

气溶胶核化清除的化学效应

I: 云滴化学非均匀性的研究

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

本文将水汽在云滴上凝结增长的物理过程与气溶胶、气体的化学过程相结合, 对气溶胶核化清除的化学效应进行了研究。计算结果表明: 气溶胶的核化清除造成了云滴化学成分随云滴大小分布的非均匀性, 这种非均匀性又对云滴内发生的气体吸收、液相氧化产生影响。本文还比较了不同污染状况下, 不同大小的云滴内气溶胶核化清除与液相氧化对云滴化学的相对贡献的差异。因此, 这种云滴化学的非均匀性(云微化学)的研究对于云化学的野外观测及数值模拟都是重要的。

关键词: 气溶胶; 核化清除; 云微化学。

一、引 言

目前已广泛认为云在对流层痕量气体的化学循环中起重要作用^[1]。在过去的几年里, 有许多云化学的数值模拟工作^[2-4]。由于云中化学过程的复杂性, 云化学模式不可能对云化学和云物理的各个方面进行详细描述, 为了简化计算, 一般云化学模式都采用总体模式, 即认为液滴的大小是均匀一致的, 并且不考虑不同大小液滴中化学过程的差异。对于云滴, 总体模式则认为云滴半径可以给定如为 $10\mu\text{m}$, 云滴化学主要由其中化学过程决定, 而不决定于云滴的物理变化过程(如: 云滴凝结增长)。

Howell^[5]指出: 云滴的水汽扩散增长过程使云滴谱随时间变窄, 这是由于小的核化液滴的半径增长速率大于大液滴的结果。随着水汽在云凝结核(CCN)上凝结形成液滴并不断增长, CCN核中可溶性成分溶解于其中从而决定了云滴的初始化学成分。由于不同大小云滴的凝结增长速率不同, 小云滴中化学物质的冲稀速率大于大云滴的值, 从而造成了各种大小云滴中溶质浓度的差别。

在云外的大多数对流层环境下, 气溶胶粒子的化学成分随其尺度有系统的变化^[6],

直径大于 $1\mu\text{m}$ 的巨核主要是由机械破碎产生, 如泥土和海盐, 而小粒子主要通过气粒转化产生, 在海洋环境下, 主要由 H_2SO_4 和 NH_3 的化合物组成。从而在所能核化成云滴的气溶胶中, 大、小粒子所含的水可溶性成分差别很大。因此, 各种大小云滴不仅存在着污染物浓度的不同, 而且还含有不同的化学成分。

近年来, 云滴化学过程的非均匀性对于云化学数值模拟及实际观测的重要性已引起人们的重视^[7-10], 我们需要回答以下问题: (1) 云滴中溶质浓度及化学成分是如何随其尺度变化的, 变化范围有多大? (2) 这种非均匀性对于云滴内发生的化学过程(如: 液相 S(IV) 氧化)有何影响? (3) 初始气溶胶谱分布及化学组成、气块上升的动力因子等对云滴化学非均匀性的影响。通过了解这种云滴化学与其尺度的关系, 以对该过程进行参数化, 并包含于云化学模式中。

本系列工作将气溶胶核化的物理过程与气溶胶、气体在云滴中的化学过程相结合, 建立了一气溶胶核化清除的物理、化学模式, 运用该模式对上述问题进行了研究。本文将介绍该模式的构造, 并给出了初步的计算结果。

二、模 式

1. 微物理模式

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)。此种夹卷模式包括: 液滴半径 r 的增长方程、气块的冷却速率方程、水汽混合比 q_v 与过饱和度 S 方程、气块气压变化方程以及液态混合比 q_l 的方程。这些方程及有关的符号说明详见文献[11]。值得一提的是气块中液态混合比 q_l 的变化方程:

$$\frac{dq_l}{dt} = \frac{4\pi\rho_l}{3\rho_a} \int_0^\infty \left[3r^2 n(r) \frac{dr}{dt} + r^3 \frac{dn}{dt} \right] dr, \quad (1)$$

式中第一项表示水汽在液滴上凝结导致液态水的增加, 第二项反映气块与其环境的交换作用。

如果在夹卷模式中不考虑气溶胶粒子的夹卷, 则有

$$\frac{dn}{dt} = -\mu_j n V. \quad (2)$$

将(2)代入(1)有

$$\frac{dq_l}{dt} = \frac{4\pi\rho_l}{3\rho_a} \int_0^\infty \left[3r^2 n(r) \frac{dr}{dt} - \mu_j V n(r) r^3 \right] dr. \quad (3)$$

当考虑气溶胶粒子的夹卷时, (3)式变为:

$$\frac{dq_l}{dt} = \frac{4\pi\rho_l}{3\rho_a} \int_0^\infty \left\{ \left[3r^2 n(r) \frac{dr}{dt} - \mu_j V n(r) r^3 \right] dr + \mu_j V n'(r) r'^3 dr' \right\}. \quad (4)$$

(4)式右边第三项表示环境大气中半径 r' 、浓度 n' 的气溶胶夹卷进入气块后凝结增长对液态水的贡献。

当考虑气溶胶粒子的夹卷时, 由于在气块上升过程中不断有新的一组气溶胶粒子进入气块, 并进行凝结增长过程, 相同大小的气溶胶上形成的云滴由于气溶胶进入气块的时间不同而具有不同的半径, 从而使问题复杂化。为了减少计算量, 可采用 Warner^[12]的方法, 即认为气溶胶粒子并非在计算的每一时步, 而只是在较长的时间间隔内夹卷进入气块, 从而减少了进入气块的气溶胶组数, 减少模式计算量。

2. 化学模式

水汽在云凝结核上凝结产生云滴的过程中, 一方面, 云凝结核中的可溶成分可通过溶解进入云滴; 另一方面, 气块内含有多种污染气体, 这些污染气体通过溶解进入液滴, 并在云滴内电离及发生液相氧化反应。本文考虑相对简单的化学系统, 认为气相中含有 SO₂、H₂O₂、O₃、CO₂ 污染气体, 它们的溶解和电离平衡常数列于表 1。

表 1 液相化学平衡及其常数*

化 学 平 衡	常数 [(mol/L) ⁿ · (101325 Pa) ⁻¹ 或 (mol/L) ⁿ]
SO ₂ +H ₂ O⇌SO ₂ (aq)	$K_{HS} = 1.76\exp\left[3120\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
SO ₂ (aq) ⇌H ⁺ +HSO ₃ ⁻	$K_{1S} = 1.66 \times 10^{-2}\exp\left[1964\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
HSO ₃ ⁻ ⇌H ⁺ +SO ₃ ²⁻	$K_{2S} = 7.59 \times 10^{-8}\exp\left[1432\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
H ₂ O ₂ +H ₂ O⇌H ₂ O ₂ (aq)	$K_{HH} = 2.07 \times 10^5\exp\left[6600\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
O ₃ +H ₂ O⇌O ₃ (aq)	$K_{HO} = 1.54 \times 10^{-2}\exp\left[2560\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
CO ₂ +H ₂ O⇌H ₂ CO ₃ (aq)	$K_{HC} = 4.11 \times 10^{-2}\exp\left[2423\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
H ₂ CO ₃ (aq) ⇌H ⁺ +HCO ₃ ⁻	$K_{1C} = 5.86 \times 10^{-7}\exp\left[-913\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
HCO ₃ ⁻ ⇌H ⁺ +CO ₃ ²⁻	$K_{2C} = 3.61 \times 10^{-11}\exp\left[-1760\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
H ₂ O⇌H ⁺ +OH ⁻	$K_W = 4.52 \times 10^{-15}\exp\left[-6706\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$
HSO ₄ ⁻ ⇌H ⁺ +SO ₄ ²⁻	$K_{S6} = 1.40 \times 10^{-2}\exp\left[2714\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$

* 引自文献[13], 表中 T₀ = 288.15 K。

采用 Martin^[14]的 H₂O₂ 液相氧化 S(IV)的速率表达式:

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{8 \times 10^4 \exp\left[-3650\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] [H_2O_2][SO_2 \cdot H_2O]}{0.1 + [H^+]}, \tag{5}$$

式中 $T_0 = 298 \text{ K}$ 。采用 Maahs^[15]的 O_3 液相氧化 S(IV) 的速率表达式:

$$\frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = \left[4.39 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{4131}{T}\right) + \frac{2560 \exp\left(-\frac{966}{T}\right)}{[\text{H}^+]} \right] [\text{O}_3][\text{S(IV)}]. \quad (6)$$

本文微物理模式计算所得云滴的最大半径在几十微米范围内, 故可以假设污染气体对云滴是满足 Henry 定律平衡的。云滴在凝结增长过程中, 其中化学成分浓度满足电中性平衡条件, 以硫酸铵气溶胶上形成的云滴为例, 则有

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}], \quad (7)$$

式中 $[\text{NH}_4^+]$ 来自气溶胶可溶性成分溶解的贡献, $[\text{HSO}_4^-]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 除这部分贡献外, 还来自液相 S(IV) 氧化。(7) 中一些项可表示为气相污染物浓度、 $[\text{H}^+]$ 以及气体溶解、电离平衡常数的函数, 如:

$$\begin{cases} [\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{HC}} \cdot K_{1\text{C}} \cdot K_{2\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2} / ([\text{H}^+]^2 \cdot \gamma_1^2 \cdot \gamma_2), \\ [\text{HCO}_3^-] = K_{\text{HC}} \cdot K_{1\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2} / ([\text{H}^+] \cdot \gamma_1^2), \\ [\text{SO}_3^{2-}] = K_{\text{HS}} \cdot K_{1\text{S}} \cdot K_{2\text{S}} \cdot P_{\text{SO}_2} / ([\text{H}^+]^2 \cdot \gamma_1^2 \cdot \gamma_2), \\ [\text{HSO}_3^-] = K_{\text{HS}} \cdot K_{1\text{S}} \cdot P_{\text{SO}_2} / ([\text{H}^+] \cdot \gamma_1^2), \\ [\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{S6}} \cdot [\text{S(VI)}] / ([\text{H}^+] \cdot \gamma_2 + K_{\text{S6}}), \\ [\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] \cdot \gamma_2 \cdot [\text{S(VI)}] / ([\text{H}^+] \cdot \gamma_2 + K_{\text{S6}}), \\ [\text{OH}^-] = K_{\text{W}} / ([\text{H}^+] \cdot \gamma_1^2). \end{cases} \quad (8)$$

(8) 式中 P_i 表示污染气体 i 的气相分压, $[\text{S(VI)}]$ 表示液相六价硫浓度。 γ_1, γ_2 分别表示了一价、二价离子的活度系数。模式考虑了活度系数对液相污染物浓度的影响, 这是为了修正云滴凝结增长的初始阶段、未活化核以及最慢冲稀的大滴中浓溶液较高的离子强度所产生的误差。一、二价离子的活度系数的计算采用 Davies 方程:

$$\lg \gamma_i = -0.488 Z_i^2 [\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0.2I], \quad (9)$$

式中 Z_i 为离子 i 的化合价, I 为溶液的离子强度, 即

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2, \quad (10)$$

(10) 式中 C_i 为离子 i 的液相浓度。

气块中污染气体的气相浓度由于气体在云滴中的溶解而不断减少。为了计算气相浓度的变化, 必须考虑污染气体向各个液滴的溶解量的总和、液相氧化反应的总消耗及夹卷对污染气体的贡献。

对于 CO_2 气体, 当不考虑夹卷时有

$$\frac{P_{\text{CO}_2}^0}{RT} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} + \frac{1}{10^6} \sum_r ([\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_r + [\text{HCO}_3^-]_r + [\text{CO}_3^{2-}]_r) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l \cdot n(r) \Delta r, \quad (11)$$

式中 $P_{\text{CO}_2}^0$ 为初始气相 CO_2 分压, R 是理想气体常数, T 是温度, $n(r) \Delta r$ 表示半径为 r 的云滴的数浓度, 单位是 m^{-3} 。

根据总体模式, 即认为各种大小液滴中污染物浓度相同, 则(11)式变为

$$\frac{P_{\text{CO}_2}^0}{RT} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT} + \frac{L}{10^6} ([\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]), \quad (12)$$

(12)式就是常用的绝热空气块中污染气体浓度的变化方程^[13], $L = \sum_r \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l n(r) \Delta r$ 为云水量。

考虑夹卷作用对气块中污染气体浓度的影响, 则

$$\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = -\mu_J (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^0) V, \quad (13)$$

即在 Δt 时间内夹卷进入气块的量为 $-\mu_J (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^0) V \cdot \Delta t$, 因此, (11) 式右边还须包括在气块上升过程中的夹卷总量 $\sum_{\Delta t} -\mu_J (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^0) V \cdot \Delta t$, 再将(8)式代入(11)式化简后得:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^0 - \sum_{\Delta t} \mu_J (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^0) V \cdot \Delta t}{1 + \frac{RT}{10^6} \sum_r K'_{\text{HC}} \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r}, \quad (14)$$

对于其他污染气体气相浓度的变化, 则有

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{P_{\text{SO}_2}^0 - \frac{RT}{10^6} \sum_r A \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r - \sum_{\Delta t} \mu_J (P_{\text{SO}_2} - P_{\text{SO}_2}^0) V \Delta t}{1 + \frac{RT}{10^6} \sum_r K'_{\text{HS}} \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r}, \quad (15)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{10^6} \sum_r B \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r - \sum_{\Delta t} \mu_J (P_{\text{H}_2\text{O}_2} - P_{\text{H}_2\text{O}_2}^0) V \Delta t}{1 + \frac{RT}{10^6} \sum_r K_{\text{HH}} \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r}, \quad (16)$$

$$P_{\text{O}_3} = \frac{P_{\text{O}_3}^0 - \frac{RT}{10^6} \sum_r C \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r - \sum_{\Delta t} \mu_J (P_{\text{O}_3} - P_{\text{O}_3}^0) V \Delta t}{1 + \frac{RT}{10^6} \sum_r K_{\text{HO}} \cdot \frac{4}{3} \pi \rho_l r^3 n(r) \Delta r}, \quad (17)$$

式中

$$A = \left[\sum_{\Delta t} \left(\frac{d[S(VI)]}{dt} \right)_{SO_2} \cdot \Delta t \right]_r, \quad B = \left[\sum_{\Delta t} \left(\frac{d[S(VI)]}{dt} \right)_{H_2O_2} \cdot \Delta t \right]_r, \\ C = \left[\sum_{\Delta t} \left(\frac{d[S(VI)]}{dt} \right)_{O_3} \cdot \Delta t \right]_r,$$

(15)、(16)和(17)中分子的第二项代表了液相 S(IV)与 H_2O_2 、 O_3 的液相氧化反应的消耗总量。 A 、 B 和 C 分别表示在气块上升过程中，某一云滴中液相氧化消耗的 SO_2 、 H_2O_2 和 O_3 总量，并且有

$$\left(\frac{d[S(VI)]}{dt} \right)_{SO_2} = \left(\frac{d[S(VI)]}{dt} \right)_{H_2O_2} + \left(\frac{d[S(VI)]}{dt} \right)_{O_3} \quad (18)$$

(14)和(15)中 K'_{HS} 、 K'_{HC} 分别为 SO_2 、 CO_2 的有效 Henry 定律常数，

$$K'_{HS} = K_{HS} \cdot \left(1 + \frac{K_{1S}}{[H^+] \cdot \gamma_1^2} + \frac{K_{1S} \cdot K_{2S}}{[H^+]^2 \cdot \gamma_1^2 \cdot \gamma_2} \right), \quad (19)$$

$$K'_{HC} = K_{HC} \cdot \left(1 + \frac{K_{1C}}{[H^+] \cdot \gamma_1^2} + \frac{K_{1C} \cdot K_{2C}}{[H^+]^2 \cdot \gamma_1^2 \cdot \gamma_2} \right). \quad (20)$$

3. 初始条件与计算过程

物理条件 假设气溶胶满足对数正态分布，谱分布参数列于表 2。气溶胶化学成分是 NH_4HSO_4 ，即气溶胶属于内部混合气溶胶。考虑气块从云底附近上升 250 m 这之间的云滴物理、化学变化。如不特别说明，本文计算中气溶胶谱分布采用背景大陆性气溶胶分布。气块上升速度取 0.5 m s^{-1} 。

表 2 气溶胶谱分布参数*

	核模态			积聚模态		
	D_i (μm)	σ_i	V_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	D_i (μm)	σ_i	V_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
背景大陆性气溶胶	0.03	1.6	0.006	0.35	2.1	1.5
S1	0.03	1.6	0.006	0.35	1.6	1.5
S2	0.03	1.6	0.006	0.35	2.6	1.5
S3	0.03	1.6	0.006	0.25	2.1	1.5
S4	0.03	1.6	0.006	0.45	2.1	1.5
城市平均气溶胶	0.038	1.8	0.63	0.32	2.16	38.4

D_i : 气溶胶谱分布几何平均直径; σ_i : 标准方差; V_i : 气溶胶质量浓度。

* 引自文献[16]。

化学条件 初始污染气体浓度 $P_{CO_2}^0 = 345 \text{ ppm}$ ， $P_{O_3}^0 = 50 \text{ ppb}$ ，对于 SO_2 、 H_2O_2 分成三种污染状况： $P_{SO_2}^0 = 0.2 \text{ ppb}$ ， $P_{H_2O_2}^0 = 0.1 \text{ ppb}$ (个例 I)； $P_{SO_2}^0 = 2 \text{ ppb}$ ， $P_{H_2O_2}^0 = 0.5 \text{ ppb}$ (个例 II)； $P_{SO_2}^0 = 10 \text{ ppb}$ ， $P_{H_2O_2}^0 = 1 \text{ ppb}$ (个例 III)。

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处于其平衡半径。空间步长为 0.2m ，假设在 5m 的空间间隔内有新的一组气溶胶夹卷进入气块，考虑到空气块上升 250m 距离，故除了气块在云底附近的那组气溶胶外，此

时气块内共有 50 组气溶胶, 每组气溶胶又分成 20 档, 所以共有 1000 档气溶胶粒子夹卷进入气块。认为夹卷进入气块的气溶胶谱分布同云底的初始那组气溶胶谱分布。而数浓度 $n'(r') = n(r)\mu_j V \Delta t$, 这些气溶胶都处于其平衡半径。若取 $\mu_j = 0.002 \text{ m}^{-1}$ 、如在 $V \cdot \Delta t = 5 \text{ m}$ 的空间间隔内有一组气溶胶夹卷进入气块, 共有 50 组气溶胶进入, 则 $n' = n / 100$; 如取 $V \cdot \Delta t = 10 \text{ m}$, 则此时只有 25 组气溶胶夹卷进入气块, 而 $n' = n / 50$, 但总的夹卷进入气块的气溶胶浓度不变。

三、计算初步结果与讨论

1. 云凝结核(CCN)的核化造成的云滴化学的非均匀性

模式首先计算了一组气溶胶核化及云滴凝结增长的物理、化学参数的变化(气块从云底附近开始上升), 这里暂不考虑夹卷作用(其作用将在续文中详细讨论)。计算表明: 过饱和度 S 在气块上升 30m 附近出现一极大值 0.59%, 它决定了所能核化的最小气溶胶半径。液态水量在 S_{\max} 高度以上几乎是线性增加, 在气块上升 250 m 处达到 $0.42 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 它反映了云水中污染物冲稀的程度。图 1 给出了各个液滴半径的高度变化。由图可以看出: 在所有 20 档气溶胶中, 有 7 档较小半径的气溶胶在现有的 S_{\max} 下未能活化, 其半径只是在 S_{\max} 高度处略有增加, 而后又蒸发减少, 这些气溶胶滴可称为 CIA (cloud interstitial aerosol)^[17]。对于核化的气溶胶上形成的云滴, 其半径随着上升高度逐渐趋于一致, 这是由于云滴半径的增长速率与半径成反比的结果。这种宽的初始气溶胶谱(半径相差 1—2 个量级)及形成的窄的云滴谱造成了不同大小云滴中污染物浓度强的梯度变化, 从而对云滴化学产生影响。图 2 表示液态水在各个大小云滴中的分布情况(四个气块上升高度)。由图可知: 随着气块的上升, 液态水量增加并逐渐集中在所能活化形成的最小几档云滴中, 它们对液态水的较大贡献来自它们较高的数浓度, 因而在这些小云滴中发生的化学变化对总体云水化学的影响更大, 应引起特别的重视。

图 3 表示气块上升几个高度上, 云凝结核中可溶性成分的溶解造成的云滴 $S(\text{VI})$ 浓度的谱变化。气块上升 25m 时 $S(\text{VI})$ 浓度的极小值是由于最小活化的气溶胶滴尚未得

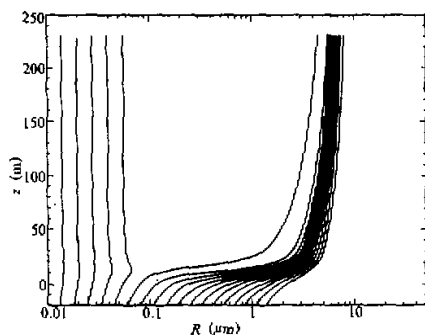


图 1 液滴半径的高度变化

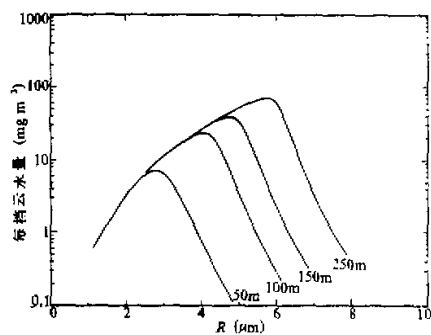


图 2 气块上升四个高度上液态水的谱分布

到足够冲稀, 故其 $S(VI)$ 浓度较高。随着这些气溶胶滴的很快冲稀及 $S(VI)$ 浓度的很快减少, 从而造成了云滴中 $S(VI)$ 浓度强烈的半径变化, 并且随着气块的不断上升, 云滴的不断冲稀逐渐加强了这种差别的程度, 在气块上升 250m 时, 小云滴中 $S(VI)$ 浓度可低于大云滴 $S(VI)$ 浓度达三个量级。

$S(VI)$ 是液相非常重要的化学成分, 它的浓度对云滴酸度起重要作用, 这种云滴污染物浓度及酸度的非均匀性, 对于云滴中发生的化学过程如液相 $S(IV)$ 氧化起重要影响。

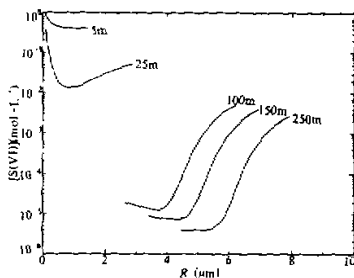


图 3 气块上升几个高度上
云滴 $S(VI)$ 浓度的谱变化
 $S(VI)$ 来自云凝结核中可溶性成分的溶解

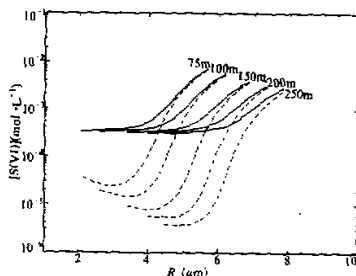


图 4 气块上升几个高度上
云滴 $S(VI)$ 浓度谱分布
实线表示有液相氧化,
虚线表示完全来自核化气溶胶的贡献

2. 不同污染状况下, 液相 $S(IV)$ 氧化对云滴化学非均匀性的影响

云滴在凝结增长过程中, 气块内存在多种污染气体, 它们在云滴内溶解、电离并发生相互间液相氧化反应, 从而可对云滴化学的非均匀性产生影响。图 4 给出个例 III 污染状况下, 气块上升几个高度上, 各个大小云滴中 $S(VI)$ 浓度的谱分布。实线表示存在液相 $S(IV)$ 氧化, 虚线则表示 $S(VI)$ 完全来自核化气溶胶的贡献。由图可以看出: 液相氧化 $S(IV)$ 使小云滴中 $S(VI)$ 浓度剧烈增加, 而大云滴中 $S(VI)$ 浓度增加的比例就很小, 从而使 $S(VI)$ 浓度随云滴大小的差别减小, 在气块上升 250m 时仅差一个量级。因此, 液相氧化对 $S(VI)$ 浓度谱的变化起“填充”作用。由图还可以看出: 当考虑液相 $S(IV)$ 氧化时, 小云滴中 $S(VI)$ 浓度在经过最初的很快冲稀后, 在气块上升 50 m 左右就不再变化, 这是由于小云滴中液相氧化生成较多的 $S(VI)$ 与云滴的冲稀作用相平衡的结果, 而液相氧化对大云滴中 $S(VI)$ 浓度影响不大, 从而不同于无液相氧化情形, 此时不同大小云滴 $S(VI)$ 浓度随着气块上升而不断均匀化。

模式计算还表明: 随着气块的上升, 气块内 H_2O_2 的气相浓度很快减少, 这是因为 H_2O_2 很高的溶解度及液相氧化消耗造成的。气块内的 SO_2 也由于溶解于云滴中并发生液相氧化而不断减少。而 O_3 气相浓度并无明显变化, 这是因为 O_3 溶解度较低, 且初始气相浓度较高(50ppbv)的缘故。

图 5 表示不同污染状况下(个例 II, III), 二档气溶胶(第 8、20 档)上形成的云滴 H^+

浓度随气块上升高度的变化, 虚线表示总体液态水中 H^+ 平均浓度的变化。第 8、20 档分别对应所能核化的最小及最大的气溶胶, 其他气溶胶上形成的云滴 H^+ 浓度介于这两者之间。由图可以看出: (1) 随着污染状况的加重, H^+ 浓度随云滴大小的差别变得不明显; (2) 总体液态水平均的 H^+ 浓度随着污染状况的加重而增加, 并总是偏向于小云滴一侧, 这是因为小云滴对总体液态水贡献较大的缘故。

本文考虑了二种液相氧化 S(IV) 最重要的机制: H_2O_2 与 O_3 氧化。由于污染物浓度及酸度随云滴大小的差异, 从而造成了液相 S(IV) 氧化速率及 S(VI) 生成量的差别。图 6 表示气块上升 250m 时, 三种污染状况下, H_2O_2 与 O_3 液相氧化生成的 S(VI) 量之比随云滴大小的变化。对于个例 I 情形, 小云滴中 H_2O_2 与 O_3 氧化生成的 S(VI) 量大致相等, 这是因为此时小云滴较高的 pH 值使 O_3 氧化速率增大的结果。随着云滴半径的增加, pH 值减少(见图 5), 使 O_3 氧化速率急剧降低, H_2O_2 与 O_3 生成 S(VI) 量之比增加到三个量级。随着污染状况的加重, pH 值的降低限制了 O_3 氧化, 从而 H_2O_2 与 O_3 生成 S(VI) 量之比增加, 小云滴的增加更为明显, 从而生成量之比随云滴大小的差异减小。

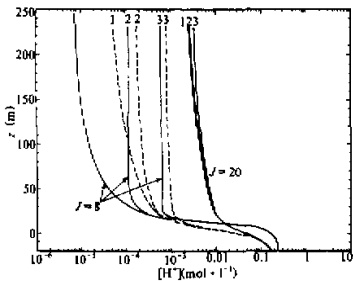


图 5 不同污染状况下, 二档气溶胶(8、20 档)上形成的云滴 H^+ 浓度的高度变化
虚线表示总体液态水平均 H^+ 浓度,
曲线 1: 无液相氧化, 曲线 2: 个例 II,
曲线 3: 个例 III

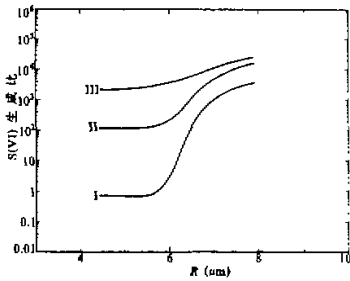


图 6 不同污染状况下, H_2O_2 与 O_3 液相氧化生成 S(VI) 量之比随云滴半径的变化
气块上升 250m 时

表 3 给出了气块上升 250m 时, 核化气溶胶与 H_2O_2 、 O_3 液相氧化对不同大小云滴(第 8、20 档)及总体液态水平均 S(VI) 贡献的相对重要性。由表可以看出: 在个例 I 情

表 3 H_2O_2 、 O_3 液相氧化生成 S(VI) 与气溶胶核化产生 S(VI) 的相对重要性

	$S_{6H_2O_2} / S_{6PA}$			S_{6O_3} / S_{6PA}		
	$J=8$	$J=20$	总体液态水	$J=8$	$J=20$	总体液态水
个例 I	0.408	6.22×10^{-4}	0.034	0.562	1.48×10^{-7}	0.0215
个例 II	13.88	2.21×10^{-2}	1.205	0.118	1.30×10^{-6}	6.08×10^{-1}
个例 III	77.1	0.136	7.29	0.037	5.42×10^{-6}	2.11×10^{-1}

注: $S_{6H_2O_2} / S_{6PA}$ 、 S_{6O_3} / S_{6PA} 分别表示 H_2O_2 、 O_3 液相氧化生成 S(VI) 与气溶胶核化产生 S(VI) 之比。

形下,小云滴中 H_2O_2 、 O_3 生成 S(VI) 量与核化气溶胶的贡献差不多,但对于大云滴,液相氧化的贡献可略, S(VI) 主要来自核化气溶胶,总体液态水中 H_2O_2 、 O_3 液相氧化相对于核化气溶胶的贡献都不到 5%。随着污染状况的加重, H_2O_2 氧化的贡献变得很重要,小云滴中 S(VI) 主要来自 H_2O_2 氧化,对于大云滴也是一部分来源,总体液态水中 H_2O_2 氧化已超过核化气溶胶的贡献。 O_3 氧化随着污染状况的加重,对各个大小云滴及总体液态水 S(VI) 的贡献都不明显。

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。云滴内液相氧化对这种谱的变化起“填充”作用,因而在污染比较严重的地区,总体模式造成的误差不大。但在比较干净地区,总体模式的误差是很明显的,如 Hegg 等^[9]比较了气溶胶核化阶段,显式(粒子尺度分档)和总体模式两种方法,发现目前采用的总体方法计算的硫酸盐生成量比显式处理低 3—30 倍。本文的结果表明:在干净地区,小云滴具有较高的 pH 值,其 O_3 氧化速率也就很大,且小云滴对总体液态水贡献较大,因此,此时小云滴中 O_3 液相氧化生成硫酸盐是很重要的。总体模式把云水作为一个整体来处理,无法考虑小云滴 O_3 氧化的重要性,因而可造成计算的硫酸盐生成量较显式处理低得多。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

1) 当不考虑液相 S(IV) 氧化时,水汽在不同大小云滴中凝结速率的不同可造成大云滴中 S(VI) 浓度比小云滴高达三个量级(此时云滴半径的增加不到 1 倍)。云滴内发生的液相 S(IV) 氧化对这种污染物浓度的差别起“填充”作用。在较严重的污染状况下(个例 III),不同大小云滴中 S(VI) 浓度仅只差一个量级。

2) 由于污染物浓度及酸度随云滴大小的差异,从而造成了液相 S(IV) 氧化速率及 S(VI) 生成量随云滴大小的差异,并随污染状况的不同而变化。气溶胶核化、液相 H_2O_2 、 O_3 氧化对不同大小云滴中 S(VI) 的贡献,在不同污染状况下可相差很大。

3) 在干净地区,小云滴中 O_3 液相氧化生成硫酸盐是很重要的,总体模式把云水作为一个整体来处理,可造成计算的硫酸盐生成量较显式处理低得多。在污染较严重地区,总体模式造成的误差则不大。

利用本文已建立的模式,将进一步研究气块上升的动力学参数(上升速度、夹卷)、气溶胶谱分布及化学组成对云滴化学非均匀性的影响。

参 考 文 献

- [1] NRC, 1984, Global tropospheric chemistry, in: *A Plan for Action*, National Academy Press, Washington, D. C.
- [2] Chameides, W. L., 1984, The photochemistry of a marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, **89**, 4739—4755.
- [3] Hegg, D. A. et al., 1984, A numerical model for sulfur chemistry in warm-frontal rainbands, *J. Geophys. Res.*, **89**, 7133—7147.
- [4] Tremblay, A. and Leighton, H., 1984, The influence of cloud dynamics upon the redistribution and transforma-

- tion of atmospheric SO_2 --- A numerical simulation, *Atmos. Environ.*, **18**, 1885-1894.
- [5] Howell, W. E., 1949, The growth of cloud drops in uniformly cooled air, *J. Meteorol.*, **6**, 134-149.
- [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] Noone, K. J. et al., 1988, Cloud droplets: Solute concentration is size dependent, *J. Geophys. Res.*, **93**, 9477-9482.
- [8] Twohy, C. H. et al., 1989, Chemical consequences of the initial diffusional growth of cloud droplets: a clean marine case, *Tellus*, **41B**, 51-60.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [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.
- [13] 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.
- [14] Martin, L. R., 1983, Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution, in: *Acid Precipitation*, Ann Arbor Sciences.
- [15] 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.
- [16] Whitby, K. T., 1978, The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Environ.*, **12**, 135-159.
- [17] Ahr, M. et al., 1989, On the effect of the chemical composition of atmospheric aerosol particles on nucleation scavenging and the formation of a cloud interstitial aerosol, *J. Atmos. Chem.*, **9**, 465-478.

Chemical Consequences of Nucleation Scavenging of Aerosol Particles Part I: 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 physical processes of the growth of water vapor by condensation on cloud droplets and the chemical processes of aerosols and gases in cloud droplets are coupled to study the chemical consequences of nucleation scavenging of aerosols. The results show that the nucleation scavenging of aerosols can result in chemical inhomogeneities among cloud droplets and also the inhomogeneities can influence the chemical processes inside cloud droplets (e.g. the uptake of the gases by cloud droplets and the aqueous oxidations in cloud droplets).

The relative contributions of nucleation scavenging of aerosols and aqueous oxidations to the cloud droplet chemistry among cloud droplets are compared for three different pollutions. Thus, the inhomogeneities of cloud droplet chemistry (so called cloud micro-chemistry) are very important to field measurements and numerical investigations of cloud chemistry.

Key words: aerosol; nucleation scavenging; cloud micro-chemistry.