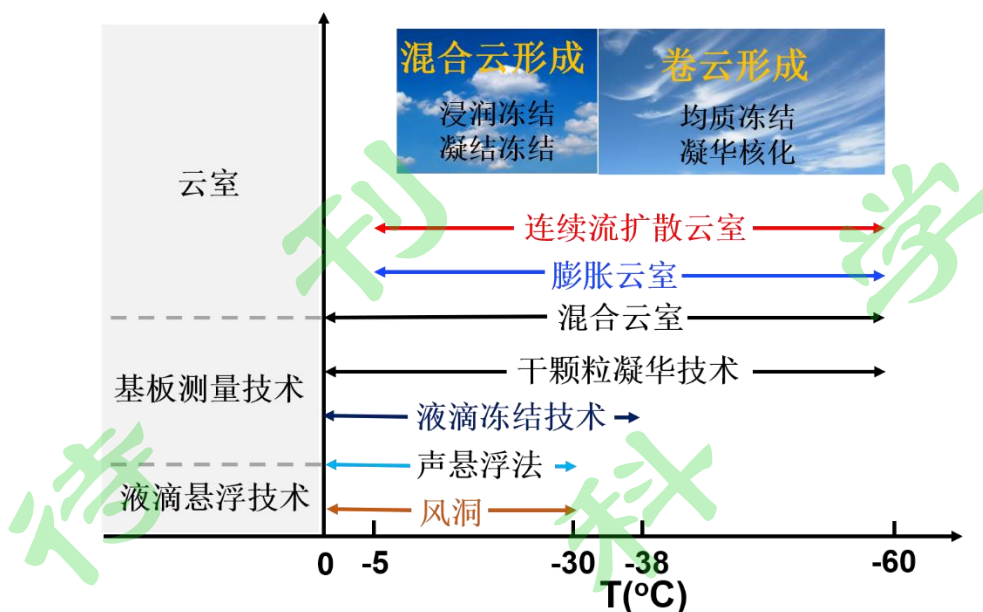


图 1. 冰核测量技术汇总

Figure 1. Measuring techniques of ice nucleating particles

由于测定原理和操作方式不同, 仪器的测定范围、测量误差、测定的优势和局限性也各不相同(Cziczo et al., 2017)。表 1 总结了各类冰核测定技术中的代表性仪器和优劣势, 以下将作简要介绍。

相比基板测量技术而言, 云室实现了气溶胶的直接测量从而排除了基板的影响, 测量过程更接近实际大气中云的形成过程。云室由于体积庞大、结构复杂, 往往造价昂贵且更适用于原位测量。近些年, 便携式小型云室也得到发展并用于外场连续观测。各类型云室由于工作原理不同, 测量的优劣势也各不相同。如 CFDC 虽然可同时用于实验室和外场测量, 但多数 CFDC 仅可测定混合云条件下 ( $>-40^{\circ}\text{C}$ ) 的冰核浓度, 而无法实现更低温度即卷云条件下的测定 (Chou et al., 2011; Rogers et al., 2001)。相比于 CFDC 类型的云室来说, 混合云室可在较大的流量下进行测定, 降低了 CFDC 中由于测定气溶胶体积较小而引起的偏差 (Bundke et al., 2008)。

基板测量装置构造简单、操作方便、检测限较低(Ardon-Dryer et al., 2011), 适用于测定高活性、低浓度的冰核类型, 如一些具有生物活性的冰核。但气溶胶样品的预先采集、存储或者再生可能会影响冰核的成冰性质。其次, 液滴或颗粒物放置于基板上, 无法排除基板的干扰, 并且相邻液滴或颗粒物与液滴之间可能会产生相互影响(Kanji and Abbatt, 2009)。

单颗粒悬浮技术避免了基板的影响且可用于单个颗粒物/液滴的研究, 如电动平衡悬浮法可悬浮带电液滴或颗粒物, 从而研究其浸润冻结核化和接触冻结核化, 但液滴电荷是否对液滴冷冻过程产生影响仍有待评估。其次, 悬浮技术限制了能够进行测定的颗粒/液滴的尺寸。

104

表 1 冰核测量代表性仪器及其优劣势

105

Table 1. The representative instruments of ice nucleating particles

| 仪器类型   | 代表性仪器                                    | 仪器优点       | 不足之处      |
|--------|------------------------------------------|------------|-----------|
| 云室     | 膨胀云室 (AIDA) (Möhler et al., 2003)        | 无基板影响、保持气  | 造价高、多为原位  |
|        | 混合云室 (FINC) (Bundke et al., 2008)        | 溶胶的悬浮状态    | 测量，不适用于外  |
|        | 连续流扩散云室(CFDC) (Rogers, 1988)             |            | 场连续观测     |
|        | 基于流动管的测量方法                               |            |           |
| 颗粒物预收集 | (LACIS) (Hartmann et al., 2011)          |            |           |
|        | 基于风洞的测量方法 (Diehl et al., 2014)           |            |           |
|        | 冷台法 (Budke and Koop, 2015)               | 构造简单、操作方便、 | 基板影响、液滴或  |
|        |                                          | 检测限低       | 颗粒物之间存在相  |
| 单颗粒/液滴 |                                          |            | 互影响、预先收集  |
|        |                                          |            | 改变颗粒物的性质  |
|        | 电动力平衡悬浮器(EDB)、声悬浮器                       | 无基板影响      | 液滴荷电的影响未  |
|        | (Rzesanke et al., 2012; Hoffmann et al., |            | 知、可测定的液滴/ |
|        | 2013; Diehl et al., 2014;)               |            | 颗粒物尺寸有要求  |

106

注: Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere 缩写为 AIDA; Leipzig Aerosol Cloud

107

Interaction Simulator 缩写为 LACIS; Fast Ice Nucleation Chamber 缩写为 FINCH; Continuous Flow

108

Diffusion Chamber 缩写为 CFDC; Electrodynamic balance levitator 缩写为 EDB

109

不同仪器由于测量原理不同可能会产生一定的测量差异。利用 5 种基于连续流扩散原理的

110

测定仪器,一种基于膜采样原理的仪器和膨胀云室对亚利桑那州测试沙尘和撒哈拉沙漠的沙尘进

111

行成冰活化测定(Koehler et al., 2010; Jones et al., 2011; Kanji et al., 2011)。不同仪器对亚利桑那州

112

测试沙尘的测量结果展现了较好的一致性。而对撒哈拉沙漠的沙尘的测定结果表明,即使是同一

113

仪器的测定结果仍存在 4-5 倍的差异。不同仪器对 Snomax 和伊利石的测定表明,液滴冻结法对

114

颗粒物形成的液滴进行测量比利用云室进行干颗粒直接测定的方法,具有更低的检测限

115

(Hiranuma et al., 2015b; Wex et al., 2015)。在-37~-11 °C 的范围内,17 种仪器对伊利石的测量结果

116

表明,同一温度下各仪器的测定差异可达 3 个数量级(Hiranuma et al., 2015b)。在低于-12 °C 的温

117

度区间内,5 种仪器对 Snomax 的测量差异小于 3 倍(Wex et al., 2015)。由此可见,冰核浓度的测

118

量仍存在较大的不确定性,不同类型仪器测定的准确性和误差需要进一步的评估和矫正,应根据



样品特点和实验目的有针对性的进行方法和实验仪器的选择。

### 3. 不同类型大气冰核的研究

冰核的来源包括自然源和人为源，自然源主要包括沙漠、火山和海洋等；人为源包括生物质燃烧、交通运输、工业生产等人为活动排放(Kanji et al., 2017)。为了探究不同类型冰核的成冰活性及影响因素，针对特定种类冰核的实验和外场观测研究被展开。如图 3 所示，本节将对不同来源的几种典型冰核进行分类总结，包括矿物沙尘、生物气溶胶、有机气溶胶和黑碳气溶胶的相关研究。

| 云的形成  | 混合云、卷云                                                                             |                                                                                    |                                                                                     | 卷云                                                                                   |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 影响因素  | 钾长石含量<br>表面性质<br>老化过程                                                              | 特殊蛋白结构<br>大分子的尺寸                                                                   | 生物来源的物质                                                                             | 有机物的相态<br>黑碳的吸湿性<br>混合态、包裹层                                                          |
| 代表性物种 | 矿物沙尘                                                                               | 花粉、细菌等                                                                             | 有机物、海盐                                                                              | 黑碳、有机物                                                                               |
| 来源    |  |  |  |  |
|       | 沙尘源                                                                                | 生物源                                                                                | 海洋源                                                                                 | 人为活动                                                                                 |
|       | 自然源                                                                                |                                                                                    |                                                                                     | 人为源                                                                                  |

图 2. 代表性冰核来源汇总

Figure 2. The ice nucleation activities of typical ice nucleating particles

#### 3.1 矿物沙尘

矿物沙尘在全球的排放量巨大(>5000 Tg)且具有很好的成冰活性(Hoose and Möhler, 2012; Murray et al., 2012; Ladino Moreno et al., 2013)，是全球重要的冰核来源。对卷云或混合云的冰晶残余物测定表明矿物沙尘为最主要的组分，印证了矿物沙尘对云形成的潜在贡献(Cziczo et al., 2013; Cornwell et al., 2019)。

对矿物沙尘的研究涵盖了不同类型的矿物沙尘，如天然来源的矿物沙尘(Connolly et al., 2009; Broadley et al., 2012; Niemand et al., 2012; Price et al., 2018; Reicher et al., 2019)，含有某种特定矿物组分的沙尘，包括伊利石、高岭石(Pinti et al., 2012)、蒙脱石(Conen et al., 2011)、石英(Harrison et al., 2019)等，沙尘替代物如 NX-伊利石等。其中，钾长石因其良好的成冰活性被认为是主导沙尘成冰活性的组分(Atkinson et al., 2013; Kiselev et al., 2017)，石英作为矿物沙尘的主要成分可解释沙尘在低温下的成冰能力(Boose et al., 2016a; Reicher et al., 2019)。

矿物沙尘的成冰活性与其表面性质相关。颗粒物粒径的增加使得颗粒物表面活性位点增多，

活化结冰更容易发生(Kanji and Abbatt, 2009; Welti et al., 2009; Reicher et al., 2019)。研磨使颗粒物表面缺陷增加, 活性位点增加, 提升其成冰活性 (Hiranuma et al., 2014; Zolles et al., 2015; Harrison et al., 2019)。对矿物沙尘用不同类型的化学物质进行包裹后(Cziczo et al., 2009; Sihvonen et al., 2014; Wex et al., 2014; Kulkarni et al., 2015; Sullivan et al., 2010), 大多数颗粒物的成冰能力降低, 但不同类型的包裹所产生的影响不一致(Hoose and Möhler, 2012)。下一段中我们将更为详细介绍老化过程对矿物沙尘成冰活性的影响。

大气中的物理化学过程可能改变矿物沙尘作为冰核的活性。Conen et al., (2015) 发现经长距离传输到达少女峰的沙尘活性高于在近源点采集到的沙尘, 说明长距离传输过程中颗粒物经历的大气老化过程可提升其成冰活性。Boose et al., (2016c) 测定发现, 沙尘冰核与人为排放产生的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  浓度具有相关性, 表明中的污染物可能改变沙尘的活化能力。而 Price et al., (2018) 在佛得角对撒哈拉沙漠经长距离传输而来的沙尘进行测定, 测定的结果与其他沙漠地区表层沙尘的测定结果具有高度的一致性, 表明沙尘的成冰活性可能与其来源、经历的老化过程无关。因此, 从外场结果来看, 大气物理化学过程对沙尘活性产生的影响还无定论, 需要更多观测进行验证。

实验室测量的研究发现, 大多数矿物沙尘表面形成包裹层后使其成冰能力降低, 但不同类型的包裹所产生的影响不一致(Hoose and Möhler, 2012)。将矿物沙尘与  $\text{HNO}_3$  作用后, 其在凝华核化模态下的活性降低, 而在凝结冻结核化模态下的活性无变化。该现象产生的可能的原因是,  $\text{HNO}_3$  通过物理作用吸附于沙尘表面, 使颗粒物表面的成冰活性位点被掩盖; 高相对湿度条件下, 水汽凝结在颗粒物表面形成液膜,  $\text{HNO}_3$  包裹层溶解使得颗粒物表面活性位点重新暴露, 使颗粒物在凝结冻结模态下的成冰活性保持不变(Sullivan et al. 2010; Sihvonen et al. 2014; Kulkarni et al., 2015)。经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  包裹的矿物沙尘在凝华核化和浸润冻结核化模态的成冰活性均受到抑制 (Archuleta et al., 2005; Cziczo et al., 2009; Sihvonen et al., 2014; Wex et al., 2014)。可能有以下几个原因: (1) 在高相对湿度条件下, 颗粒物吸湿在表面形成液膜, 液膜的形成阻碍水分子与活性位点的相互作用; 再则, 硫酸盐溶解于液膜中降低颗粒物的冰点 (Archuleta et al., 2005; Reitz et al., 2011); (2) 颗粒物表面与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  通过化学作用生成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 使得颗粒物表面性质发生改变降低其成冰活性(Sihvonen et al., 2014)。Tang et al, (2016) 总结了矿物沙尘经老化后其成冰能力的测定结果, 并且按照包裹层的类型/与沙尘作用的气态物的类型分类描述。结果表明, 包裹层类型不仅会影响颗粒物的成冰活性还会影响其成冰模态; 即使是相同的包裹层对不同类别的矿物沙尘仍然可能会产生不同的影响。

目前的研究表明, 矿物沙尘的成冰活性可能受多种因素的影响, 如矿物组成、表面性质、老

化过程等,但各因素对矿物沙尘活性影响的具体作用机制尚不明确,外场观测相关的大气老化过程对矿物沙尘成冰活性影响的研究较少且没有确定结论。对矿物沙生物化学性质、形态结构和成冰活性进行系统性表征,有助于提升对矿物沙尘成冰能力的预测。

### 3.2 生物气溶胶

生物气溶胶是指由生物源(如海洋、土壤、生物体等)排放的生物气溶胶,如细菌、花粉、病毒、海洋渗出物等(Després et al., 2012)。生物气溶胶作为冰核的研究,无论从研究种类还是研究尺度上,都有了长足的发展。从最初只针对完整细菌,到无细胞的真菌蛋白(Fröhlich-Nowoisky et al., 2015)、土壤有机组分(O'Sullivan et al., 2014; Hill et al., 2016),植物(Augustin et al., 2013; Hiranuma et al., 2015a; Conen et al., 2016; DeMott et al., 2016),甚至是到浮游植物的渗出液(Knopf et al., 2011; Wilson et al., 2015)等。

图3总结生物来源冰核单位质量活性位点数( $n_m$ )随温度的变化趋势,不同类型的生物颗粒物具有不同的成冰活性(Kanji et al., 2017)。细菌、花粉可在较高的温度下( $T > -15\text{ }^{\circ}\text{C}$ )引发成冰,而海洋硅藻、硅藻渗出物、真菌和花粉等则可在 $T < -15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下作为冰核(Kanji et al., 2017)。研究发现,某些微生物、植物可产生特殊的蛋白,这些蛋白通常镶嵌在细胞外膜上,使得水分子在表面发生有序排列,从而使其具有引发冰晶形成的能力(Hartmann et al., 2013; Pummer et al., 2015)。与细菌和真菌不同,花粉中具有成冰活性的物质可能是一些非蛋白类的物质,如多糖类的物质(Pummer et al., 2012; Pummer et al., 2015)。除具完整的细菌、花粉外,一些可从中分离的纳米尺度的生物颗粒物(O'Sullivan et al., 2015)和生物大分子也被证实为有效的成冰物质(Pummer et al., 2012; Pummer et al., 2015)。这些大分子广泛存在于各种生态环境中,如土壤(Conen and Yakutin, 2018)、海洋(Wilson et al., 2015)、河流(Knackstedt et al., 2018)等。大分子的成冰活性随其尺寸的增加而升高,且可从母体中分离出来但仍保持成冰活性。大分子的存在可提升宿主颗粒物的冰核活性(Murray et al., 2015; O'Sullivan et al., 2016)。已有研究表明生物大分子与矿物沙尘混合可以提升矿物沙尘的成冰活性(Augustin-Bauditz et al., 2016; Boose et al., 2016b; O'Sullivan et al., 2016),甚至影响真实大气中的降水过程(Creamean et al., 2013)。

外场观测的结果表明,生物冰核广泛存在于大气气溶胶(O'Sullivan et al., 2018; Wex et al., 2019; Gong et al., 2020)、降水(Christner et al., 2008a; Christner et al., 2008b)、河流及海洋环境中(Burrows et al., 2013; Mason et al., 2015; Wilson et al., 2015; DeMott et al., 2016; Moffett, 2016; Irish et al., 2017; Moffett et al., 2018; Knackstedt et al., 2018)。近年来,河流、湖泊、海洋等水体排放产生的生物冰核对大气冰核浓度的贡献引发了极大的关注。对海水进行采样测定的结果表明,表层



海水中普遍含有具有成冰活性的生物来源的物质, 包括: 细菌、浮游植物、生物碎片及其渗滤液等(Knopf et al., 2011; Mason et al., 2015; Wilson et al., 2015; Irish et al., 2017)。DeMott et al., (2016) 模拟产生的海洋飞沫气溶胶所产生的冰核浓度与海洋地区的观测结果吻合, 表明海洋飞沫气溶胶对远海地区云的形成可能有重要贡献(Burrows et al., 2013; Wilson et al., 2015; DeMott et al., 2016; Vergara-Temprado et al., 2017)。Moffett et al., (2018) 对密西西比河、密苏里河、普拉特河和斯威特沃特河表层水进行的测定表明, 河水中生物冰核的浓度占总冰核浓度的 69~99% (Moffett, 2016; Moffett et al., 2018), 因此, 河流或湖泊运动产生的冰核也可能是重要的大气冰核来源。

生物冰核在全球尺度上的影响, 与冰核的种类和其在对流层中的浓度相关。由于生物气溶胶在大气中的丰度具有很大的不确定性, 生物气溶胶对大气冰核的贡献仍然存在争议。Phillips et al., (2009) 的模拟结果认为非水溶性的生物有机颗粒能够影响云的微物理性质。而 Hoose et al., (2010) 在全球尺度上的模拟结果表明, 一次排放的生物气溶胶对全球冰核活化速率的平均贡献在  $10^{-5}\%$  且最大值不超过 6%, 对降水的形成影响很小。Spracklen and Heald, (2014) 在区域和全球尺度范围内对不同类型颗粒物在浸润冻结模态下的成冰速率模拟表明, 与沙尘和黑碳相比, 真菌孢子和细菌对成冰速率的贡献仅为  $3 \times 10^{-3}\%$ , 而在高温情况下, 一次排放生物气溶胶可主导成冰速率, 从而对区域范围内的成冰产生重要贡献。Hummel et al., (2018) 利用区域气候模型评估一次排放生物气溶胶对欧洲地区异质成冰过程的影响, 发现生物冰核对云内冰晶数量及云物理性质的影响并不显著。现有的模型的模拟表明, 一次排放生物气溶胶对冰核的贡献不显著, 但评估生物气溶胶对冰核浓度的贡献仍然存在挑战。首先, 由于生物气溶胶种类繁多且丰度未知, 目前模型对生物气溶胶的考虑并不全面。其次, 生物来源的大分子具有良好的成冰活性, 但生物大分子的丰度难以测定更难以估计, 目前模型中还未考虑这些大分子对大气冰核浓度和云微物理过程可能产生的影响。

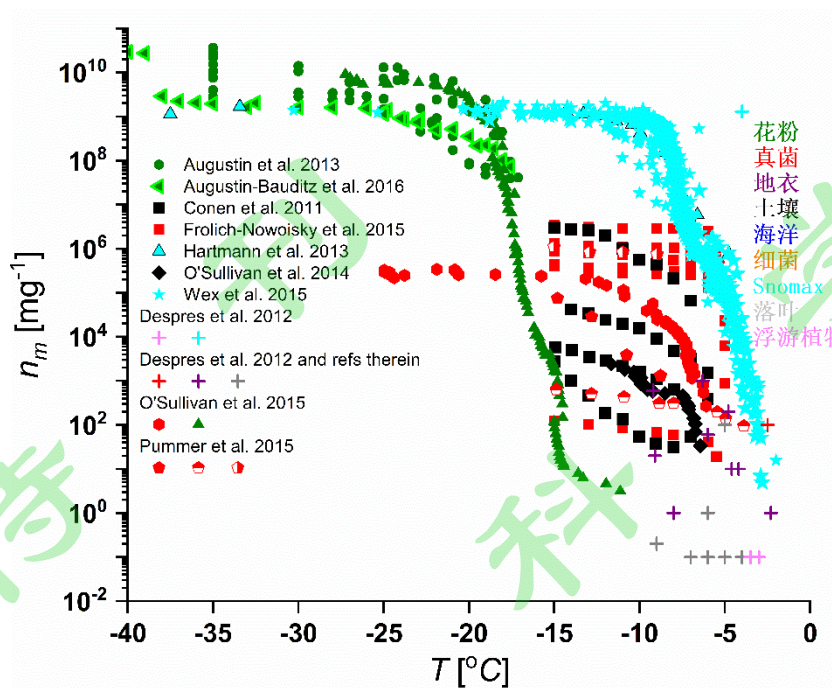


图 3. 不同来源的生物颗粒单位质量活性位点数( $n_m$ )随温度变化的结果

Figure 3. The ice-active mass site density ( $n_m$ ) of biological particles originated from different sources as a function of temperature. © American Meteorological Society. Used with permission. (Kanji 等, 2017)

虽然生物气溶胶的全球排放量远低于矿物沙尘(Després et al., 2012), 但是它是极少数可在较高的温度下活化成冰的气溶胶类型, 可能对低海拔云的形成有着重要意义(Bühl et al., 2013)。因此, 为了更好的评价生物来源的冰核贡献及其气候效应, 针对某种特定类型的生物颗粒物及其产物, 如渗滤液、生物碎片、生物大分子等, 以及生物颗粒物与其他类型冰核混合后的冰核活性, 仍需深入研究。

### 3.3 有机气溶胶

由于实际大气中有机气溶胶的复杂性, 目前对有机物成冰的研究仅围绕纯有机物或者已知前体物的氧化产物展开。不同种类的有机物其成冰活性有很大的差异(Knopf et al., 2018)。由于生物气溶胶的成冰特性已在 3.2 部分进行了详细描述, 这里我们所介绍的有机气溶胶是指非生物来源的有机气溶胶。

一些简单的一元酸和二元酸, 可在晶体形成后通过凝华核化或浸润冻结成冰(Zobrist et al., 2006; Shilling et al., 2006; Murray et al., 2010; Wilson et al., 2012a; Baustian et al., 2013)。无定形有机物成冰的机制受相态影响, 若有机物呈固态、半固态或者液态, 分别倾向于通过凝华核化模式、浸润冻结模式和均质冻结模式成冰(Berkemeier et al., 2014)。Murray et al., (2012) 的实验研究表

明, 柠檬酸颗粒物转变成成为玻璃态后可作为冰核, 该测定结果与观测到的对流层顶的高云内湿度  
和低冰核浓度的现象吻合。随后, 进一步的研究证实, 有机颗粒物在卷云条件下形成玻璃态后可  
以普遍作为冰核(Baustian et al., 2010; Murray et al., 2010; Wagner et al., 2012; Wilson et al., 2012b;  
Schill and Tolbert, 2013; Berkemeier et al., 2014;)。

Knopf et al., (2010) 对墨西哥地区污染条件下收集到的颗粒物进行测定, 表明这些富含有机  
物的颗粒物可在卷云条件下作为冰核, 因而提出有机气溶胶作为冰核的可能。最新的研究表明,  
异戊二烯氧化形成的 SOA 可通过凝华核化模式成冰, 进一步证明了生物来源气态前体物氧化产  
生的 SOA 可能会影响卷云的形成(Wolf et al., 2020)。然而, 实验室内对某些生物和人为来源的气  
态前体物通过气相氧化生成的二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA) 进行成冰活性  
的测定表明, SOA 只在接近甚至高于同质核化条件附近活化成冰, 说明 SOA 可能不是良好的冰  
核 (Ladino et al., 2014; Charnawskas et al., 2017; Wagner et al., 2017; Frey et al., 2018)。也有极少数  
研究表明, 当 SOA 发生相态转变后可通过异质核化过程成冰(Wang et al., 2012; Ignatius et al., 2016;  
Charnawskas et al., 2017)。对甲基乙二醛和甲胺液相反应生成的 SOA 进行测定表明, 液相 SOA  
可作为凝华核引发成冰(Schill et al., 2014)。在混合云条件下, 烷烃(Prenni et al., 2009)、生物和人  
为前体物氧化(Frey et al., 2018)产生的 SOA 无法引发冰晶的形成, 但也有研究表明 SOA 氧化程  
度增加时(Wang et al., 2012)或与无机盐(Schill et al., 2014)混合后, 可在高温下先液化而后在低温  
下通过浸润冻结模式成冰。

目前来看, 多数有机物仅可在卷云条件下作为冰核而没有表现出混合云条件下的成冰能力。  
在混合云条件下对 SOA 进行成冰活性测定的实验相比于卷云条件下更为缺乏。相态的改变, 尤  
其是玻璃态颗粒物形成后, 可能会提升有机物的成冰活性。由于有机气溶胶的来源广泛, 化学成  
分复杂, 应深入并拓展对有机气溶胶作为冰核的研究。从分子水平、实验室测量、外场观测对有  
机气溶胶的物理化学性质和成冰活性进行模拟和测定, 积累不同类型有机气溶胶在不同环境条  
件、混合状态下成冰活性的测定数据。

### 3.4 黑碳气溶胶

黑碳来源于化石燃料、生物质和生物燃料的不完全燃烧。实验室和外场测量对黑碳作为冰核  
活性的研究, 结果存在一定争议。

对云内冰晶残留物的测定发现有相当浓度的黑碳, 证实了黑碳作为冰核的可能性(Mertes et  
al., 2007; Cozic et al., 2008; Phillips et al., 2013)。而 Cziczo et al., (2013) 的观测表明黑碳并不是卷  
云冰晶残余物的主要组成。Prenni et al., (2012)和 McCluskey et al., (2014)在生物质燃烧时期进行

采样测定,表明生物质燃烧产生的颗粒物在区域尺度内是重要来源,特别是在缺乏其他有效的冰核来源时。而 Chen et al., (2018) 发现高浓度污染背景下,人为排放产生的黑碳浓度与冰核浓度和成冰活性无明显关系,表明黑碳在混合云条件下对城市气溶胶冰核的贡献很少。

实验室对不同燃料和燃烧过程产生的黑碳进行研究,发现其成冰活性有明显区别。Levin et al., (2016) 对不同类型生物质燃料燃烧排放的颗粒物进行测定,发现当燃烧产生一定的冰核浓度时,通常伴随着较高浓度的黑碳。Chou et al., (2018) 观察到,柴油发动机和木材燃烧产生的碳烟颗粒可在-40 °C 下成冰,若在高于此温度的条件下结冰需要极高的相对湿度。Vergara-Temprado et al., (2018) 对两种不同燃料燃烧产生的黑碳进行测定,发现均没有明显的成冰活性。Mahrt et al., (2018) 对黑碳标准样品进行分析,发现具有较强成冰活性的黑碳通常具有强吸湿性且具有多孔结构。黑碳的活性不仅受燃料的类型和燃烧条件的影响,还会受到物理化学性质及老化过程的影响(Brooks et al., 2014; Kulkarni et al., 2016; Nichman et al., 2019)。例如,形成包裹层会降低黑碳颗粒的成冰活性(Kärcher et al., 2007; Crawford et al., 2011)。Friedman et al., (2011)和 Kulkarni et al., (2016)研究发现,对燃烧产生的碳烟颗粒进行有机物包裹层、O<sub>3</sub> 暴露、加湿、凝结等处理,碳烟颗粒在凝华核化模态和凝结冻结模态下的成冰活性无明显变化,可能是碳烟颗粒物的表面对这些处理不敏感。然而, Brook et al., (2014) 发现将碳烟颗粒暴露于 O<sub>3</sub> 中提升了碳烟颗粒物的成核速率。可见,不同类型的碳烟颗粒的成冰活性受老化过程的影响不同。

总体来讲,黑碳在混合云形成的条件下没有表现出明显的成冰活性,而在一些卷云形成的条件下被认为是可能的冰核来源,这使得黑碳可能对高层云的形成具有重要的影响。由于实验室和外场观测到的黑碳成冰活性均存在争议,需要对不同燃烧环境产生的黑碳的形态、成分和成冰活性进行表征,从而建立黑碳成冰活性-理化性质-环境条件之间的关系

#### 4. 中国的大气冰核研究

中国对于冰核的研究始于 20 世纪 60 年代。表 2 总结了我国自 20 世纪 60 年代以来开展的观测。我国在新疆(李艳伟和杜秉玉, 2003)、北京(游来光和石安英, 1964; Chen et al., 2018; Bi et al., 2019;)、河南(李淑日等, 2003)、辽宁(周德平等, 2016)、青海(石爱丽等, 2006)、宁夏(牛生杰等, 2000)、南京(杨磊等, 2013a, 2013b;高任杰等, 2017)、安徽黄山(Jiang et al., 2014; 苏航等, 2014)、泰安(Xu et al., 2017; Jiang et al., 2020)等地均有观测,这些观测主要使用便携式云室或者颗粒物预先收集然后活化测定的方法,如 Bigg 型冰核计数器、静力扩散云室、冷台、连续流量扩散云室等不同方法对大气冰核浓度及其特征开展了外场观测。

已有研究发现,冰核浓度具有地域差异并且受天气条件影响(Jiang et al., 2014; 苏航等, 2014)。

气溶胶排放增多增加冰核的浓度，且大粒径的颗粒物与冰核浓度相关性更高。(杨磊等, 2013a, 2013b)。其次，冰核的浓度具有海拔差异，在黄山地区的观测和飞机航测发现，近地面排放气溶胶增多导致冰核浓度较大(牛生杰等, 2000; Jiang et al., 2011; 周德平等, 2018)。冬季对北京地区进行观测发现，与中心城区相比，山区存在更多高温活化的冰核(Bi et al., 2018)。Chen et al., (2018)首次在北京城市地区高污染浓度背景下进行了冰核浓度的测量，表明高浓度的  $PM_{2.5}$  和老化后的黑碳对冰核浓度的贡献不显著。同样地，Bi et al., (2019) 在北京的夏季观测结果也表明冰核浓度与人为污染是否发生无明显关系，但不排除其他类型的人为活动，如农业活动、非工业燃烧排放的影响。

目前，中国对冰核的外场测定较为匮乏且集中于沙尘背景下的观测。缺乏准确可靠的冰核测量仪器制约了我国对大气中冰晶形成的微观物理过程及其影响因素的深入认识。中国作为沙尘、生物、有机气溶胶的重要来源，在中国地区对不同背景下、不同尺度范围内的冰核来源、浓度及性质研究对全球冰核的排放估算具有重要意义。



表 2 中国各地区开展的冰核外场观测汇总

Table 2. Historical studies on ice nucleating particles in China

| 参考文献                | 观测地区    | 观测年份    | 观测背景    | 仪器方法                                           | 成核模态 | 温度(°C)        | 浓度 (L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------|---------|---------|------------------------------------------------|------|---------------|-----------------------|
| (游来光和石安英,<br>1964)  | 北京      | 1963    | 城市/沙尘   | Bigg 型冰核计数器<br>Bigg 型冰核计数器、<br>过滤膜采样-扩散云<br>室法 | 所有   | -30 ~ -15     | 1.0~313               |
| (游来光等)              | 北京      | 1995-96 | 城市/沙尘   | 混合云室                                           | 所有   | -30 ~ -15     | 14.7~5285             |
| (Che et al., 2019)  | 北京      | 2017    | 城市      | Cold stage                                     | 浸润冻结 | -25~-6        | 10 <sup>-3</sup> ~10  |
| (Chen et al., 2018) | 北京      | 2017    | 城市      | CFDC - IAS                                     |      | -30, -25, -20 | 70~430                |
| (Bi et al., 2019)   | 北京      | 2018    | 城市      | 静力扩散云室                                         | 所有   | -25 ~ -10     | 0.22~514.49           |
| (杨磊等, 2013b)        | 南京      | 2011    | 连续观测    | 滤膜法                                            | 凝华   | -20.3~-19.2   | 0.04~0.57             |
| (陈金荣)               | 南京      | 1991    | 郊区      | 混合云室                                           | 所有   | -30 ~ -12     | 0.6~120.1             |
| (吴明林等, 1986)        | 福建建瓯石塔山 | 1983-84 | -       | Bigg 型冰核计数器                                    | 所有   | -20           | 248                   |
| (葛正谟和周春科,<br>1986)  | 甘肃兰州    | 1982-83 | 连续 9 个月 | Bigg 型冰核计数器                                    | 所有   | -30 ~ -15     | 3.4~297.7             |
| (李淑日等, 2003)        | 青海河南县   | 2001    | 郊区      | Bigg 型冰核计数器                                    | 所有   | -30 ~ -15     | 47.4                  |
| (石爱丽等, 2006)        | 青海河南县   | 2003    |         | Bigg 型冰核计数器                                    | 所有   | -30 ~ -15     |                       |

|                      |           |           |              |             |         |           |                   |
|----------------------|-----------|-----------|--------------|-------------|---------|-----------|-------------------|
| (牛生杰等, 2000)         | 内蒙古阿拉善左旗巴 |           |              |             |         |           |                   |
|                      | 音浩特       | 1994      | 沙漠边缘地区       | Bigg 型冰核计数器 | 所有      | -20       | 1.4               |
| (牛生杰等, 2000)         | 宁夏银川      | 1994      | 沙漠边远地区       | Bigg 型冰核计数器 | 所有      | -20       | 3.3               |
| (李艳伟和杜秉玉, 2003)      | 新疆昌吉小渠子站  | 2001      | 地面土壤         | 滤膜法         | 所有      | -20       | 0.293             |
| (李艳伟和杜秉玉, 2003)      | 新疆乌鲁木齐牧试站 | 2001      | 地面土壤         | 滤膜法         | 所有      | -20       | 0.339             |
| (陈金荣)                | 内蒙东胜      | 1991      |              | 滤膜法         | 凝华      | -20       | 0.32              |
| (苏航等, 2014)          |           |           |              | 静力真空水汽扩散云   |         |           |                   |
|                      | 安徽黄山      | 2011      | 背景地区         | 室、Bigg      | 凝华、凝结冻结 | -30 ~ -15 | 21.38             |
| (李娟)                 | 甘肃玛曲      | 2000      |              | Bigg 型冰核计数器 | 所有      | -30~ -15  | 6.77              |
| (Du et al., 2017)    | 内蒙古呼伦贝尔   | 2011-2013 | 生物           | 液滴冻结        | 浸润冻结    | -25~-10   | -                 |
| (周德平等, 2018)         |           |           | 1.5-4.5 km 云 | 静力扩散云室/     |         |           |                   |
|                      | 辽宁沈阳      | 2011-2012 | 中            | 航测          | 所有      | -20, -15  | <10, <2           |
| (周德平等, 2016)         | 辽宁沈阳      | 2011      | 沙尘           | 静力扩散云室      | 所有      | -20       | 30.49             |
| (Li 等, 2017)         | 辽宁沈阳      | 2010-2012 | 雾霾           | 静力扩散云室      | 所有      | -20       | 38.68, 55.92      |
| (Jiang et al., 2020) |           |           |              |             |         |           | 1.57, 11.5; 4.82, |
|                      | 山东泰安      | 2018      | 城市           | 静力扩散云室      | 凝华、凝结冻结 | -20, -25  | 37.5              |

(Jiang et al., 2016)

|         |      |        |        |    |     |        |
|---------|------|--------|--------|----|-----|--------|
| 新疆阿克苏地区 | 2014 | 非沙尘/沙尘 | 静力扩散云室 | 所有 | -20 | 11,100 |
|---------|------|--------|--------|----|-----|--------|

## 5. 冰核相关的参数化

冰核浓度参数化方案主要分为两大类，一类是基于决定性理论参数化方案(Connolly et al., 2009; Niedermeier et al., 2010; Hoose and Möhler, 2012; Niemand et al., 2012; Atkinson et al., 2013); 第二类是基于经典核化理论的参数化方案(Vali, 1994; Marcolli et al., 2007; Welti et al., 2012; Vali, 2014)。

决定性理论认为冰核活化过程是只与温度相关的过程，颗粒表面分布的成冰活性位点只会在特定的温度下活化结冰，并且一个活性位点就会形成一个独立的冰晶。而经典核化理论认为冰核的活化过程是与时间相关的过程，冰核的活化主要与冰核的表面积及冰核与液滴之间的接触角相关(Lamb and Verlinde, 2011)。

基于决定性理论提出的参数主要包括，基于温度、颗粒物表面、直径大于  $0.5\ \mu\text{m}$  的颗粒物浓度的参数化方案，目前发展较为完善的是矿物沙尘相关的参数。通过对外场观测的冰核浓度与温度进行拟合，如表 3 所示列出了不同温度下冰核浓度的参数化公式(Fletcher 1962; Cooper, 1980; Meyers et al., 1992); 对 CFDC 在全世界范围内的测量结果和沙尘的测定结果在 2010 年和 2015 年分别进行总结，认为冰核浓度与直径大于  $0.5\ \mu\text{m}$  的颗粒物浓度和测定温度相关，DeMott 由此提出了冰核浓度与气溶胶浓度及温度的参数化公式(DeMott et al., 2010, 2015)，该参数化方案是目前数值模式中用于模拟沙尘来源冰核，应用最为广泛的方案(Eidhammer et al., 2010; Wilson et al., 2015; McCluskey et al., 2019)。通过总结已知物种的成冰能力和表面性质进行研究，其他研究者提出了基于颗粒物表面积计算单位活性位点( $n_s$ )的经验参数(Connolly et al., 2009; Niedermeier et al., 2010; Niemand et al., 2012; Atkinson et al., 2013)。如，Niemand et al., (2012)通过总结 AIDA 对沙尘颗粒物在浸润冻结模式下的测定结果，提出了  $-36\sim-12\ ^\circ\text{C}$  温度区间内，基于颗粒物的表面积来预测  $n_s$  的参数化方案。将测定参数应用于模型后，所得冰核浓度与实际相差 1 个数量级。通过假设沙尘的成冰活性主要由钾长石含量决定，不同温度下钾长石浓度与  $n_s$  的参数化公式被提出(Atkinson et al., 2013; Niedermeier et al., 2015; Peckhaus et al., 2016; Price et al., 2018)。Wilson et al., (2015) 测定结果表明海洋微表层中冰核的浓度与海水中的总有机碳相关，从而建立了不同温度下冰核浓度-海水有机碳浓度的相关参数(表 3)，并用于模拟全球范围内海洋飞沫气溶胶贡献的冰核浓度，表明海洋飞沫气溶胶在远海地区可能是重要的来源(Wilson et al., 2015; McCluskey et al., 2019)。

基于经典成核理论参数化方案主要利用实验测定的颗粒物表面积、颗粒物活化比例或液滴冻结数量来计算接触角，或通过假设接触角的数值来计算冰核的活化比例或液滴冻结数量并与测定结果进行比较 Marcolli et al., (1994)。最新的方案，主要通过假设冰核的接触角可能存在不同的情况，如所有冰核只有一个接触角值、不同类型的冰核具有不同的接触角值等来提升参数预测的准确性(Niedermeier et al., 2011, 2015; Welti et al., 2012)。Hoose et al., (2010b) 基于经典理论和文献中给定的参数 (DeMott, 1990;

339 Yankofsky et al., 1981; Diehl et al., 2002), 分别提取出黑碳、沙尘、生物气溶胶在浸润冻结模式下的成冰  
340 速率, 该参数进一步被多个模型使用用于计算不同类型气溶胶的全球分布情况(Hoose et al., 2010a;  
341 Spracklen and Heald, 2014)。

342 相应地, 国内对冰核参数化方案的研究也总结在表 3 中(游来光和石安英, 1964; 杨磊等, 2013b; 苏航  
343 等, 2014; Jiang et al., 2016; Bi et al., 2018), 目前来说, 主要以基于决定性理论的经验公式为主, 对外场观  
344 测所得的冰核浓度与温度或相对湿度进行拟合得到。目前, 不同观测所得的参数化方案之间存在一定的  
345 差异, 还没有一个参数化方案可以在整个温度范围内对不同类型气溶胶的冰核浓度及成冰性质进行预测,  
346 各参数化方案的可行性和使用范围需要进一步评估。



表 3 冰核测量相关的参数化公式汇总

Table 3. Parameters related to the prediction of ice nucleating particles

| 参考文献                    | 参数化公式                                                                                                | 说明                                                                                                                                                |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (Fletcher, 1962)        | $N_{INP} = 0.00001 \exp(-0.6T)$                                                                      | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                                                                  |
| (Meyers et al., 1992)   | $N_{INP} = 0.06 \exp(-0.262T)$                                                                       | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                                                                  |
| (Cooper, 1980)          | $N_{INP} = 0.005 \exp(-0.304T)$                                                                      | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                                                                  |
| (DeMott et al., 2010)   | $n_{IN,T_k} = a(273.16 - T_k)^b n_{aer,0.5}^{(c(273.16-T_k)+d)}$                                     | $n_{IN,T_k}$ :冰核数浓度<br>a=0.0000594, b=3.33;c=0.0254, d=0.0033;<br>$n_{aer,0.5}$ :直径大于 0.5 $\mu m$ 的颗粒物浓度; $T_k$ :温度                               |
| (Wilson et al., 2015)   | $TOC = \exp(11.2186 - (0.44593T))$                                                                   | TOC:总有机碳浓度                                                                                                                                        |
| (DeMott et al., 2015)   | $n_{IN,T_k} = (cf)(n_{a>0.5\mu m})^{(\alpha(273.16-T_k)+\beta)} \exp(\gamma(273.16 - T_k) + \delta)$ | cf= 1, $\alpha$ = 0, $\delta$ =-11.6, $\beta$ = 1.25, $\gamma$ =0.46;<br>$T_k$ :温度                                                                |
| (Niemand et al., 2012)  | $n_s(T) = \exp[-0.517(T - 273.15) + 8.934]$                                                          | $n_s(T)$ :单位面积活性位点的个数                                                                                                                             |
| (Atkinson et al., 2013) | $\ln(n_s) = -1.038T + 275.26$                                                                        | $n_s$ :单位面积活性位点的个数                                                                                                                                |
| (Peckhaus et al., 2016) | $n_s(T) = \frac{n_{site}}{S_p} (1 - P_{unfr}(T, \mu_\theta, \sigma_\theta, t))$                      | $n_s(T)$ :单位面积活性位点的个数<br>$n_{site}$ :液滴总活性位点个数<br>$S_p$ :液滴中含颗粒物的总表面积<br>$P_{unfr}(T, \mu_\theta, \sigma_\theta, t)$ :液滴在温度 T 经过 t 时间后仍然保持为液态的概率; |

|                            |                                                                                           |                                                                                                 |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                            |                                                                                           | $\mu_0$ :接触角均值 $\sigma_0$ :接触角标准差                                                               |
| (Niedermeier et al., 2015) | $f_{ice} = 1 - \exp(-\lambda_{INS,SBM}(1 - P_{unfr,INS}(T, \mu_0, \sigma_0, t)))$         | $\lambda_{INS,SBM}$ :平均活性位点个数<br>$P_{unfr}(T, \mu_0, \sigma_0, t)$ :液滴在温度 T 经过 t 时间后仍然保持为液态的概率; |
| (游来光和石安英, 1964)            | $N_{INP} = 0.00254 \exp(-0.389T)$                                                         | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                |
| (杨磊等, 2013b)               | $N_{INP} = 0.0049 \exp(-0.388T)$                                                          | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                |
| (苏航等, 2014)                | $N_{INP} = 0.0046 \exp(-0.388T)$                                                          | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                |
| (Bi et al., 2018)          | $N_{INP} = 0.021 \exp(-0.293T)$                                                           | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                |
| (Bi et al., 2018)          | $N_{INP} = 0.00014 \exp(-0.546T)$                                                         | $N_{INP}$ :冰核数浓度                                                                                |
| (Jiang et al., 2016)       | $n_{IN,T_k} = 7.12 * 10^{-7} * (-T)^{4.753} n_{aer,0.5}^{(-0.015*T+0.31)}$                | $n_{IN,T_k}$ :冰核数浓度<br>$n_{aer,0.5}$ :直径大于 0.5 $\mu m$ 的颗粒物浓度                                   |
| (Jiang et al., 2016)       | $n_{IN,T_k} = 8.2 * 10^{-7} * (-T)^{3.501} * (S_i) N_{aer,0.5}^{(-0.02*T-0.008S_i+0.37)}$ | $n_{aer,0.5}$ :直径大于 0.5 $\mu m$ 的颗粒物浓度                                                          |
| (Bi et al., 2019)          | $n_{IN,T_k} = 0.0026 * (-T)^{2.3816} n_{aer,0.5}^{(-0.0256*T-0.0250)}$                    | $n_{IN,T_k}$ :冰核数浓度<br>$n_{aer,0.5}$ :直径大于 0.5 $\mu m$ 的颗粒物浓度, T:温度                             |

## 6. 总结与展望

对大气冰核参与冰晶异质形成机制的认识是深入理解大气系统中云与气溶胶相互作用的关键。目前对于大气冰核的来源、性质及其成冰机制的认识仍然有限。

根据实验室对不同类型冰核的成冰性质及影响因素的研究结果来看,矿物沙尘被认为是最重要也是目前研究最为广泛的冰核种类,沙尘的成冰活化倾向于发生在颗粒物表面的某些特定点位,且沙尘中钾长石的含量会影响矿物沙尘的成冰活性。生物来源的冰核具有极高的成冰活性且生物冰核的尺寸可达到纳米级别,一些大分子生物活性物质可以从母体颗粒物中分离出来且仍保持冰核活性。但生物冰核在大气中的丰度难以估算,已有的模拟结果多数是基于某一种或几种特定的生物冰核类型,制约了对生物冰核在全球尺度上的效应评估。燃烧过程产生的黑碳颗粒的成冰活性仍存在争议,实验结果表明黑碳在卷云条件下可通过凝华核化模式成冰且成冰能力受黑碳吸湿性和孔隙结构的影响,可能对高海拔卷云的形成有重要作用。有机气溶胶的成分复杂,目前对其冰核活性的研究仍未取得共识,但普遍认为有机气溶胶的成冰性质受颗粒物相态的影响显著,当有机物转变成玻璃态后可提升其成冰能力。

外场观测的结果表明,各沙尘地区来源的沙尘具有相似的成冰活性,生物冰核广泛存在于海洋、河流飞沫、雨水和云水中,且生物冰核与沙尘冰核可能在大气中发生相互作用,从而提升沙尘在高温下的成冰能力。仅有少数的外场观测实验,证实了污染地区富含有机物的颗粒物和生物质燃烧时期产生的富含黑碳的颗粒物对实际大气的冰核浓度产生贡献,与实验室测定的黑碳和有机物的低成冰活性结果相反,因此需要进一步研究。冰核进入大气后,其成冰性质会受大气老化过程的影响,如沙尘的老化过程和有机物相态变化等。这些过程可以通过改变颗粒物的表面性质和化学组分,从而影响颗粒物的成冰活性,但大气老化过程如何影响冰核成冰机制仍有待进一步研究。

冰核测量技术手段在近年内得到了快速发展,现有冰核测量技术手段测量的一致性有待提升,测量方法的准确性和误差需要进一步的评估和校正。在进行冰核浓度和性质测定时,需根据测定颗粒物的性质和实验方案有针对性的对技术手段进行选择。现有的参数化方案主要分为,基于决定性理论和经典理论的两大类。依据不同观测结果所得到的参数化方案之间存在一定的差异,还没有一个普适的参数化方案可以很好模拟不同类型冰核浓度及其成冰性质,各参数化方案的可行性和使用范围需要进一步评估,适用性更强、模拟能力更高的参数化方案仍有待挖掘。

根据现有对冰核研究的认识,本研究建议几个方面作为未来研究的重点:(1)厘清不同源颗粒物的冰核活性,尤其是一些依然存在争议的颗粒物,如黑碳、有机物等,进一步量化全球冰核的通量;(2)明确决定冰核活性的关键性质,包括冰核化学组成、界面性质等,建立普适性的冰核参数化方案;(3)探究大气冰核成冰的微观机制,解析水分子和冰核表面相互作用,从而为精准预测大气冰核浓度和成冰活性提

377 供分子层面的依据。

378 作为沙尘、化石燃料燃烧颗粒物和生物气溶胶等的主要排放源，亚洲地区对全球冰核收支的影响有  
379 着不可忽视的作用。在中国复合污染大气条件下，探求老化过程对冰核活性的影响机制，提升我们对气  
380 溶胶-云相互作用的认知，亦有利于探求大气污染与气候变化的关系。

## 381 参考文献

382 Ardon-Dryer K, Levin Z, Lawson R P. 2011. Characteristics of immersion freezing nuclei at the south pole station  
383 in antarctica [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 4015-4024

384 Ardon-Dryer K, Levin Z. 2014. Ground-based measurements of immersion freezing in the eastern mediterranean  
385 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 5217-5231

386 Archuleta C M, DeMott P, Kreidenweis S. 2005. Ice nucleation by surrogates for atmospheric mineral dust and  
387 mineral dust/sulfate particles at cirrus temperatures [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 5: 2617-2634

388 Atkinson J D, Murray B J, Woodhouse M T, et al. 2013. The importance of feldspar for ice nucleation by mineral  
389 dust in mixed-phase clouds [J]. *Nature*, 498: 355

390 Augustin-Bauditz S, Wex H, Denjean C, et al. 2016. Laboratory-generated mixtures of mineral dust particles with  
391 biological substances: Characterization of the particle mixing state and immersion freezing behavior [J].  
392 *Atmos. Chem. Phys.*, 16: 5531-5543

393 Augustin S, Wex H, Niedermeier D, et al. 2013. Immersion freezing of birch pollen washing water [J]. *Atmos.*  
394 *Chem. Phys.*, 13: 10989-11003

395 Bühl J, Ansmann A, Seifert P, et al. 2013. Toward a quantitative characterization of heterogeneous ice formation  
396 with lidar/radar: Comparison of calipso/cloudsat with ground-based observations [J]. *Geophys. Res. Lett.*,  
397 40: 4404-4408

398 Baustian K, Wise M, Tolbert M. 2010. Depositional ice nucleation on solid ammonium sulfate and glutaric acid  
399 particles [J]. *Atmos. Chem. and Phys.*, 10: 2307-2317

400 Baustian K, Wise M, Jensen E, et al. 2013. State transformations and ice nucleation in amorphous (semi-) solid  
401 organic aerosol [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 13: 5615

402 Berkemeier T, Shiraiwa M, Pöschl U, et al. 2014. Competition between water uptake and ice nucleation by glassy  
403 organic aerosol particles [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 12513-12531

404 Bi K, Ma X, Chen Y, et al. 2018. The observation of ice-nucleating particles active at temperatures above -15° C  
405 and its implication on ice formation in clouds [J]. *Acta Meteorol Sin.*, 32: 734-743

406 Bi K, McMeeking G, Ding D, et al. 2019. Measurements of ice nucleating particles in beijing, china [J]. *J Geophys*  
407 *Res*, 124: 8065-8075

408 Bigg E. 1990. Long-term trends in ice nucleus concentrations [J]. *Atmos. Res.*, 25: 409-415

409 Bingemer H, Klein H, Ebert M, et al. 2012. Atmospheric ice nuclei in the eyjafjallajökull volcanic ash plume [J].  
410 *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 857-867

411 Boose Y, Kanji Z A, Kohn M, et al. Ice nucleating particle measurements at 241 k during winter months at 3580  
412 m msl in the swiss alps [J]. *J. Atmos. Sci.*, 73: 2203-2228

413 Boose Y, Welti A, Atkinson J, et al. 2016b. Heterogeneous ice nucleation on dust particles sourced from nine  
414 deserts worldwide-part 1: Immersion freezing [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16: 15075-15095

415 Boose Y, Sierau B, García M I, et al. 2016c. Ice nucleating particles in the saharan air layer [J]. *Atmos. Chem.*  
416 *Phys.*, 16: 9067-9087

417 Broadley S L, Murray B J, Herbert R J, et al. 2012. Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an illite rich  
418 powder representative of atmospheric mineral dust [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 287-307

419 Brooks S D, Suter K, Olivarez L. 2014. Effects of chemical aging on the ice nucleation activity of soot and  
420 polycyclic aromatic hydrocarbon aerosols [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 118: 10036-10047

421 Budke C, Koop T. 2015. Binary: An optical freezing array for assessing temperature and time dependence of  
422 heterogeneous ice nucleation [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 8: 689-703

423 Bundke U, Nillius B, Jaenicke R, et al. 2008. The fast ice nucleus chamber FINCH [J]. *Atmos. Res.*, 90: 180-186

424 Burrows S M, Hoose C, Pöschl U, et al. 2013. Ice nuclei in marine air: Bioparticles or dust? [J] *Atmos. Chem.*  
425 *Phys.*, 13: 22

426 Charnawskas J C, Alpert P A, Lambe A T, et al. 2017. Condensed-phase biogenic–anthropogenic interactions with  
427 implications for cold cloud formation [J]. *Faraday Discuss.*, 200: 165-194

428 Che Y, Dang J, Fang W, et al. 2018. Measurements of natural ice nucleating particles in beijing in the spring of  
429 2017 [J]. *Atmos. Environ.*, 200: 170-177

430 Chen J, Wu Z, Augustin-Bauditz S, et al. 2018. Ice-nucleating particle concentrations unaffected by urban air  
431 pollution in beijing, china [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18: 3523-3539

432 Chen J, Pei X, Wang H, et al. 2018. Development, characterization, and validation of a cold stage-based ice  
433 nucleation array (PKU-INA) [J]. *Atmosphere*, 9: 357

434 Chou C, Kanji Z, Stetzer O, et al. 2013. Effect of photochemical ageing on the ice nucleation properties of diesel  
435 and wood burning particles [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 13: 761

436 Chou C, Stetzer O, Weingartner E, et al. 2011. Ice nuclei properties within a saharan dust event at the jungfraujoeh  
437 in the swiss alps [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 4725-4738

438 Christner B C, Cai R, Morris C E, et al. 2008a. Geographic, seasonal, and precipitation chemistry influence on  
439 the abundance and activity of biological ice nucleators in rain and snow [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105:  
440 18854-18859

441 Christner B C, Morris C E, Foreman C M, et al. 2008b. Ubiquity of biological ice nucleators in snowfall [J].  
442 *Science*, 319: 1214-1214

443 Conen F, Morris C, Leifeld J, et al. 2011. Biological residues define the ice nucleation properties of soil dust [J].  
444 *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 9643-9648

445 Conen F, Henne S, Morris C E, et al. 2012. Atmospheric ice nucleators active  $\geq 12$  °C can be quantified on pm10  
446 filters [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 5: 321-327

447 Conen F, Rodríguez S, Hülín C, et al. 2015. Atmospheric ice nuclei at the high-altitude observatory jungfrau-joch,  
448 switzerland [J]. *Tellus B*, 67: 25014

449 Conen F, Stopelli E, Zimmermann L. 2016. Clues that decaying leaves enrich arctic air with ice nucleating  
450 particles [J]. *Atmos. Environ.*, 129: 91-94

451 Conen F, Yakutin M V. 2018. Soils rich in biological ice-nucleating particles abound in ice-nucleating  
452 macromolecules likely produced by fungi [J]. *Biogeosciences*, 15: 4381-4385

453 Connolly P, Möhler O, Field P, et al. 2009. Studies of heterogeneous freezing by three different desert dust samples  
454 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 9: 2805-2824

455 Cooper W. 1980. A method of detecting contact ice nuclei using filter samples [C]. *Cloud Phys. Conf.* 605-669.

456 Cornwell G, McCluskey C, Levin E, et al. 2019. Direct online mass spectrometry measurements of ice nucleating  
457 particles at a california coastal site [J]. *J. Geophys. Res.*, 124(22): 12157-12172

458 Cozic J, Mertes S, Verheggen B, et al. 2008. Black carbon enrichment in atmospheric ice particle residuals  
459 observed in lower tropospheric mixed phase clouds [J]. *J Geophys Res*, 113

460 Creamean J M, Suski K J, Rosenfeld D, et al. 2013. Dust and biological aerosols from the sahara and asia influence  
461 precipitation in the western us [J]. *Science*, 339: 1572-1578

462 Cziczo D J, Froyd K D, Gallavardin S J, et al. 2009. Deactivation of ice nuclei due to atmospherically relevant  
463 surface coatings [J]. *Environ. Res. Lett.*, 4: 044013

464 Cziczo D J, Froyd K D, Hoose C, et al. 2013. Clarifying the dominant sources and mechanisms of cirrus cloud  
465 formation [J]. *Science*, 340: 1320-1324

466 Cziczo D J, Ladino L, Boose Y, et al. 2017. Measurements of ice nucleating particles and ice residuals [J]. *Meteor.*  
467 *Monogr.*, 58

468 DeMott P J. 1990. An exploratory study of ice nucleation by soot aerosols [J]. *J Appl Meteorol*, 29: 1072-1079

469 DeMott P J, Prenni A J, Liu X, et al. 2010. Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts  
470 on climate [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107: 11217-11222

471 DeMott P J, Möhler O, Stetzer O, et al. 2011. Resurgence in ice nuclei measurement research [J]. *B. Am. Meteorol.*  
472 *Soc.*, 92: 1623-1635

473 DeMott P J, Prenni A J, McMeeking G R, et al. 2015. Integrating laboratory and field data to quantify the  
474 immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 15: 393-409

475 DeMott P J, Hill T C J, McCluskey C S, et al. 2016. Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles  
476 [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 113: 5797-5803

477 DeMott P J, Möhler O, Cziczo D J, et al. 2018. The fifth international workshop on ice nucleation phase 2 (fin-  
478 02): Laboratory intercomparison of ice nucleation measurements [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 11: 6231-6257

479 Després V, Huffman J A, Burrows S M, et al. 2012. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A  
480 review [J]. *Tellus B*, 64: 15598

481 Diehl K, Matthias-Maser S, Jaenicke R, et al. 2002. The ice nucleating ability of pollen.: Part ii. Laboratory studies



- in immersion and contact freezing modes [J]. Atmos. Res., 61: 125-133
- Diehl K, Debertshäuser M, Eppers O, et al. 2014. Particle surface area dependence of mineral dust in immersion freezing mode: Investigations with freely suspended drops in an acoustic levitator and a vertical wind tunnel [J]. Atmos. Chem. Phys., 14: 12343-12355
- Du R, Du P, Lu Z, et al. 2017. Evidence for a missing source of efficient ice nuclei [J]. Sci. Rep., 7: 39673
- Eidhammer T, DeMott P J, Prenni A J, et al. 2010. Ice initiation by aerosol particles: Measured and predicted ice nuclei concentrations versus measured ice crystal concentrations in an orographic wave cloud [J]. J. Atmos. Sci., 67: 2417-2436
- Fletcher N H. 1962. The physics of rainclouds [M]. Cambridge University Press.
- Fröhlich-Nowoisky J, Hill T C J, Pummer B G, et al. 2015. Ice nucleation activity in the widespread soil fungus *mortierella alpina* [J]. Biogeosciences, 12: 1057-1071
- Frey W, Hu D, Dorsey J, et al. 2018. The efficiency of secondary organic aerosol particles acting as ice-nucleating particles under mixed-phase cloud conditions [J]. Atmos. Chem. Phys., 18: 9393-9409
- Gong X, Wex H, van Pinxteren M, et al. 2020. Characterization of aerosol particles at cabo verde close to sea level and at the cloud level – part 2: Ice-nucleating particles in air, cloud and seawater [J]. Atmos. Chem. Phys., 20: 1451-1468
- Harrison A D, Lever K, Sanchez-Marroquin A, et al. 2019. The ice-nucleating ability of quartz immersed in water and its atmospheric importance compared to k-feldspar [J]. Atmos. Chem. Phys., 19: 11343-11361
- Hartmann S, Niedermeier D, Voigtlaender J, et al. 2011. Homogeneous and heterogeneous ice nucleation at laticis: Operating principle and theoretical studies [J]. Atmos. Chem. Phys., 11: 1753-1767
- Hill T C J, DeMott P J, Tobo Y, et al. 2016. Sources of organic ice nucleating particles in soils [J]. Atmos. Chem. Phys., 16: 7195-7211
- Hiranuma N, Hoffmann N, Kiselev A, et al. 2014. Influence of surface morphology on the immersion mode ice nucleation efficiency of hematite particles [J]. Atmos. Chem. Phys., 14: 2315-2324
- Hiranuma N, Möhler O, Yamashita K, et al. 2015a. Ice nucleation by cellulose and its potential contribution to ice formation in clouds [J]. Nat. Geosci., 8: 273
- Hiranuma N, Augustin-Bauditz S, Bingemer H, et al. 2015b. A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite nx particles: A comparison of 17 ice nucleation measurement techniques [J]. Atmos. Chem. Phys., 15: 2489-2518
- Hoffmann N, Duft D, Kiselev A, et al. 2013a. Contact freezing efficiency of mineral dust aerosols studied in an electrodynamic balance: Quantitative size and temperature dependence for illite particles [J]. Faraday discuss., 165: 383-390
- Hoffmann N, Kiselev A, Rzesanke D, et al. 2013b. Experimental quantification of contact freezing in an electrodynamic balance [J]. Atmos. Meas. Tech., 6: 2373-2382
- Hoose C, Kristjánsson J E, Burrows S M. 2010a. How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale [J]? Environ. Res. Lett., 5: 024009

518 Hoose C, Kristjánsson J E, Chen J-P, et al. 2010b. A classical-theory-based parameterization of heterogeneous ice  
519 nucleation by mineral dust, soot, and biological particles in a global climate model [J]. *J. Atmos. Sci.*, 67:  
520 2483-2503

521 Hoose C, Möhler O. 2012. Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: A review of results from  
522 laboratory experiments [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 9817-9854

523 Hummel M, Hoose C, Pummer B, et al. 2018. Simulating the influence of primary biological aerosol particles on  
524 clouds by heterogeneous ice nucleation [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18: 15437-15450

525 Ignatius K, Kristensen T B, Järvinen E, et al. 2016. Heterogeneous ice nucleation of viscous secondary organic  
526 aerosol produced from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16: 6495-6509

527 Irish V E, Elizondo P, Chen J, et al. 2017. Ice-nucleating particles in canadian arctic sea-surface microlayer and  
528 bulk seawater [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 17: 10583-10595

529 Jiang H, Yin Y, Yang L, et al. 2014. The characteristics of atmospheric ice nuclei measured at different altitudes  
530 in the huangshan mountains in southeast china [J]. *Adv. Atmos. Sci.* 31: 396-406

531 Jiang H, Yin Y, Su H, et al. 2015. The characteristics of atmospheric ice nuclei measured at the top of huangshan  
532 (the yellow mountains) in southeast china using a newly built static vacuum water vapor diffusion chamber  
533 [J]. *Atmos. Res.*, 153: 200-208

534 Jiang H, Yin Y, Wang X, et al. 2016. The measurement and parameterization of ice nucleating particles in different  
535 backgrounds of china [J]. *Atmos. Res.*, 181: 72-80

536 Jiang H, Yin Y, Chen K, et al. 2020. The measurement of ice nucleating particles at tai'an city in east china [J].  
537 *Atmos. Res.*, 232: 104684

538 Jones H, Flynn M, DeMott P, et al. 2011. Manchester ice nucleus counter (minc) measurements from the 2007  
539 international workshop on comparing ice nucleation measuring systems (icis-2007) [J]. *Atmos. Chem. Phys.*,  
540 11: 53-65

541 Kärcher B, Möhler O, DeMott P, et al. 2007. Insights into the role of soot aerosols in cirrus cloud formation [J].  
542 *Atmos. Chem. Phys.*, 7: 4203-4227

543 Kanji Z A, Abbatt J P. 2009. Ice nucleation onto arizona test dust at cirrus temperatures: Effect of temperature and  
544 aerosol size on onset relative humidity [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 114: 935-941

545 Kanji Z, DeMott P, Möhler O, et al. 2011. Results from the university of toronto continuous flow diffusion  
546 chamber at icis 2007: Instrument intercomparison and ice onsets for different aerosol types [J]. *Atmos. Chem.*  
547 *Phys.*, 11: 31-41

548 Kanji Z, Ladino L, Wex H, et al. 2017. Chapter 1: Overview of ice nucleating particles [J]. *Meteor. Monogr.*, 58:  
549 1.1-1.33

550 Kanji Z A, Abbatt J P. 2009. Ice nucleation onto arizona test dust at cirrus temperatures: Effect of temperature and  
551 aerosol size on onset relative humidity [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 114: 935-941

552 Kaufmann L, Marcolli C, Hofer J, et al. 2016. Ice nucleation efficiency of natural dust samples in the immersion  
553 mode [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16: 11177-11206

554 Kiselev A, Bachmann F, Pedevilla P, et al. 2017. Active sites in heterogeneous ice nucleation-the example of k-  
555 rich feldspars [J]. *Science*, 355: 367-371

556 Knackstedt K A, Moffett B F, Hartmann S, et al. 2018. Terrestrial origin for abundant riverine nanoscale ice-  
557 nucleating particles [J]. *Environ. Res. Lett.*, 52: 12358-12367

558 Knopf D, Lopez M. 2009. Homogeneous ice freezing temperatures and ice nucleation rates of aqueous ammonium  
559 sulfate and aqueous levoglucosan particles for relevant atmospheric conditions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
560 11: 8056-8068

561 Knopf D, Alpert P, Wang B, et al. 2011. Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nat. Geosci.*, 4: 88

562 Knopf D A, Wang B, Laskin A, et al. 2010. Heterogeneous nucleation of ice on anthropogenic organic particles  
563 collected in Mexico city [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 37: 141-150

564 Knopf D A, Alpert P A, Wang B. 2018. The role of organic aerosol in atmospheric ice nucleation: A review [J].  
565 *ACS Earth Space Chem*, 2: 168-202

566 Koehler K, Kreidenweis S, DeMott P, et al. 2010. Laboratory investigations of the impact of mineral dust aerosol  
567 on cold cloud formation [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 11955-11968

568 Kulkarni G, Zhang K, Zhao C, et al. 2015. Ice formation on nitric acid-coated dust particles: Laboratory and  
569 modeling studies [J]. *J. Geophys. Res.*, 120: 7682-7698

570 Kulkarni G, China S, Liu S, et al. 2016. Ice nucleation activity of diesel soot particles at cirrus relevant temperature  
571 conditions: Effects of hydration, secondary organics coating, soot morphology, and coagulation [J]. *Geophys.*  
572 *Res. Lett.*, 43: 3580-3588

573 Ladino L, Zhou S, Yakobi-Hancock J, et al. 2014. Factors controlling the ice nucleating abilities of  $\alpha$ -pinene soa  
574 particles [J]. *J. Geophys. Res.*, 119: 9041-9051

575 Ladino Moreno L, Stetzer O, Lohmann U. 2013. Contact freezing: A review of experimental studies [J]. *Atmos.*  
576 *Chem. Phys.*, 13: 9745-9769

577 Lamb D, Verlinde J. 2011. *Physics and chemistry of clouds* [M]. Cambridge University Press

578 Levin E J T, McMeeking G R, DeMott P J, et al. 2016. Ice-nucleating particle emissions from biomass combustion  
579 and the potential importance of soot aerosol [J]. *J. Geophys. Res.*, 121: 5888-5903

580 Li L, Zhou D, Wang Y, et al. 2017. An observational study of atmospheric ice nuclei number concentration during  
581 three fog-haze weather periods in shenyang, northeastern china [J]. *Atmos. Res.*, 188: 11-19

582 Lohmann U, Lüönd F, Mahrt F. 2016. *An introduction to clouds: From the microscale to climate* [M]. Cambridge  
583 University Press

584 Möhler O, Stetzer O, Schaefer S, et al. 2003. Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric  
585 acid particles in the aerosol chamber AIDA [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 211-223

586 Marcolli C, Gedamke S, Zobrist B. 2007. Efficiency of immersion mode ice nucleation on surrogates of mineral  
587 dust, Nucleation and atmospheric aerosols [J]. Springer. 36-40

588 Mason, B. J., 1962: The cloud chamber as a tool in cloud physics. *Contemp. Phys.*, 4, 27-48

589 Mason R, Si M, Li J, et al. 2015. Ice nucleating particles at a coastal marine boundary layer site: Correlations with  
590 aerosol type and meteorological conditions [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 15: 12547-12566

591 Wolf, M.J., Zhang, Y., Zawadowicz, M.A. et al. A biogenic secondary organic aerosol source of cirrus ice  
592 nucleating particles. *Nat. Commun.* 11, 4834 (2020).

593 McCluskey C S, DeMott P J, Prenni A J, et al. 2014. Characteristics of atmospheric ice nucleating particles  
594 associated with biomass burning in the us: Prescribed burns and wildfires [J]. *J. Geophys. Res.*, 119: 10458-  
595 10470

596 McCluskey C S, DeMott P J, Ma P-L, et al. 2019. Numerical representations of marine ice-nucleating particles in  
597 remote marine environments evaluated against observations [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 46: 7838-7847

598 Mertes S, Verheggen B, Walter S, et al. 2007. Counterflow virtual impactor based collection of small ice particles  
599 in mixed-phase clouds for the physico-chemical characterization of tropospheric ice nuclei: Sampler  
600 description and first case study [J]. *Aerosol. Sci. Tech.*, 41: 848-864

601 Meyers M P, Demott P J, Cotton W R. 1992. New primary ice-nucleation parameterizations in an explicit cloud  
602 model [J]. *J. Appl. Meteorol.*, 31: 708-721

603 Murray B, Ross J, Whale T, et al. 2015. The relevance of nanoscale biological fragments for ice nucleation in  
604 clouds. *Sci. Rep.*, 5: 8082

605 Murray B J, Wilson T W, Dobbie S, et al. 2010. Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under  
606 cirrus conditions [J]. *Nat. Geosci.*, 3: 233

607 Murray B J, O'Sullivan D, Atkinson J D, et al. 2012. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud  
608 droplets [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 6519-6554

609 Nichman L, Wolf M, Davidovits P, et al. 2019. Laboratory study of the heterogeneous ice nucleation on black-  
610 carbon-containing aerosol [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 19(19), 12175-12194

611 Niedermeier D, Hartmann S, Shaw R A, et al. 2010. Heterogeneous freezing of droplets with immersed mineral  
612 dust particles-measurements and parameterization [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 3601-3614

613 Niedermeier D, Shaw R, Hartmann S, et al. 2011. Heterogeneous ice nucleation: Exploring the transition from  
614 stochastic to singular freezing behavior [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 8767-8775

615 Niedermeier D, Augustin-Bauditz S, Hartmann S, et al. 2015. Can we define an asymptotic value for the ice active  
616 surface site density for heterogeneous ice nucleation [J]? *J. Geophys. Res.*, 120: 5036-5046

617 Niemand M, Möhler O, Vogel B, et al. 2012. A particle-surface-area-based parameterization of immersion freezing  
618 on desert dust particles [J]. *J. Atmos. Sci.*, 69: 3077-3092

619 O'sullivan D, Murray B, Malkin T, et al. 2014. Ice nucleation by fertile soil dusts: Relative importance of mineral  
620 and biogenic components [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 1853-1867

621 O'Sullivan D, Murray B J, Ross J F, et al. 2015. The relevance of nanoscale biological fragments for ice nucleation  
622 in clouds [J]. *Sci. Rep.*, 5: 8082

623 O'Sullivan D, Murray B J, Ross J F, et al. 2016. The adsorption of fungal ice-nucleating proteins on mineral dusts:  
624 A terrestrial reservoir of atmospheric ice-nucleating particles [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16: 7879-7887

625 O'Sullivan D, Adams M, Tarn M, et al. 2018. Contributions of biogenic material to the atmospheric ice-nucleating  
626 particle population in north western europe [J]. *Sci. rep.*, 8: 13821

627 Peckhaus A, Kiselev A, Hiron T, et al. 2016. A comparative study of k-rich and na/ca-rich feldspar ice-nucleating  
628 particles in a nanoliter droplet freezing assay [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16: 11477-11496

629 Petters M D, Wright T P. 2015. Revisiting ice nucleation from precipitation samples [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 42:  
630 8758-8766

631 Phillips V T, Demott P J, Andronache C, et al. 2013. Improvements to an empirical parameterization of  
632 heterogeneous ice nucleation and its comparison with observations [J]. *J. Atmos. Sci.*, 70: 378-409

633 Phillips V T J, Andronache C, Christner B, et al. 2009. Potential impacts from biological aerosols on ensembles  
634 of continental clouds simulated numerically [J]. *Biogeosciences*, 6: 987-1014

635 Pinti V, Marcolli C, Zobrist B, et al. 2012. Ice nucleation efficiency of clay minerals in the immersion mode [J].  
636 *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 5859-5878

637 Prenni A J, Petters M D, Faulhaber A, et al. 2009. Heterogeneous ice nucleation measurements of secondary  
638 organic aerosol generated from ozonolysis of alkenes [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 36

639 Prenni A J, DeMott P J, Sullivan A P, et al. 2012. Biomass burning as a potential source for atmospheric ice nuclei:  
640 Western wildfires and prescribed burns [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 39

641 Price H, Baustian K, McQuaid J, et al. 2018. Atmospheric ice-nucleating particles in the dusty tropical atlantic  
642 [J]. *J. Geophys. Res.*, 123: 2175-2193

643 Pummer B, Bauer H, Bernardi J, et al. 2012. Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation  
644 activity of birch and conifer pollen [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 2541-2550

645 Pummer B G, Budke C, Augustin-Bauditz S, et al. 2015. Ice nucleation by water-soluble macromolecules [J].  
646 *Atmos. Chem. Phys.*, 15: 4077-4091

647 Reicher N, Budke C, Eickhoff L, et al. 2019. Size-dependent ice nucleation by airborne particles during dust  
648 events in the eastern mediterranean [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 19: 11143-11158

649 Reitz P, Spindler C, Mentel T, et al. 2011. Surface modification of mineral dust particles by sulphuric acid  
650 processing: Implications for ice nucleation abilities [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 7839-7858

651 Rogers D C. 1988. Development of a continuous flow thermal gradient diffusion chamber for ice nucleation  
652 studies [J]. *Atmos. Res.*, 22: 149-181

653 Rogers D C, DeMott P J, Kreidenweis S M. 2001. Airborne measurements of tropospheric ice-nucleating aerosol  
654 particles in the arctic spring [J]. *J. Geophys. Res.*, 106: 15053-15063

655 Rzesanke D, Nadolny J, Duft D, et al. 2012. On the role of surface charges for homogeneous freezing of  
656 supercooled water microdroplets [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14: 9359-9363

657 Schill G, Tolbert M. 2013. Heterogeneous ice nucleation on phase-separated organic-sulfate particles: Effect of  
658 liquid vs. Glassy coatings [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 13: 4681-4695

659 Schill G P, De Haan D O, Tolbert M A. 2014. Heterogeneous ice nucleation on simulated secondary organic  
660 aerosol [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 1675-1682

661 Shilling J, Fortin T, Tolbert M. 2006. Depositional ice nucleation on crystalline organic and inorganic solids [J].  
662 J. Geophys. Res., 111

663 Sihvonen S K, Schill G P, Lykтей N A, et al. 2014. Chemical and physical transformations of aluminosilicate clay  
664 minerals due to acid treatment and consequences for heterogeneous ice nucleation [J]. J. Phys. Chem. A.,  
665 118: 8787-8796

666 Spracklen D V, Heald C L. 2014. The contribution of fungal spores and bacteria to regional and global aerosol  
667 number and ice nucleation immersion freezing rates [J]. Atmos. Chem. Phys., 14: 9051-9059

668 Sullivan R, Petters M, DeMott P, et al. 2010. Irreversible loss of ice nucleation active sites in mineral dust particles  
669 caused by sulphuric acid condensation [J]. Atmos. Chem. Phys., 10: 11471-11487

670 Tang M, Cziczo D J, Grassian V H. 2016. Interactions of water with mineral dust aerosol: Water adsorption,  
671 hygroscopicity, cloud condensation, and ice nucleation [J]. Chem. Rev., 116: 4205

672 Tang M, Chen J, Wu Z. 2018. Ice nucleating particles in the troposphere: Progresses, challenges and opportunities  
673 [J]. Atmos. Environ., 192: 206-208

674 Vali G. 1994. Freezing rate due to heterogeneous nucleation [J]. J. Atmos. Sci., 51: 1843-1856

675 Vali G. 2014. Interpretation of freezing nucleation experiments: Singular and stochastic; sites and surfaces [J].  
676 Atmos. Chem. Phys., 14: 5271-5294

677 Vali G, DeMott P, Möhler O, et al. 2015. A proposal for ice nucleation terminology [J]. Atmos. Chem. Phys., 15:  
678 10263-10270

679 Vergara-Temprado J, Murray B J, Wilson T W, et al. 2017. Contribution of feldspar and marine organic aerosols  
680 to global ice nucleating particle concentrations [J]. Atmos Chem Phys, 17: 3637-3658

681 Vergara-Temprado J, Holden M A, Orton T R, et al. 2018. Is black carbon an unimportant ice-nucleating particle  
682 in mixed-phase clouds [J]? J. Geophys. Res., 123(8), 4273-4283

683 Vergara-Temprado, Jesús, Miltenberger A K, et al. 2018. Strong control of Southern Ocean cloud reflectivity by  
684 ice-nucleating particles[J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 201721627

685 Wagner R, Möhler O, Saathoff H, et al. 2012. Ice cloud processing of ultra-viscous/glassy aerosol particles leads  
686 to enhanced ice nucleation ability [J]. Atmos. Chem. Phys., 12: 8589-8610

687 Wagner R, Höhler K, Huang W, et al. 2017. Heterogeneous ice nucleation of  $\alpha$ -pinene SOA particles before and  
688 after ice cloud processing [J]. J. Geophys. Res., 122: 4924-4943

689 Wang B, Lambe A T, Massoli P, et al. 2012. The deposition ice nucleation and immersion freezing potential of  
690 amorphous secondary organic aerosol: Pathways for ice and mixed-phase cloud formation [J]. J. Geophys.  
691 Res., 117

692 Welti A, Lüönd F, Stetzer O, et al. 2009. Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts  
693 [J]. Atmos. Chem. Phys., 9: 6705-6715

694 Welti A, Lüönd F, Kanji Z, et al. 2012. Time dependence of immersion freezing: An experimental study on size  
695 selected kaolinite particles [J]. Atmos. Chem. Phys., 12: 9893-9907

696 Wex H, DeMott P, Tobo Y, et al. 2014. Kaolinite particles as ice nuclei: Learning from the use of different kaolinite



697 samples and different coatings [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 5529-5546

698 Wex H, Augustin-Bauditz S, Boose Y, et al. 2015. Intercomparing different devices for the investigation of ice  
699 nucleating particles using snomax® as test substance [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 15: 1463-1485

700 Wex H, Huang L, Zhang W, et al. 2019. Annual variability of ice-nucleating particle concentrations at different  
701 arctic locations [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 19: 5293-5311

702 Wilson T, Murray B, Wagner R, et al. 2012a. Glassy aerosols with a range of compositions nucleate ice  
703 heterogeneously at cirrus temperatures [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 8611-8632

704 Wilson T W, Murray B J, Wagner R, et al. 2012b. Glassy aerosols with a range of compositions nucleate ice  
705 heterogeneously at cirrus temperatures [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 8611-8632

706 Wilson T W, Ladino L A, Alpert P A, et al. 2015. A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles  
707 [J]. *Nature*, 525: 234

708 Wu Z, Chen J, Wang Y, et al. 2018. Interactions between water vapor and atmospheric aerosols have key roles in  
709 air quality and climate change [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 5: 452-454

710 Xu C, Wei M, Chen J, et al. 2017. Investigation of diverse bacteria in cloud water at mt. Tai, china [J]. *Sci. Total.*  
711 *Environ.*, 580: 258-265

712 Yankofsky S A, Levin Z, Bertold T, Sandlerman N. 1981. Some basic characteristics of bacterial freezing nuclei  
713 [J]. *J. Appl. Meteorol.*, 20: 1013-1019

714 Zhao B, Wang Y, Gu Y, et al. 2019. Ice nucleation by aerosols from anthropogenic pollution[J]. *Nat. Geosci.*,  
715 12:1.

716 Zobrist B, Marcolli C, Koop T, et al. 2006. Oxalic acid as a heterogeneous ice nucleus in the upper troposphere  
717 and its indirect aerosol effect [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 3115-3129

718 Zolles T, Burkart J, Häusler T, et al. 2015. Identification of ice nucleation active sites on feldspar dust particles  
719 [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 119: 2692-2700

720 陈金荣. 1994. 大气冰核浓度的测量及特征 [J]. *气象科学*, 155-160.

721 Chen Jingrong. 1994. The observation results and its features of the concentration of atmospheric ice nucleus [J].  
722 *Scientia Meteorologica Sinica (in Chinese)*, 155-160

723 高任杰, 银燕, 蒋惠, 等. 2017. 亚青会期间南京地区大气冰核的观测分析 [J]. *气象科学*, 141-150.

724 Gao Renjie, Yin Yan, Jiang Hui, et al. Measurement analysis of atmospheric ice nuclei in Nanjing during the Asian  
725 Youth Games. *Journal of Meteorological Sciences (in Chinese)*, 2017, 37(2): 141-150

726 葛正谟, 周春科. 1986. 兰州市大气冰核的观测 [J]. *高原气象*, 5: 167-171.

727 Ge Zhengmo, Zhou Chunke. 1986. The observation of atmospheric ice nuclei in Lanzhou [J]. *Plateau*  
728 *Meteorology (in Chinese)*, 5: 167-171

729 李丽光, 周德平. 2011. 大气冰核研究进展 [J]. *高原气象*, 30(6): 1716-1721.

730 Li Liguang, Zhou Deping. 2011. Advances in atmospheric ice nuclei [J]. *Plateau Meteorology (in Chinese)*, 30(6):  
731 1716-1721

732 李娟, 黄庚. 2001. 黄河上游地区大气冰核浓度的观测研究 [J]. 气象, 8-12.

733 Li Juan, Huang Geng. 2001. Analysis of observational results of content of ice nuclei in the atmosphere in the  
734 upper reaches of Huanghe River. Meteorological Monthly (in Chinese), 8-12

735 李淑日, 黄庚, 胡志晋. 2003. 黄河上游河南县地面大气冰核观测分析 [J]. 应用气象学报, 14: 41-48.

736 Li Shuri, Huang Geng, Hu Zhijin. 2003. Analysis of ice nuclei in atmopshere in Henan county in upper reaches  
737 of Huanghe river [J]. Jornal of applied meteorological science (in Chinses), 14: 41-48

738 李艳伟, 杜秉玉. 2003. 新疆天山山区大气冰核浓度的测量及分析 [J]. 南京气象学院学报, 26: 364-370.

739 Li Yanwei, Du Bingyu. 2003. Measurement and anlysis of concentration of atmopsheric ice nuclei in Tianshan  
740 Mountain area [J]. Journal of Nanjing Institute of Meteorology (in Chinese), 26: 364-370

741 牛生杰, 安夏兰, 陈跃, 等. 2000. 贺兰山地区大气冰核浓度的测量及初步分析 [J]. 南京气象学院学报,  
742 23: 294-298.

743 Niu Shengjie, An Xialan, Chen Yao, et al. 2000. Measurements and analysis of concentrations of atmospheric ice  
744 nuclei in Helanshan Area [J]. Journal of Nanjing Institute of Meteorology (in Chinese), 23: 294-298

745 石爱丽, 郑国光, 游来光. 2006. 2003 年秋季青海省河南县地面大气冰核观测分析 [J]. 应用气象学报, 17:  
746 245-249.

747 Shi Aili, Zheng Guoguang, You Laiguang. 2006. Observation and analysis on ice nuclus of Henan county of  
748 Qinghai Province in Autumn 2003 [J]. Journal of applied meteorological science (in Chinses), 17:245-249

749 苏航, 陈力强, 陆忠艳, 等. 2014. 新型扩散云室搭建及其黄山地区大气冰核观测研究 [J]. 大气科学,  
750 38(2).

751 Su Hang, Yin Yan, Lu chunsong, et al. 2014. Development of new diffusion cloud chamber type and its obervation  
752 study of ice nuclei in the Huangshan Area [J]. Chinses Journal of Atmospheric Science (in Chinses), 38(2)

753 吴明林, 刘峻, 黄文娟, 等. 1986. 福建石塔山大气冰核的观测和分析 [J]. 热带气象学报: 71-78.

754 Wu Mingling, Liu Jun, Huang Wenjuan, et al. 1986. The measurement and analysis of atmospheric ice nucleus  
755 concentration on Fujian Shita mountain [J]. Journal of tropical meteorology (in Chinses), 71-78

756 杨磊, 银燕, 杨绍忠, 等. 2013a. 南京地区冬季大气冰核特征及其与气溶胶关系的研究 [J]. 大气科学, 37:  
757 983-993.

758 Yang Lei, Yin Yan, Yang Shaozhong, et al. 2013.Characteristics of atmospheric ice nuclei and its relationship to  
759 aerosols in winter in Nanjing [J]. Chinses Jouanal of Atmospheric Science (in Chinses), 37(5): 983-993

760 杨磊, 银燕, 杨绍忠, 等. 2013b. 南京地区大气冰核浓度的测量及分析 [J]. 大气科学, 37: 579-594.

761 Yang Lei, Yin Yan, Yang Shaozhong, et al. 2013. Measurement and analysis of atmospheric ice nuclei in Nanjing  
762 [J]. Chinses Jouanal of Atmospheric Science (in Chinses), 37: 579-594

763 游来光, 杨绍忠, 王祥国, 等. 2002. 1995 和 1996 年春季北京地区大气冰核浓度的观测与研究 [J]. 气象学  
764 报: 103-111.

765 You Laiguang, Yang Shaozhong, Wang Xiangguo, et al. 2002. Study of ice nuclei concentration at Beijing in  
766 Spring of 1995 and 1996. Acta Meteorologica Sinca (in Chinses), 103-111

- 767 游来光, 石安英. 1964. 北京地区 1963 年春季冰核浓度变化特点的观测分析 [J]. 气象学报, 34: 548-554.
- 768 You Laiguang, Shi Anying. 1962. The measurement and analysis of ice nucleus concentration at Peking during  
769 the period from March 18<sup>th</sup> to April 30<sup>th</sup> in 1963 [J]. Acta Meteorologica Sinica (in Chinese), 34: 548-554
- 770 游来光. 1976. 大气中的冰核. 气象, 2: 29-32.
- 771 You Laiguang. 1976. Atmospheric ice nuclei [J]. Meteorological Monthly (in Chinese), 2: 29-32
- 772 周德平, 洪也, 王扬锋, 等. 2016. 沙尘天气过程对沈阳大气冰核浓度与尺度分布的影响 [J]. 中国沙漠,  
773 36: 1672-1678.
- 774 Zhou Deping, Hong Ye, Wang Yangfeng, et al. 2016. Observation on distributions of atmospheric ice nuclei  
775 concentration and size under the influence of dust weather [J]. Journal of desert research (in Chinese), 36:  
776 1672-1678
- 777 周德平, 苏航, 耿树江, 等. 2018. 辽沈地区不同高度大气冰核数浓度的飞机观测 [J]. 气象与环境学报,  
778 16.
- 779 Zhou Deping, Su Hang, Geng Shujiang, et al. 2018. Aircraft observation of atmospheric ice nuclei concentration  
780 in Liaoning and Shenyang regions [J]. Journal of Meteorology and Environment (in Chinese), 2018, 34(6):  
781 133-139
- 782