

# 有机气溶胶对中国境内云凝结核数量的贡献研究

邢莉 傅宗玫<sup>†</sup>

北京大学物理学院大气与海洋科学系, 气候与海-气实验室, 北京 100871; <sup>†</sup> 通信作者, E-mail: tmfu@pku.edu.cn

**摘要** 根据  $\kappa$ -Köhler 理论, 利用 2006 年中国境内气溶胶浓度的数值模拟结果, 计算总体气溶胶活化为云凝结核的数浓度, 并评估有机气溶胶对云凝结核数量的贡献。中国境内云凝结核数浓度总体呈东部高西部低的分布, 这与东部受到更多人为源排放影响、气溶胶浓度高有关。假设气溶胶各类化学组分彼此外混合, 则各季节云凝结核数浓度为  $0.9 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 有机气溶胶对云凝结核数量贡献全年平均为 30%。假设气溶胶中有机组分彼此内混合并与其他组分外混合, 则各季节云凝结核数浓度为  $0.9 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 有机气溶胶对云凝结核数量的贡献全年平均 28%。尽管有机气溶胶对云凝结核数量的年平均贡献相差不大, 但夏季和冬季的贡献有较大差异, 原因在于夏季有更多的二次有机气溶胶生成, 而冬季更多的是一次有机气溶胶排放。因此, 有机气溶胶是中国云凝结核的重要来源, 并且有机气溶胶的混合状态对云凝结核数量有很大的影响。

**关键词** 云凝结核数浓度; 有机气溶胶; 混合状态

**中图分类号** P402

## Contributions of Organic Aerosols to Cloud Condensation Nuclei Numbers in China

XING Li, FU Tzung-May<sup>†</sup>

Department of Atmospheric and Oceanic Sciences and Laboratory for Climate and Ocean-Atmosphere Studies, School of Physics, Peking University, Beijing 100871; <sup>†</sup> Corresponding author, E-mail: tmfu@pku.edu.cn

**Abstract** The  $\kappa$ -Köhler theory and a simulation of the aerosol mass concentrations in China for the year 2006 were used to calculate the number concentration of cloud condensation nuclei (CCN) in China and evaluate the contribution of organic aerosol (OA). The number concentrations of CCN in China show a west-to-east gradient, due to the stronger anthropogenic emissions in eastern China. Assuming that all aerosol chemical components are externally mixed, the number concentrations of CCN are  $0.9 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  seasonally, and OA contributes 30% to the annual mean. Assuming that OA components are internally mixed, while inorganic aerosols are externally mixed, the number concentrations of CCN are  $0.9 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , and OA contributes 28% to the annual mean. Though the difference of annual average contribution of OA to CCN number is small when OA is external and internal mixed, there is large different spatially in summer and winter due to more secondary OA in summer and more primary OA in winter. The results show that OA are important sources of CCN in China.

**Key words** cloud condensation nuclei number concentration; organic aerosol; mixing state

气溶胶可以活化成为云凝结核, 影响云滴大小和数量以及云的降水和生命期, 对大气产生间接辐射强迫。气溶胶形成云凝结核的能力与其粒径及化学组分相关。有机物质是大气气溶胶的重要化学组

分。有机气溶胶的来源包括燃烧导致的一次性排放以及气态有机前体物氧化进入颗粒态的二次生成过程<sup>[1]</sup>。观测显示, 有机物占北半球近地面大气细粒子(PM<sub>1</sub>)质量的18%~70%<sup>[2]</sup>。中国 14 个主要城市的

高等学校博士学科点专项科研基金(20110001110090)资助

收稿日期: 2013-11-13; 修回日期: 2014-03-06; 网络出版日期: 2014-12-09

观测亦显示, 有机气溶胶占近地面 PM<sub>2.5</sub> 质量的 34% 以上<sup>[3]</sup>。因此研究有机气溶胶对云凝结核数量的贡献, 对理解我国化学-气候相互作用十分重要。

现有气候模式考虑气溶胶的直接与间接效应时, 常大幅度简化除硫酸盐以外各种组分(如有机气溶胶、黑碳、海盐等)的微物理化学性质、混合状态及其演化<sup>[4-5]</sup>。模式计算有机气溶胶的气候效应时把所有有机气溶胶全部看做一种物质(有机碳)来处理, 且只模拟有机气溶胶总质量, 不包含粒径分布信息。因此现有有机气溶胶气候效应的估计具有极大的不确定性<sup>[6]</sup>。

Petters 等<sup>[7]</sup>提出  $\kappa$ -Köhler 理论研究不同化学组分对气溶胶活化为云凝结核能力的影响。 $\kappa$ -Köhler 理论的核心是, 用  $\kappa$  参数定量表示由于化学组分吸水对水分活性的影响, 即溶质效应导致表面饱和蒸汽压的降低。化学组分的  $\kappa$  值越大, 其溶液表面的饱和蒸汽压越低, 更容易活化为云凝结核。对于内混合的气溶胶, 可根据各化学组分  $\kappa$  值及所占总气溶胶体积比例, 加权计算得到总气溶胶  $\kappa$  值。Petters 等<sup>[7]</sup>总结前人实验, 给出多种气溶胶化学组分的  $\kappa$  值(如纯硫酸铵为 0.61, 纯硝酸铵为 0.67)。总体来说, 气溶胶内的有机组分  $\kappa$  值普遍低于硫酸盐、硝酸盐等主要无机盐组分, 如左旋葡聚糖(来自生物质燃烧)  $\kappa$  值为 0.208, 丙二酸  $\kappa$  值为 0.227 等。但研究显示, 有机气溶胶的  $\kappa$  值随其氧化程度增加而线性增加<sup>[8-9]</sup>。

本文基于  $\kappa$ -Köhler 理论<sup>[7]</sup>及中国多物种气溶胶浓度分布模拟结果<sup>[10]</sup>, 假设典型的气溶胶粒径分布和混合状态, 由此计算中国境内各类有机气溶胶对云凝结核数量的季节及全年平均贡献, 以初步评估中国境内有机气溶胶对气候的重要性。

## 1 模式介绍

Fu 等<sup>[10]</sup>利用全球三维化学传输模式 GEOS-Chem 的亚洲嵌套模式, 模拟亚洲区域 2006 年的气溶胶质量浓度, 模式设置详见文献<sup>[10]</sup>。GEOS-Chem 全球模式的水平分辨率是 5° (经向) × 4° (纬向), 在亚洲(70°—150°E, 10°S—55°N)采用高分辨率(0.667°×0.5°)嵌套网格<sup>[11]</sup>。全球模式每 3 小时单向地向嵌套网格提供化学物质浓度边界条件。GEOS-Chem 由美国宇航局全球模式模拟办公室提供的 GEOS-5 同化气象场驱动<sup>[12]</sup>。气象场时间分辨率是 6 小时(地面变量是 3 小时), 水平分辨率为 0.667°×

0.5°, 垂直方向分为 47 层。

GEOS-Chem 包含完整的臭氧-氮氧化物-有机气体-气溶胶光化学机理, 但不包括气溶胶详细粒径信息。模拟的气溶胶质量包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐(分两个粒径档)、沙尘(分 4 个粒径档)、黑碳气溶胶和一次有机碳气溶胶。假设一次有机碳气溶胶排放时 50% 为水溶性, 其余为非水溶性; 非水溶性一次有机气溶胶每 1.15 天衰变为原质量的  $e^{-1}$ , 其余转化为水溶性<sup>[13]</sup>。此外, GEOS-Chem 模拟 7 种由不同二次生成途径产生的二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)。其中 5 种 SOA 是由单萜烯、倍半萜烯、异戊二烯、芳香烃氧化形成的半挥发性有机物, 可逆分配在一次有机碳气溶胶上而生成<sup>[14]</sup>, 假设 80% 为水溶性。另外两种 SOA 是由多种有机气体前体物氧化后生成的乙二醛和甲基乙二醛不可逆吸收进入云滴和液态气溶胶表面而生成<sup>[15-16]</sup>, 全部为水溶性。

Fu 等<sup>[10]</sup>模拟中国一次性有机气溶胶和可挥发性有机气体的排放量和时空分布, 初始采用由区域统计资料建立的人为活动<sup>[17]</sup>、生物质燃烧<sup>[18]</sup>以及自然植被排放清单<sup>[19]</sup>。然后, Fu 等<sup>[10]</sup>根据中国 10 个非城市站点(包含 3 个背景站、7 个乡村站)观测的含碳气溶胶浓度时空分布, 利用多元线性回归得出优化的含碳气溶胶排放清单, 其中有机气溶胶的排放总量为 6.67±1.30 TgC/a, 较 Zhang 等<sup>[17]</sup>所估算的排放量高 69%。Fu 等<sup>[10]</sup>采用 GEOS-Chem 模式, 根据新的排放清单的模拟值, 乡村和背景站有机碳气溶胶的浓度模拟提高 59%, 但仍低估近地面有机气溶胶观测值 61%, 且不同站点观测值和模拟值相关性非常低, 这表示我们对有机气溶胶的认识, 尤其是对二次有机气溶胶的来源和生成机理的认识严重不足。Fu 等<sup>[10]</sup>的模拟结果, 是已发表中国范围有机气溶胶模拟中与观测值最为接近者。因此本文计算的有机气溶胶对云凝结核贡献, 可视为根据现有信息的最佳下限估计值。

## 2 计算方法介绍

Petters 等<sup>[7]</sup>提出描述气溶胶化学对气溶胶吸湿增长影响的  $\kappa$ -Köhler 理论:

$$S(D) = \frac{D^3 - D_d^3}{D^3 - D_d^3(1 - k)} \exp\left\{-\frac{\sigma_{s/a} M_w \dot{\sigma}}{RT r_w D} \frac{\partial}{\partial D}\right\} \quad (1)$$

其中  $D_d$  为气溶胶的干直径( $\mu\text{m}$ ),  $S$  为饱和比,  $D$  为气溶胶增长湿直径( $\mu\text{m}$ ),  $\sigma_{s/a}$  为表面张力系数(N/m),

$M_w$  为水的摩尔质量(g/mol),  $R$  为理想气体常数(J/(mol K)),  $T$  为温度(K),  $\rho_w$  为水的密度(g/cm<sup>3</sup>)。气溶胶干直径  $D_d$  和  $\kappa$  值确定时, 根据式(1)可求出气溶胶吸湿增长曲线, 进而可求得粒子活化的临界饱和比。若环境水汽饱和比  $S$  已知, 则可由式(1)推导出某  $\kappa$  值气溶胶的临界干直径  $D_c$ :

$$D_c = \exp(-0.33 \log(\kappa) - 3.73 - 0.667 \log(ss)), \quad (2)$$

其中过饱和比百分数  $ss = (S-1) \times 100\%$ , 直径大于  $D_c$  的粒子可活化为云凝结核。当  $\kappa$  值很小时, 式(1)对于小粒子而言, 曲率效应占主导效应, 溶质效应影响非常小, 因此式(2)不适用于  $\kappa$  值过小( $\kappa < 0.2$ )的小粒子气溶胶<sup>[7]</sup>。Deng 等<sup>[20]</sup>根据在天津市武清观测的云凝结核数浓度和气溶胶粒径分布, 指出用临界直径方法计算的云凝结核数和观测值之间相关性非常好, 是研究气溶胶活化为云凝结核的简单有效方法。

我们根据 GEOS-Chem 模拟结果, 提取 10 种气溶胶组分(包括硫酸盐、硝酸盐、水溶性一次有机碳气溶胶、7 种 SOA)从地面到 2 km 高度的月平均浓度值。这 10 种组分是细颗粒气溶胶的主要组分, 而且对气溶胶吸湿性贡献较大。将水溶性一次有机碳气溶胶质量乘以 1.3, 得到水溶性一次有机气溶胶质量<sup>[21]</sup>。纯硫酸盐和纯硝酸盐的  $\kappa$  值分别为 0.61 和 0.67<sup>[7]</sup>。根据不同前体物生成 SOA 氧化程度的不同, 基于实验室测量假定一次水溶性有机碳以及链状单萜烯、倍半萜烯、异戊二烯、环状单萜烯、芳香族可逆生成的二次有机气溶胶的  $\kappa$  值为 0.1<sup>[7,22]</sup>。乙二醛和甲基乙二醛二次有机气溶胶  $\kappa$  值分别为 0.21 和 0.15<sup>[8]</sup>。

GEOS-Chem 模式中气溶胶粒径信息, 因此我们需要假设中国地区气溶胶典型粒径分布。观测结果表明, 气溶胶粒径数浓度分布通常成对数正态分布<sup>[23]</sup>。Wang 等<sup>[24]</sup>在华山和泰山的观测显示, 硫酸盐、硝酸盐和铵盐的质量浓度大部分集中在积聚模态。Wu 等<sup>[23]</sup>在北京观测两年的气溶胶粒径数谱分布, 并用 3 个模态的对数正态分布拟合观测的粒径谱分布, 得到积聚模的数谱分布为平均中值直径为 0.13  $\mu\text{m}$ , 标准差为 1.9  $\mu\text{m}$ 。因此我们假定无机气溶胶粒径数谱分布为中值直径 0.13  $\mu\text{m}$ , 标准差 1.9  $\mu\text{m}$  的对数正态分布。

目前大部分化学模式无法模拟气溶胶混合状态, 我们假定气溶胶混合态有两种典型情况, 探究有机气溶胶的混合状态对其活化为云凝结核的影

响。第一种情况假设所有组分气溶胶彼此外混合。硫酸盐、硝酸盐、一次和各种二次有机气溶胶数谱分别独立呈对数正态分布, 其中值直径为 0.13  $\mu\text{m}$ , 标准差为 1.9  $\mu\text{m}$ 。第二种情况假设一次与二次有机气溶胶彼此内混合, 其他组分气溶胶之间为外混合。Sun 等<sup>[25]</sup>在美国纽约夏季的观测显示, 一次有机气溶胶的质量分布在以 0.1 和 0.6  $\mu\text{m}$  为两个峰值的积聚模态, 其质量谱较二次有机气溶胶质量谱为宽。对比不同粒径粒子一次有机气溶胶占总有机气溶胶的质量分数, 发现 0.1  $\mu\text{m}$  以下小粒子一次有机气溶胶质量分数较大, 超过 30%, 大于 0.1  $\mu\text{m}$  的粒子一次有机气溶胶质量分数随粒子直径增大而减少, 贡献小于 10%。二次有机气溶胶质量分布在 0.6  $\mu\text{m}$  为峰值的较大粒子上, 且谱宽较窄。我们假定一次有机气溶胶为中值直径为 0.1  $\mu\text{m}$ , 标准差为 1.9  $\mu\text{m}$  的对数正态分布, SOA 吸附在一次有机气溶胶上, 使得气溶胶粒径长大, 且假定气溶胶谱在增大的过程中粒径分布的谱宽变窄<sup>[25]</sup>, 此次计算中统一假定为 1.5  $\mu\text{m}$ 。中值直径随二次有机气溶胶浓度升高而增长。硫酸盐和硝酸盐气溶胶粒径分别独立成对数正态分布, 中值直径为 0.13  $\mu\text{m}$ , 标准差为 1.9  $\mu\text{m}$ 。

$$\frac{dN}{d \ln D} = \frac{N}{\sqrt{2\pi \ln s}} \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln D_m)^2}{2 \ln^2 s}\right] \quad (3)$$

式(3)表示中值直径为  $D_m$ , 标准差为  $s$  的气溶胶数浓度的对数正态分布, 其中  $\frac{dN}{d \ln D}$  表示任意直径为  $D$  的气溶胶粒子的数浓度,  $N$  为总气溶胶的数浓度。由式(3)及气溶胶的质量浓度和密度, 可求出气溶胶的数谱分布。我们使用典型积聚模态的气溶胶密度 1.32 g/cm<sup>3</sup><sup>[26]</sup>作为无机和有机气溶胶的密度。以北京及周边地区夏季模拟为例, 夏季硫酸盐和硝酸盐的平均浓度为 21.0 和 2.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 一次有机气溶胶和总二次有机气溶胶的浓度为 5.1 和 8.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。图 1 显示硫酸盐、硝酸盐、有机气溶胶内混合的数谱分布。可以看到质量浓度越大, 则气溶胶数目就越多。硫酸盐和有机气溶胶数目远高于硝酸盐。

由式(2)可计算在一定过饱和条件下的气溶胶活化为云凝结核的临界半径, 大于临界半径的气溶胶可活化为云凝结核。我们根据前面计算得到的气溶胶数谱分布, 计算大于临界半径的气溶胶数目即为云凝结核数目。图 1 阴影区显示北京地区夏季不同气溶胶组分活化的云凝结核数目。3 种气溶胶均有很大部分活化为云凝结核, 活化率分别为硫酸盐

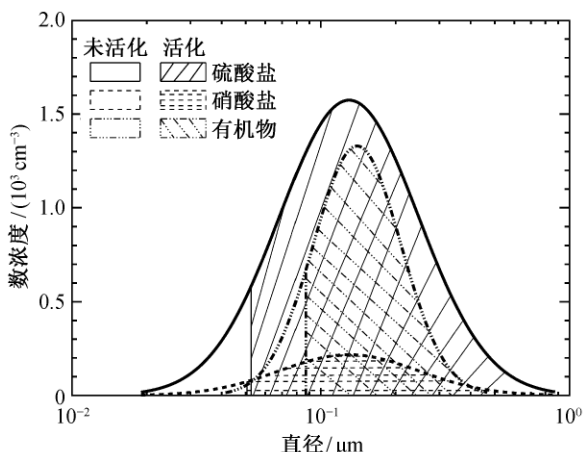


图 1 北京地区夏季平均不同种类气溶胶数谱分布及活化为云凝结核数目

Fig. 1 Aerosol number distributions for different chemical species in Beijing in summer and the activated CCN number concentration

92%, 硝酸盐 93%, 有机物 88%。

### 3 结果分析及讨论

#### 3.1 中国气溶胶数浓度的时空分布

图 2 显示根据 Fu 等<sup>[10]</sup>模拟的 2006 年中国境内无机气溶胶质量浓度和上述粒径分布假设计算得到的无机气溶胶数浓度的季节分布。中国无机气溶

胶数浓度整体呈东高西低分布。东部季节平均最高超过  $3.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 西部平均数浓度小于  $0.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。四川盆地春、秋季处于无机气溶胶数浓度高值区, 数浓度超过  $3.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。此外, 夏季华北地区无机气溶胶数浓度明显高于其他地区, 而春季、秋季和冬季的高浓度区主要在华北平原南部和华中地区。

图 3 和 4 显示分别假定有机气溶胶外混合和内混合时, 用 Fu 等<sup>[10]</sup>模拟的 2006 年中国境内有机气溶胶质量浓度和上述粒径分布假定计算的有机气溶胶数浓度的季节分布。有机气溶胶数浓度空间分布和无机气溶胶类似, 也呈东高西低的分布, 但浓度值低于无机气溶胶, 东部最高值到  $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 西部浓度均低于  $0.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。对比图 3 和 4, 有机气溶胶数浓度夏季与冬季差异较大, 而春季与秋季差异较小。有机气溶胶外混合的数浓度同时由一次和二次有机气溶胶决定, 而内混合时的数浓度仅由一次有机气溶胶决定。夏季有机物外混合时的数浓度(全国平均  $0.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ )高于有机物内混合的(全国平均  $0.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ )。夏季来自植被的异戊二烯等有机气体前体物排放量大, 且温度高、光照强烈, 易于发生光化学反应, 有利于二次有机气溶胶生成, 而一次有机气溶胶排放量小, 导致内混合的

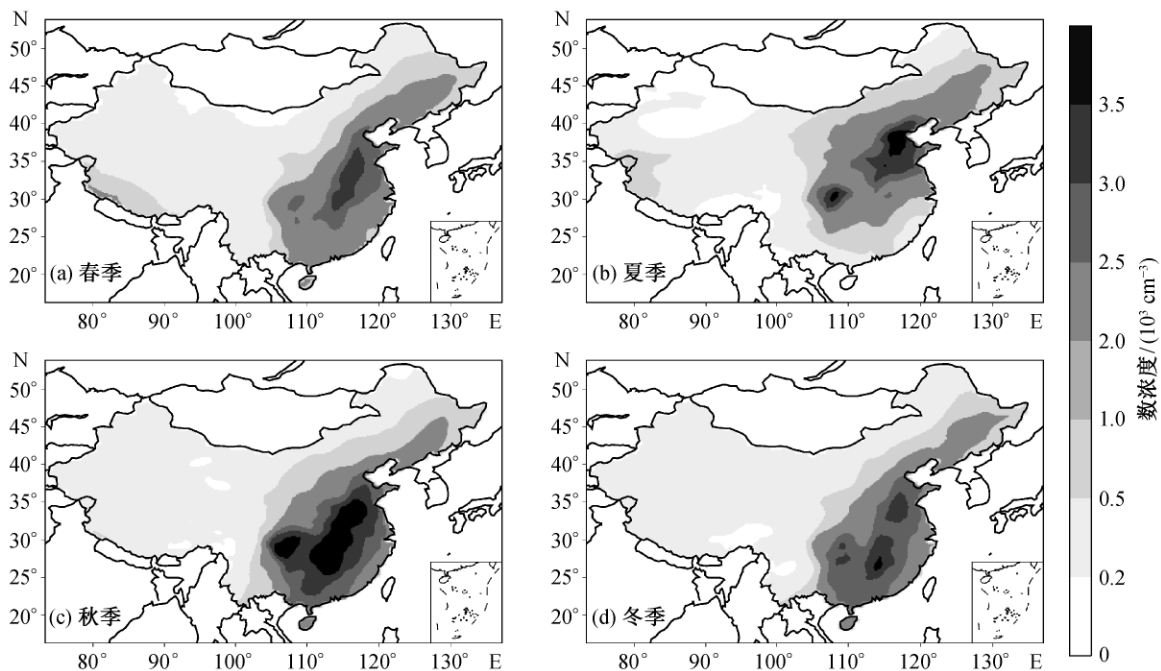


图 2 2006 年中国近地面(0~2 km)无机气溶胶数浓度的季节平均

Fig. 2 Seasonal averaged near surface (0~2 km) inorganic aerosol number concentrations in China in 2006

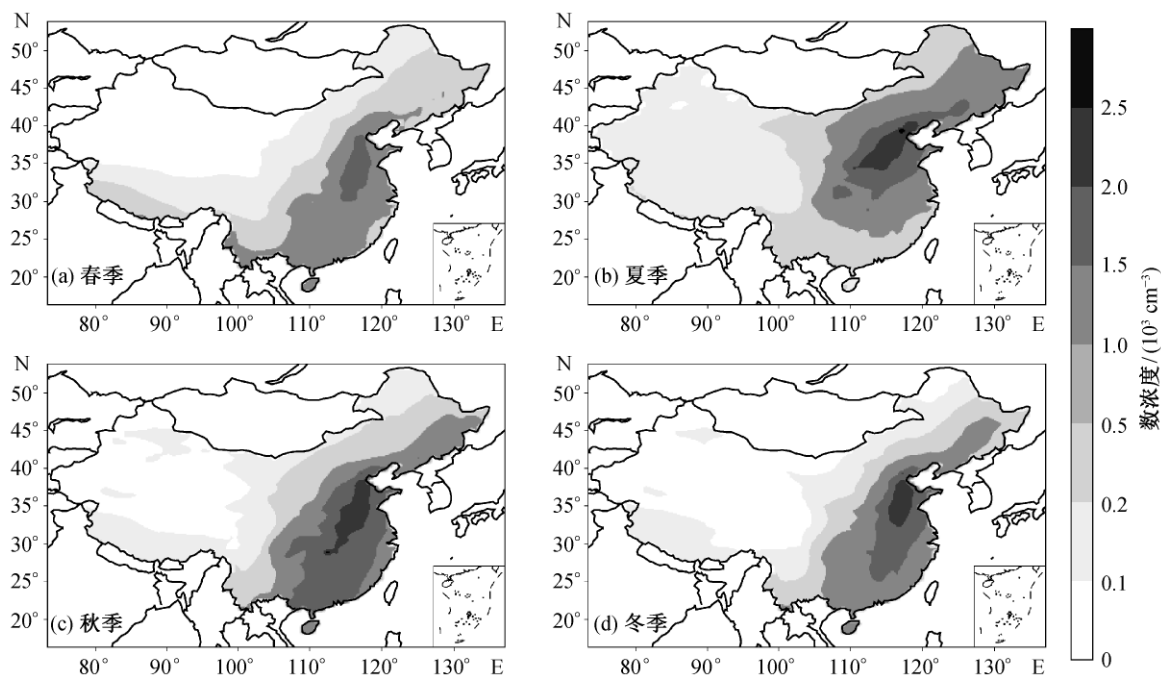


图3 有机气溶胶外混合假设下 2006 年中国近地面有机气溶胶数浓度的季节平均  
 Fig. 3 Seasonal averaged near surface organic aerosol number concentrations in China in 2006 when organic aerosols are external-mixed

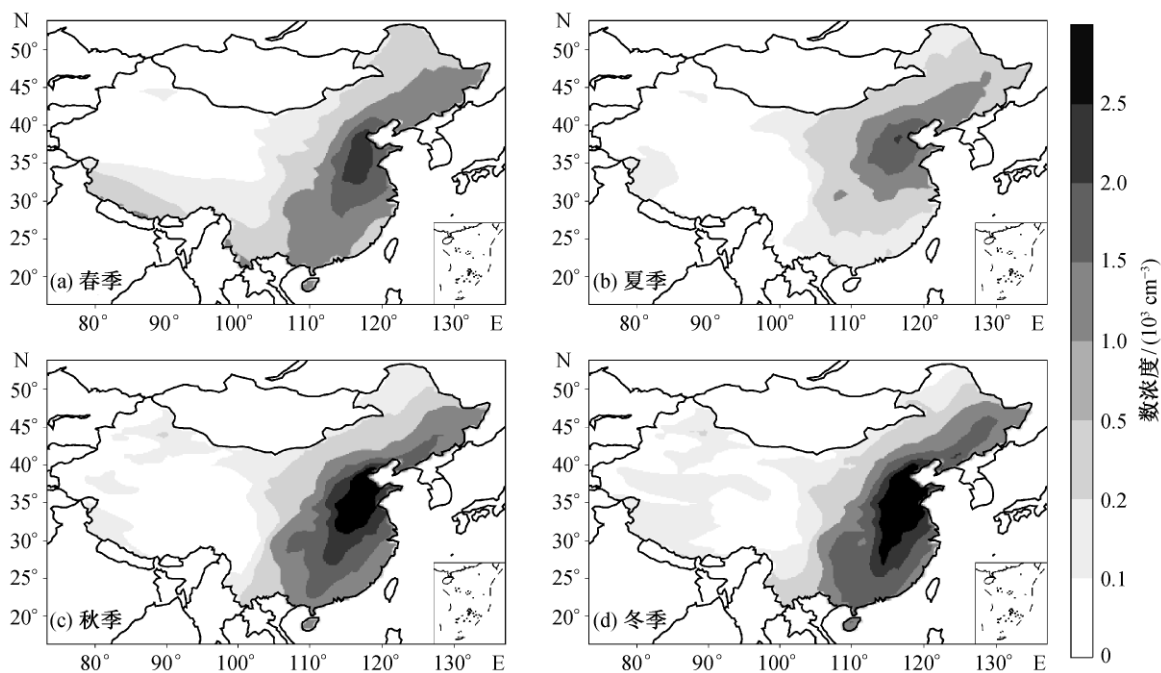


图4 有机气溶胶内混合假设下 2006 年中国近地面有机气溶胶数浓度的季节平均  
 Fig. 4 Seasonal averaged near surface organic aerosol number concentrations in China in 2006 when organic aerosols are internal-mixed

有机气溶胶数浓度低。冬季有机物外混合时的数浓度(全国平均 $0.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ )低于有机物内混合的数浓度(全国平均  $0.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ )。冬季集中取暖等措施

排放大量的一次有机气溶胶, 温度低及较弱的光照条件不利于二次有机气溶胶生成, 因此内混合的数浓度高于外混合。

假定有机气溶胶外混合时, 中国境内总气溶胶的数浓度春季、夏季、秋季和冬季平均分别为  $1.0 \times 10^3$ ,  $1.2 \times 10^3$ ,  $1.4 \times 10^3$  和  $1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 全年平均为  $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。

假定有机气溶胶内混合时, 中国境内总气溶胶的数浓度春季、夏季、秋季和冬季平均分别为  $1.1 \times 10^3$ ,  $1.0 \times 10^3$ ,  $1.4 \times 10^3$  和  $1.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 全年平均为  $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。

### 3.2 云凝结核数浓度时空分布

我们分别计算在有机气溶胶外混合及内混合假设下, 中国境内云凝结核数浓度的时空分布及有机气溶胶对云凝结核数的贡献。图 5 显示各类气溶胶组分外混合假设下, 典型过饱和度(ss)为 0.4% 时近地面云凝结核数浓度分布。由于我们假定所有地区的气溶胶粒径谱分布相同, 中国云凝结核数浓度分布大致反映气溶胶数浓度分布, 东高西低, 东部地区最高云凝结核数浓度超过  $5.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 西部地区的云凝结核数浓度四季都在  $0.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  以下。云凝结核数浓度的时空分布与无机气溶胶的数浓度分布非常类似, 这是因为对于外混合气溶胶, 假设相同的粒径中值及粒径谱宽时, 同样的过饱和条件下临界半径在不同地区都相同, 数浓度越大就会有更多可以活化为云凝结核的气溶胶粒子。无机气溶

胶的数浓度高于有机气溶胶数浓度, 且无机气溶胶的吸湿性高于有机气溶胶, 可活化的比例高, 因此无机气溶胶活化为云凝结核的数目高于有机气溶胶, 云凝结核数浓度空间分布更大程度上由无机气溶胶的数浓度分布决定。

图 6 显示假定有机气溶胶组分内混合、与其他气溶胶组分外混合时, 中国地区云凝结核数浓度分布, 结果与图 5 所示云凝结核数量分布相似, 呈东高西低分布, 这是因为两种假定计算时无机气溶胶均为外混合且粒径相同, 而总云凝结核数浓度空间分布在更大程度上由无机气溶胶决定。云凝结核数浓度高值区面积比假设所有气溶胶外混合时小。假设有有机内混合时云凝结核数浓度年平均值为  $0.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 低于外混合假设下的年平均值  $1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。具体原因分析见 3.3 节。

对比我们的模拟结果与前人对中国云凝结核数浓度的观测, 发现我们的计算结果低估云凝结核数浓度<sup>[27-28]</sup>。Deng 等<sup>[27]</sup>冬季在天津武清观测过饱和度为 0.35% 条件下云凝结核数浓度范围为  $(1.0 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 。我们模拟计算武清(天津郊区)冬季的云凝结核平均数浓度, 分别为  $3.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (全部外混合) 和  $4.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (有机气溶胶内混合)。Rose 等<sup>[28]</sup>观测广州西北部郊区一个乡村站点夏季在过饱和度和

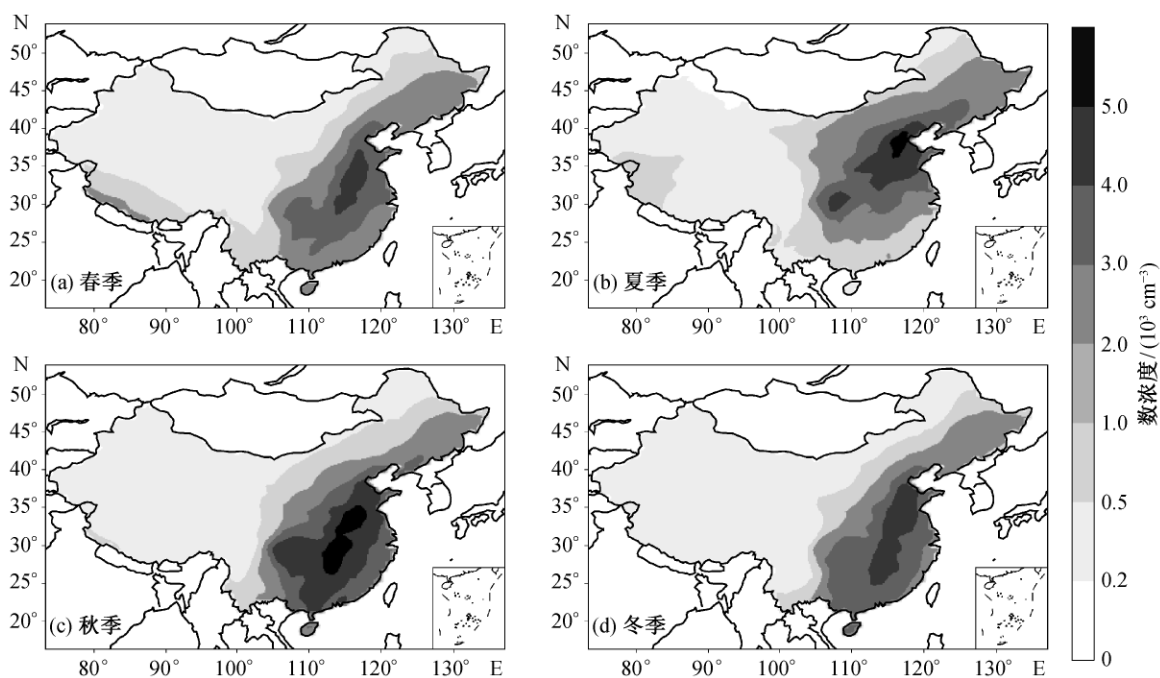


图 5 所有组分气溶胶外混合假设下 2006 年中国云凝结核数浓度的季节平均分布(过饱和度 0.4%, 0~2 km 平均值)  
Fig. 5 Seasonal mean CCN number concentration distribution in China when all aerosols are externally-mixed (0~2 km mean at supersaturation=0.4%)

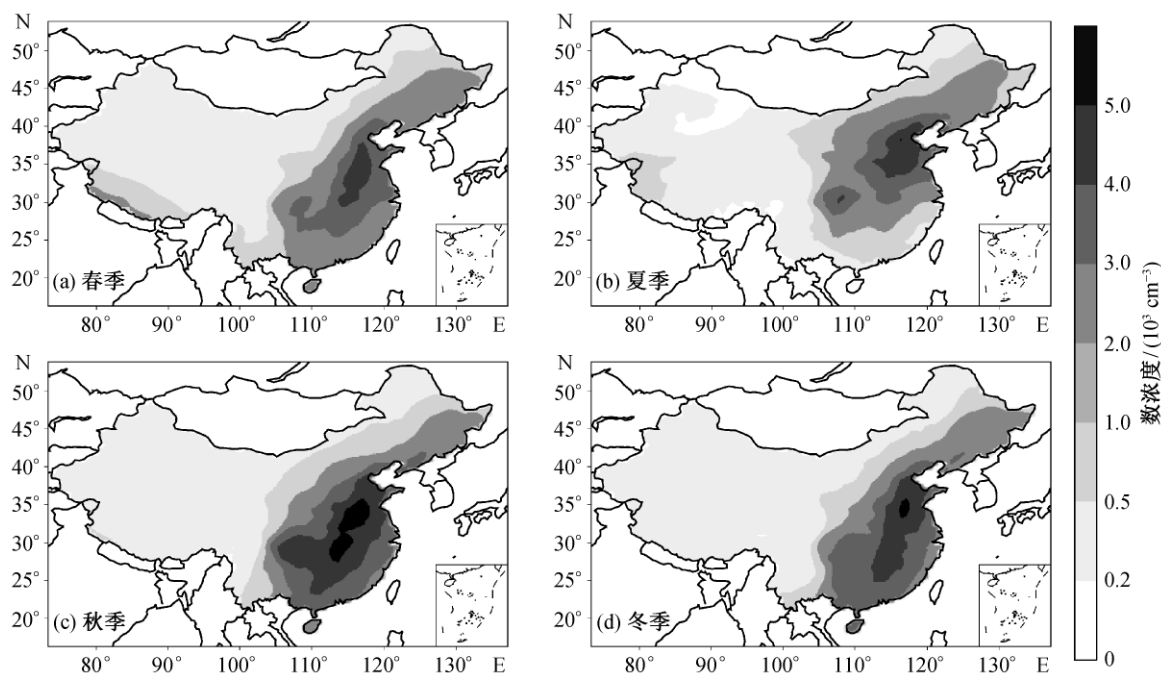


图6 一次与二次有机气溶胶彼此内混合, 其他组分气溶胶之间为外混合假设下, 2006年中国云凝结核数浓度的季节平均分布(过饱和度 0.4%, 0~2 km 平均值)

Fig. 6 Seasonal mean CCN number concentration distribution in China when primary and secondary organic aerosols are assumed to be internally-mixed and other aerosols are externally-mixed (0~2 km mean at supersaturation=0.4%)

为 0.47% 情况下云凝结核数浓度为  $(9.6 \pm 5.2) \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 。我们模拟计算广州西北部郊区一个乡村网格点 (23.5°N, 113.1°E) 夏季云凝结核平均数浓度, 分别为  $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (全部外混合) 和  $1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (有机气溶胶内混合)。低估云凝结核数浓度的一个原因在于模式严重低估乡村和背景站有机气溶胶达 61%, 从而低估云凝结核数浓度。将天津武清冬季的有机气溶胶模拟浓度人为提高 61%, 计算的云凝结核浓度分别为  $4.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (全部外混合) 和  $5.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (有机气溶胶内混合), 与观测值的下限接近。将广州西北部郊区夏季的有机气溶胶模拟浓度人为提高 61%, 计算的云凝结核浓度分别为  $2.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (全部外混合) 和  $1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (有机气溶胶内混合), 仍然低估云凝结核数浓度。另外一个原因是我们假定全国所有地区所有季节的气溶胶粒径分布都相同, 会与实际情况产生偏差。Yue 等<sup>[29]</sup>同时观测广州城区及其西北部郊区的气溶胶粒径分布, 发现气溶胶数谱分布有所差异, 郊区的中值直径 (0.09  $\mu\text{m}$ ) 大于城区 (0.07  $\mu\text{m}$ )。Takegawa 等<sup>[30]</sup>在东京观测夏季、秋季和冬季气溶胶不同化学组分在不同粒径的质量分布, 发现不同季节有所不同。硫酸盐、硝酸盐和铵盐质量分布的谱宽冬季比夏季更宽, 质量分布的峰

值的中值直径冬季小于夏季。有机气溶胶质量分布夏季有明显的双峰分布, 且大粒子分布的数浓度峰值大于小粒子, 而秋季和冬季质量分布呈现较宽的单峰分布。由于缺乏足够的粒径分布观测资料, 我们无法准确地假定粒径分布的时空分布, 因此会对云凝结核的计算产生误差。

### 3.3 有机气溶胶对云凝结核贡献

图 7 显示有机气溶胶外混合假设下, 中国境内有机气溶胶活化对云凝结核数浓度贡献比例的时空分布。全国范围内, 有机气溶胶外混合时, 对云凝结核的贡献在夏季都明显高于其他季节, 反映有机气溶胶在夏季浓度最高 (图 2)。夏季有机气溶胶对云凝结核的贡献为 37%, 春季、秋季和冬季的贡献分别为 27%, 29% 和 26%。夏季东北地区有机气溶胶对云凝结核的贡献比较高, 反映由当地植被夏季排放大量有机气体前体物, 经光化学过程生成二次有机气溶胶<sup>[1]</sup>。云南常年有机气溶胶对云凝结核的贡献都比较大, 季节平均贡献都在 40% 以上。模拟结果显示云南地区无机气溶胶和其他西部地区类似, 浓度都低于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 而云南的有机气溶胶浓度高于其他西部地区, 浓度为  $3 \sim 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其他西部地区均小于  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对于外混合气溶胶, 高的有机

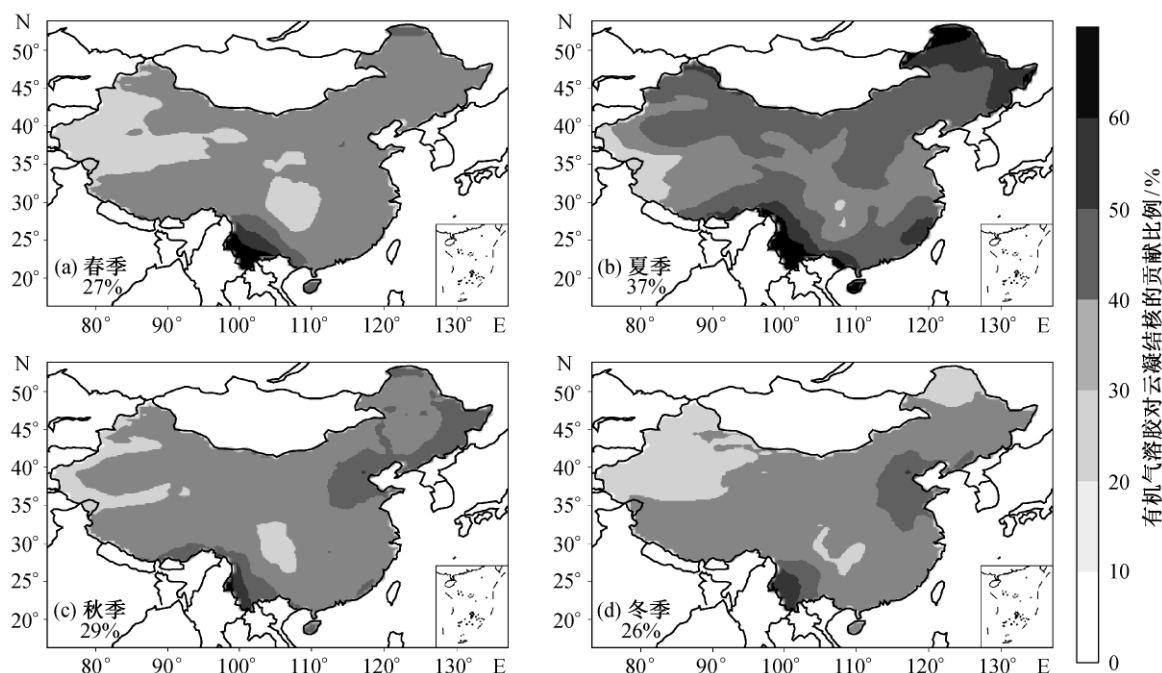


图 7 所有组分气溶胶外混合假设下 2006 年中国有机气溶胶对云凝结核季节平均贡献的空间分布  
 Fig. 7 Contribution of organic aerosol to total CCN number concentrations in China when all aerosols are externally-mixed

气溶胶质量浓度导致更多的有机气溶胶粒子,可活化为更多的云凝结核。四川盆地有机气溶胶对云凝结核的贡献全年都比较小。对比图 2 和 3 可以看出,四川盆地无机气溶胶的质量浓度相对高于有机气溶胶,导致有机气溶胶的贡献较低。

图 8 显示有机气溶胶内混合假设下,中国境内有机气溶胶活化对云凝结核数浓度贡献比例的时空分布。与外混合假设下的分布有较大差异,其中夏季和冬季贡献比例的差异较大。假定有机气溶胶内混合时夏季有机气溶胶对云凝结核的贡献为 25%,低于春季、秋季和冬季贡献的 27%, 29% 和 32%。有机物内混合时,水溶性一次有机气溶胶质量浓度决定气溶胶的数浓度。我们计算的内混合有机气溶胶平均数浓度春、夏、秋、冬四季分别为 550, 270, 490 和 370  $\text{cm}^{-3}$ 。SOA 质量浓度则决定气溶胶的大小。云凝结核的数浓度最终同时由水溶性一次有机气溶胶和 SOA 共同决定。图 9 显示有机气溶胶内混合时气溶胶增长的中值直径分布。夏季粒子大小(平均 0.16  $\mu\text{m}$ )明显大于其他季节(春季 0.12  $\mu\text{m}$ , 秋季 0.13  $\mu\text{m}$ , 冬季 0.11  $\mu\text{m}$ )。但是由于水溶性一次有机气溶胶较少,尽管气溶胶粒子较大,夏季有机气溶胶对云凝结核的贡献仍低于其他季节,也低于外混合假设下夏季有机气溶胶对云凝结核的贡献。冬

季虽然 SOA 浓度低,但人为活动排放大量一次有机气溶胶,在排放粒径分布固定的假设下,气溶胶数浓度极高(图 4)。因此冬季有机气溶胶粒径小于外混合假设粒径,也有更多的有机气溶胶活化。云南地区内混合有机气溶胶的贡献比外混合的低,且夏秋季低于冬春季。这是由于云南地区全年一次有机气溶胶质量浓度非常低,且夏秋季低于冬春季,主要以 SOA 为主,导致气溶胶数浓度低,尽管图 9 显示气溶胶粒径较大,但有机气溶胶对云凝结核的贡献仍比外混合的低。

#### 4 结论

本文利用三维化学传输模式 GEOS-Chem 模拟 2006 年中国地区气溶胶浓度,根据  $\kappa$ -Köhler 理论,分别在不同气溶胶混合状态假定下,计算中国地区云凝结核的数浓度以及有机气溶胶对云凝结核的贡献。假设有机物外混合和内混合时,全国季节平均云凝结核数浓度分别为  $0.9 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3$  和  $0.9 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , 总体呈现东部高西部低的特征。

我们进一步计算了有机气溶胶对云凝结核的贡献。有机气溶胶外混合时对云凝结核的季节平均贡献为 26%~37%,高于有机物内混合时的贡献 25%~32%。两种混合状态下有机气溶胶的贡献夏季和冬



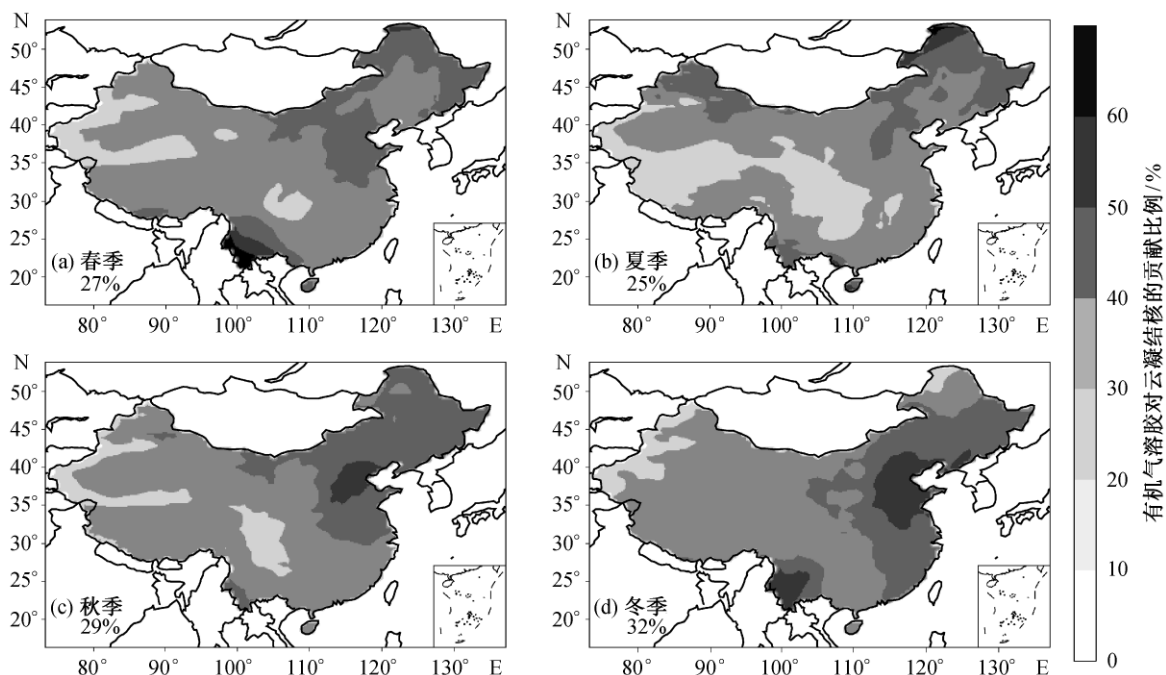


图 8 一次与二次有机气溶胶彼此内混合, 其他组分气溶胶之间为外混合假设下, 2006 年中国有机气溶胶对云凝结核季节平均贡献的空间分布

Fig. 8 Contribution of organic aerosol to total CCN number concentrations in China when primary and secondary organicaerosols are assumed to be internally-mixed and other aerosols are externally-mixed

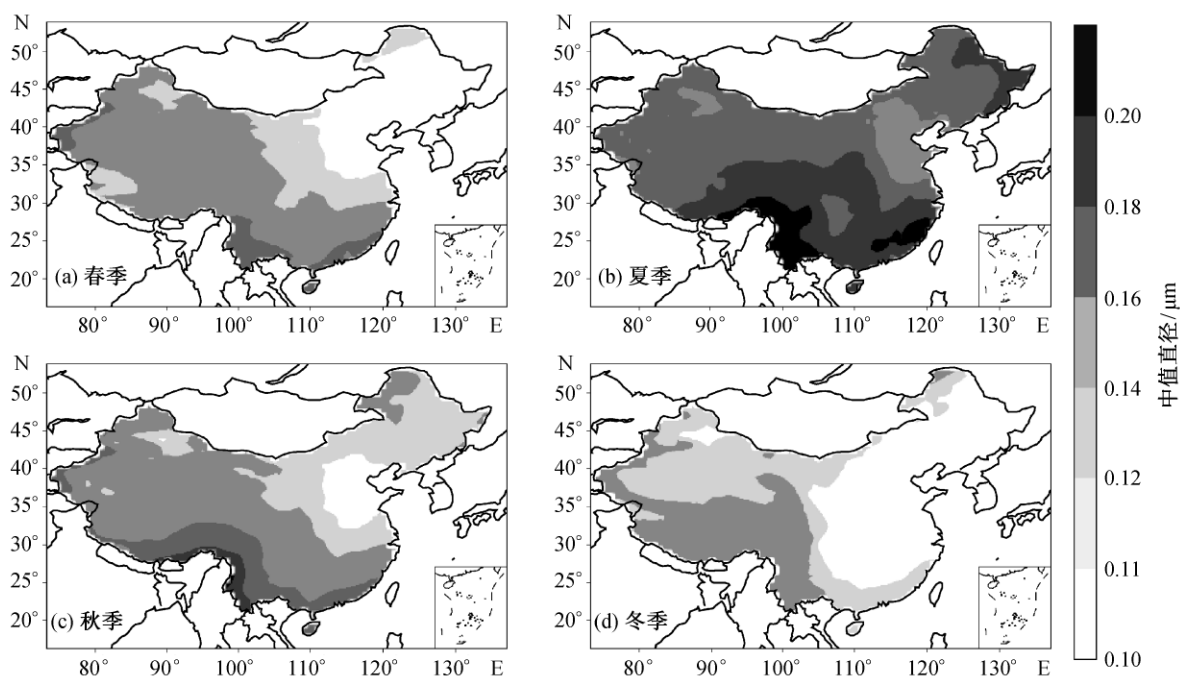


图 9 有机物内混合时有机气溶胶粒径谱分布的中值直径

Fig. 9 Medium diameters of organic aerosols when primary and secondary organic aerosols are internal-mixed

季差异较大, 春季和秋季差异较小。外混合有机气溶胶夏季的贡献明显高于其他季节的原因是, 夏季高 SOA 的生成导致总有机气溶胶浓度更高。内混

合有机气溶胶冬季的贡献高于其他季节的原因是, 冬季有机气溶胶更多的一次有机气溶胶的贡献使得气溶胶数浓度高于其他季节。

本文比较了假定有机气溶胶完全外混合和完全内混合对云凝结核的贡献,发现两种假定的结果差异较大,尤其是夏季和冬季。由此可见有机气溶胶的混合状态会影响其活化为云凝结核的能力,但目前实验上对有机气溶胶的混合状态认识还很有限,模式也不能很好地模拟有机气溶胶的混合状态。因此,要完全了解有机气溶胶的气候效应,还需要对有机气溶胶的混合状态从实验和模式模拟分别进行更深入的探索。

### 参考文献

- [1] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 5155–5236
- [2] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34: L13801
- [3] Xing L, Fu T M, Cao J J, et al. Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13: 4307–4318
- [4] Wang M, Penner J E. Aerosol indirect forcing in a global model with particle nucleation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 239–260
- [5] Bauer S E, Menon S. Aerosol direct, indirect, semidirect, and surface albedo effects from sector contributions based on the IPCC AR5 emissions for preindustrial and present-day conditions. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117: D01206
- [6] IPCC. *Climate change: the physical science basis*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- [7] Petters M D, Kreidenweis S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7: 1961–1971
- [8] Lambe A T, Onasch T B, Massoli P, et al. Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11: 8913–8928
- [9] Wong J P S, Lee A K Y, Slowik J G, et al. Oxidation of ambient biogenic secondary organic aerosol by hydroxyl radicals: effects on cloud condensation nuclei activity. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38: L22805
- [10] Fu T M, Cao J J, Zhang X Y, et al. Carbonaceous aerosols in China: top-down constraints on primary sources and estimation of secondary contribution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12: 2725–2746
- [11] Chen D, Wang Y, McElroy M B, et al. Regional CO pollution and export in China simulated by the high-resolution nested-grid GEOS-Chem model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 3825–3839
- [12] Bey I, Jacob D J, Yantosca R M, et al. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2001, 106: 23073–23095
- [13] Park R J, Jacob D J, Palmer P I, et al. Export efficiency of black carbon aerosol in continental outflow: global implications. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110: D11205
- [14] Chung S H, Seinfeld J H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D19): AAC14-1-AAC14-33
- [15] Fu T M, Jacob D J, Wittrock F, et al. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113: D15303
- [16] Fu T M, Jacob D J, Heald C L. Aqueous-phase reactive uptake of dicarbonyls as a source of organic aerosol over eastern North America. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 1814–1822
- [17] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INDEX-B mission. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 5131–5153
- [18] Streets D G, Yarber K F, Woo J H, et al. Biomass burning in Asia: annual and seasonal estimates and atmospheric emissions. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, doi: 10.1029/2003GB002040
- [19] Guenther A, Karl T, Harley P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN

- (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 3181–3210
- [20] Deng Z Z, Zhao C S, Ma N, et al. An examination of parameterizations for the CCN number concentration based on in situ measurements of aerosol activation properties in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13: 6227–6237
- [21] He L Y, Huang X F, Xue L, et al. Submicron aerosol analysis and organic source apportionment in an urban atmosphere in Pearl River Delta of China using high-resolution aerosol mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116: D12304
- [22] Suda S R, Petters M D, Matsunaga A, et al. Hygroscopicity frequency distributions of secondary organic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117: D04207
- [23] Wu Z J, Hu M, Lin P, et al. Particle number size distribution in the urban atmosphere of Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 7967–7980
- [24] Wang G H, Li J, Cheng C, et al. Observation of atmospheric aerosols at Mt. Hua and Mt. Tai in Central and East China during spring 2009 — part 1: EC, OC and inorganic ions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11: 4221–4235
- [25] Sun Y L, Zhang Q, Schwab J J, et al. Factor analysis of combined organic and inorganic aerosol mass spectra from high resolution aerosol mass spectrometer measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12: 8537–8551
- [26] Vaden T D, Imre D, Beránek J, et al. Evaporation kinetics and phase of laboratory and ambient secondary organic aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(6): 2190–2195
- [27] Deng Z Z, Zhao C S, Ma N, et al. Size-resolved and bulk activation properties of aerosols in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11: 3835–3846
- [28] Rose D, Nowak A, Achtert P, et al. Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city guangzhou, China — part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 3365–3383
- [29] Yue D L, Hu M, Wang Z B, et al. Comparison of particle number size distributions and new particle formation between the urban and rural sites in the PRD region, china. *Atmospheric Environment*, 2013, 76: 181–188
- [30] Takegawa N, Miyakawa T, Kondo Y, et al. Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111: D11206