

华南高山背景地区黑碳云内清除特征

徐海保^{1,2}, 马楠^{1,2*}, 杨争^{1,2}, 彭龙^{1,2}, 谢林宏^{1,2}, 何瑶^{1,2}, 陶江川^{1,2}, 洪娟^{1,2}, 王俏巧^{1,2}, 王伯光^{1,2}, 毕新慧^{3,4,5**} (1.暨南大学环境与气候研究院, 广东 广州 511443; 2.粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广东 广州 511443; 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, 广东 广州 510640; 4.广东省环境保护与资源利用重点实验室, 广东 广州 510640; 5.粤港澳环境污染过程与控制联合实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 基于 2020 年南岭背景高山地区的 3 个典型云事件, 利用地用逆流虚拟撞击器采集云中颗粒物, 结合单颗粒黑碳光度计和激光雾滴谱仪分析黑碳浓度及云参数特征, 探讨黑碳云内清除率及其影响因素。结果表明: 进入云内的黑碳约占整体的 20%, 而云中含黑碳云滴的占比(4.67%)则少于含黑碳间隙颗粒的占比(15.31%); 黑碳的分粒径质量清除率和数量清除率接近, 变化范围均为 28%~59%; 高液态含水量和云滴数浓度有利于黑碳云内清除率的增加, 而黑碳云内清除率会随黑碳总浓度的增加而降低, 各因素对于黑碳云内清除的影响由大到小为: 云滴数浓度>液态含水量>总黑碳浓度。

关键词: 云事件过程; 黑碳气溶胶; 云内清除率; 高山背景地区

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)10-4475-11

In-cloud scavenging characteristics of black carbon in the mountain background region of South China. XU Hai-bao^{1,2}, MA Nan^{1,2*}, YANG Zheng^{1,2}, PENG Long^{1,2}, XIE Lin-hong^{1,2}, HE Yao^{1,2}, TAO Jiang-chuan^{1,2}, HONG Juan^{1,2}, WANG Qiao-qiao^{1,2}, WANG Bo-guang^{1,2}, BI Xin-hui^{3,4,5**} (1.Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2.Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Guangzhou 511443, China; 3.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4.Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou 510640, China; 5.Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Environmental Pollution and Control, Guangzhou 510640, China). *China Environmental Science*, 2022,42(10): 4475~4485

Abstract: During three typical cloud events occurred in the mountain region of South China, a ground-based counterflow virtual impactor was used to collect particulate matter in clouds. A single particle soot photometer and a fog monitor were used to analyze the black carbon (BC) concentration and cloud parameters, respectively. BC in-cloud scavenging efficiency and its influencing factors were discussed. Results showed that the proportion of in-cloud BC was about 20%. 4.67% droplets contained BC, while the proportion of BC-containing interstitial particles is 15.31%. The mass and number scavenging efficiency of BC with different particle sizes were similar, ranging from 28% to 59%. High liquid water content and cloud droplet number concentration were beneficial to the in-cloud scavenging of BC, while BC in-cloud scavenging efficiency decreased with increasing total BC concentration. The order of the influence factors of BC in-cloud scavenging efficiency was cloud droplet number concentration > liquid water content > total BC concentration.

Key words: cloud process; black carbon; in-cloud scavenging; mountain background region

黑碳(BC)作为典型的一次气溶胶组分,具有强烈的吸光特性,具有正的辐射强迫效应^[1-3].位于边界层顶的BC可形成逆温,抑制边界层内污染物的传输和扩散,从而加剧污染物的积累,形成“穹顶效应”^[4-7].此外,BC具有较强的吸附性,会夹带、吸附多环芳烃和重金属等有害物质,进入人体后能间接或直接导致各类呼吸、心肺疾病^[8].BC在大气中的生命周期很大程度上决定于其大气清除过程,而BC清除的主要方式是湿清除^[9].BC湿清除包含了云内清除和云下清除两方面,而过往研究表明云下冲刷对BC湿清

除的贡献并不高^[10-13].因此,大多数BC的湿清除是从活化或者碰并进入云滴开始.虽然有部分BC可能会随着云的蒸发被释放回到大气环境,但BC进入云滴的量在很大程度上影响着BC湿清除的效率.由于

收稿日期: 2022-03-02

基金项目: 基于无人机平台的黑碳颗粒物垂直分布及环境效应评估(41877303);广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队项目(2016ZT06N263);云雾过程对大气颗粒物沉降的影响和数值模拟(2017CYF0210104);2019 广东省科技创新战略专项资金项目(2019B121205004)

* 责任作者, 研究员, nan.ma@jnu.edu.cn; ** 研究员, bixh@gig.ac.cn

观测难度较大,目前 BC 云内清除的观测研究还相对较少。

通常用清除率(SE)定量表征云内 BC 的清除效率^[14]。在国内外已有一些研究报告了不同地区 BC 的云内清除率。有学者发现 Mt.Rax(海拔 1644m)和 Mt.Sonnblick (海拔 3106m)的 BC 清除率较高,分别约为 54%和(74%±19%)^[15-16];Motos 等^[17]在少女峰(海拔 3580m)观测发现不同过饱和度条件下 BC 的清除率介于 50%~100%;Sellegri 等^[18]在法国高山(海拔 1465m)研究发现 BC 质量清除率介于 33%~74%,且大粒径清除率更高。在国内,Ding 等^[19]同样发现在中国北京附近 BC 清除率较高,不同粒径 BC 的清除率介于 60%~90%;然而,Zhang 等^[20]通过单颗粒气溶胶质谱仪研究发现在中国南部 Mt.Tianjing(海拔 1690m)BC 的数量清除率仅为 5%~45%。不同地域环境、不同海拔高度的云内 BC 清除率存在极大的差异,不同的观测方法也会对结论产生影响。因此,使用多种研究方法有助于揭示 BC 清除率的变化特征及其影响因素。

迄今为止,BC 清除率的影响因素仍存在许多争论。有研究者发现 BC 的清除率随液态含水量(LWC)增加而增加^[21-22];但 Sellegri 等^[18]却认为两者之间没有相关。有学者发现 BC 的清除率与 BC 总浓度存在负相关关系^[23-24];但也有学者在研究中没有观察到此相关性^[21]。Cozic 等^[24]报道 BC 清除率与环境温度有关,与云滴数浓度无相关性。Schneider 等^[25]同样发现 BC 清除率与云滴数浓度的相关性较小。此外,有研究者在不同地点观测发现拥有厚包裹层的大粒径 BC 会优先进入云滴^[19-20]。不少研究都表明 BC 清除率与多种因素存在相关关系,多种因素共同影响、改变着 BC 清除率,而目前尚无综合分析多种因素对 BC 清除率影响的报道。

本文基于我国华南高山背景站点的观测实验,使用地用逆流虚拟撞击器和单颗粒黑碳光度计开展云中 BC 清除的观测研究,通过分析 BC 云内清除率的变化情况,探讨 BC 云内清除的特征及影响因素,以提高对 BC 湿清除的认识。

1 数据与方法

1.1 观测实验

观测实验于 2020 年 11 月 24 日~12 月 25 日在

中国南岭天井山山顶(112°53'56"E,24°41'56"N;海拔 1690m)进行。场地被国家森林公园包围,因此几乎不受人为活动的影响。采样期间,72h 后向轨迹表明气团主要来自西南大陆。

观测期间使用了一套可以在云中同时采集云滴蒸发残留物和云间隙颗粒物的采样系统,并以固定时间间隔切换采集两类颗粒物,观测系统示意图 1 所示。使用地用逆流虚拟撞击器(GCVI Model 1205, Brechtel Manufacturing Inc)收集云事件中空气动力学粒径大于 7.5μm 的云滴^[26],通过 GCVI 的蒸发室后,云滴被干燥而得到云滴蒸发残留颗粒(Cloud RES),这部分颗粒物代表云中已进入云滴的颗粒物。通过使用 PM₁ 旋风切割器(SCC 2.229, BGI)获得空气动力学粒径小于 1μm 的颗粒物,采样流量为 16.7L/min,这部分颗粒物称为云间隙颗粒(Cloud INT),代表云中未活化的颗粒物。在两种采样器下游接入一套自动切换采样系统,实现上述 2 个进样口的交替采样。

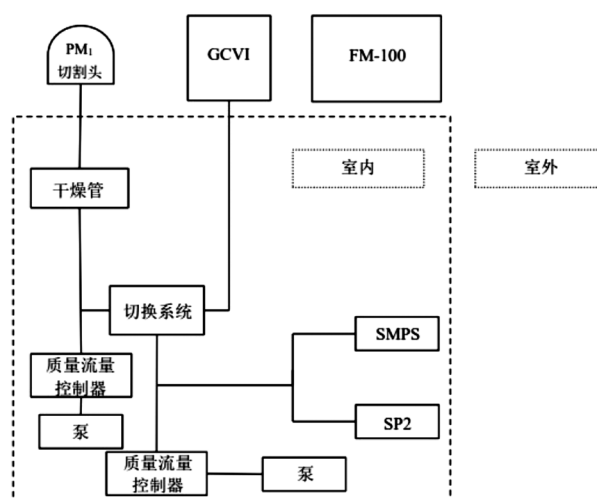


图1 观测期间采样口和仪器的示意

Fig.1 Schematic diagram of the inlets and instrumentation during observation period

对于云间隙颗粒和云滴颗粒,其形状接近球形,本文假定其动力学形状因子 χ 均为1。通过调研文献,假设小于1μm的云间隙颗粒密度为1.62g/cm³,云滴颗粒密度为1g/cm³。根据式(1)计算:

$$D_a = D_p \times \chi \times \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}} \quad (1)$$

式中: D_a 为空气动力学粒径; D_p 为几何粒径; ρ_0 为单

位密度 $1\text{g}/\text{cm}^3$,因此在本文中采集云间隙颗粒的几何粒径小于 $0.79\mu\text{m}$,云滴颗粒的几何粒径大于 $7.5\mu\text{m}$.

1.2 单颗粒黑碳光度计

单颗粒黑碳光度计(SP2,Droplet Measurement Technologies)可以检测单颗粒气溶胶中难熔 BC 的质量和含 BC 颗粒物及非 BC 颗粒物的光学粒径.虽然 SP2 检测分辨率极高(可检测每一个颗粒物),但由于探测器检测范围的限制,只能检测 $200\sim 400\text{nm}$ 的非 BC 颗粒物及核粒径介于 $100\sim 500\text{nm}$ 的含 BC 颗粒物(假定 BC 密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$).因此 SP2 能提供的颗粒信息包括:含 BC 颗粒物和含 BC 颗粒物的数浓度,BC 的质量浓度以及含 BC 颗粒物的核粒径等.

由于每次采样设置的仪器参数不同,仪器的激光强度以及流量参数也会有所改变.因此在此次观测前后用聚苯乙烯颗粒和富勒烯碳对 SP2 的散射和白炽信号进行校准,以获得可靠的散射信号响应峰值与散射颗粒散射截面之间的关系,以及白炽信号峰值和 BC 颗粒质量之间的关系.

1.3 激光雾滴谱仪

激光雾滴谱仪(FM-100,Droplet Measurement Technologies)用于采集测量 $2\sim 50\mu\text{m}$ 云雾滴的粒径谱,可得到环境状态下云滴颗粒物数浓度(N_{drop})、云滴有效粒径(D_{eff})及液态含水量等信息^[27].在观测期间,雾滴谱仪置于观测站点屋顶平台.简单来说,雾滴谱仪的工作原理是:空气以 15m/s 的恒定流速垂直地通过仪器内部的激光束,基于前向散射信号检测可以得到单个云滴的大小和云滴的数量^[28].

1.4 闭合实验及校正

Shingler 等^[26]在不同增流和风洞风速条件下对 CVI 进行测试,发现其无法捕获 $5\sim 20\mu\text{m}$ 粒径范围内所有的云滴颗粒,因此需要引入一个系数校正采集到的颗粒物浓度,这个系数被称为采集效率(TE),采集效率是颗粒物粒径的函数,呈曲线变化.此外,GCVI 采集原理导致采集到的云滴数浓度高于环境中的云滴数浓度,称为富集效应,在后续数据处理中需结合仪器参数的设定估算 GCVI 的富集因子(EF)并进行校正^[29].因此,GCVI 数据需要进行采集效率和富集效应两方面的校正.在本观测实验中,GCVI 设置的鼓风机气流速度为 100m/s ,对应的 EF 值为

6.68.由于 GCVI 对大气环境中小于 $7.5\mu\text{m}$ 云滴的采集效率较低,本文引入“实际采集效率”的概念并设计了一个闭合实验计算 GCVI 的实际采集效率,设计思路为:一台接在 GCVI 后端的扫描迁移率粒度仪(SMPS)经过富集效应校正后得到云滴蒸发残留物数浓度,与雾滴谱仪得到的环境中云滴数浓度进行对比.结果发现 FM-100 测得的数浓度较大,拟合结果斜率约为 1.58.为了使校正更准确,对于 SP2 测量的云滴蒸发残留颗粒数浓度,根据每小时的实际采集效率校正:

$$N_{\text{conc}}^* = \frac{N_{\text{conc}}}{\text{EF}} \times \text{TE}_h \quad (2)$$

式中: N_{conc}^* 表示校正后的云滴蒸发残留颗粒数浓度; N_{conc} 表示校正前 GCVI 采集的颗粒数浓度;EF 表示 GCVI 的富集因子; TE_h 表示小时分辨率的 GCVI 采集效率系数, TE_h 的取值范围介于 0.76 到 3.46 之间.

1.5 BC 云内清除率

在外场在线观测中,过往许多学者将 BC 云内清除率定义为云滴内 BC 浓度占总 BC 浓度(云滴和云间隙中 BC 浓度之和)的比例.需要注意的是,这个清除率反映的是 BC 进入云滴的比例,而非实际湿沉降的比例:

$$\text{SE} = \frac{C_{\text{RES}}}{C_{\text{INT}} + C_{\text{RES}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_{RES} 和 C_{INT} 分别代表颗粒物或颗粒物中某一化学成分在云滴蒸发残留颗粒物和云间隙颗粒中的数浓度或质量浓度.按照质量占比和数量占比可以分为质量清除率(MSE)和数量清除率(NSE).MSE 能更有效地探讨某一气溶胶成分在大气中的整体湿清除率,有助于验证模型模拟的结果.NSE 有助于研究颗粒物湿清除与其物理化学特性之间的联系以及具体清除机制.

2 结果与讨论

2.1 云事件概览

相对于在近地面静风或微风条件下形成的雾过程,观测点位于海拔 1690m 的山顶,受持续且稳定风的作用,因此认为观测得到的均为云事件.本文根据能见度和雾滴谱仪给出的液态含水量定义有效云事件,以能见度低于 3km 和云内液态含水量高于 $0.02\text{g}/\text{m}^3$ 作为有效云事件判别的标志.本次实验

共观测到 3 次有效云事件,以第一次云事件为例(图 2),云过程伴随持续的东北风,风速约为 4.8m/s,云内液态含水量均值为 0.11g/cm³,云滴平均数浓度约为 174 个/cm³,平均 BC 质量和数浓度分别为 0.05μg/m³ 和 62.5 个/cm³.3 次云事件的详细参数如表 1 所示.3 次云事件 BC 总质量浓度的平均值约为

0.1μg/m³,云中总 BC 质量浓度介于 0.005~0.229μg/m³.高山背景云中 BC 质量浓度高于海洋背景^[30-31],但同样低于城市背景雾中 BC 质量浓度^[32-33].在无云条件下含 BC 颗粒物数量的占比为 24.48%,而云滴颗粒和间隙颗粒中含 BC 的数量占比分别为 4.67%和 15.31%.

表 1 3 次有效云事件的气象参数及 BC 平均质量浓度

Table 1 Meteorological parameters and average black carbon mass concentration of the three effective cloud events

云事件序列	观测时间	平均风速(m/s)	主导风向	平均总 BC 质量浓度(μg/m ³)	平均云滴数浓度(个/cm ³)	平均液态含水量(g/m ³)	PM _{2.5} 平均质量浓度(μg/m ³)
CC 1	11-30 6:00 ~ 12-01 12:00	4.8	东北	0.05	174.57	0.11	1.7
CC 2	12-02 5:00 ~ 12-03 1:00			0.13	288.84	0.09	
CC 3	12-03 14:00 ~ 12-04 1:30	7.5	东北	0.13	255.47	0.11	2.32

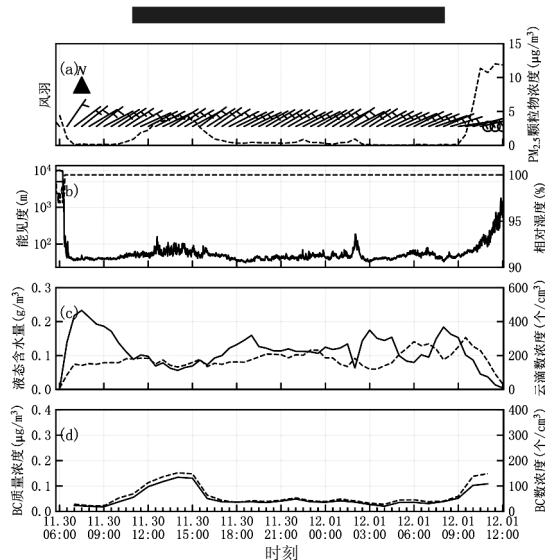
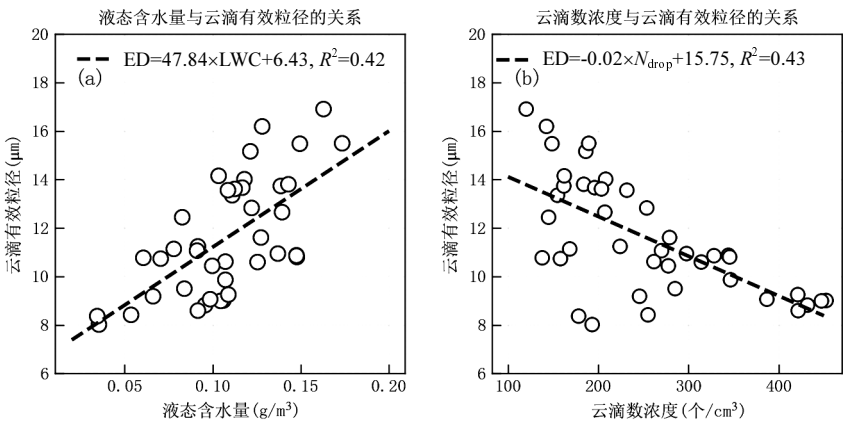


图 2 第一次云事件参数的时间序列

Fig. 2 Measured parameters of the first cloud event
实线对应左 y 轴坐标,虚线对应右 y 轴坐标

以往多基于气象参数(如相对湿度、能见度)或 PM_{2.5} 等区分云事件的不同阶段^[17,34].为了尽量准确地探究云中 BC 清除的情况,减少云形成和消散阶段带来的影响,本文根据雾滴谱仪监测的 LWC 变化区分云发展的不同阶段并选用 3 次云事件中发展和稳定期(如图 2 黑色条形所示)进行分析.当 LWC 急速上升后缓慢下降达到稳定时认定为云发展和稳定期的始点;当 LWC 急速下降前认定为结束点.雾滴谱仪测得的云发展和稳定期 LWC 的变化范围介于 0.04~0.175g/m³,与以往在此地区观测得到的 LWC 相似,Deng 等^[35]在 1999~2001 冬季这一地区观测得到 LWC 范围为 0.11~0.15g/m³,Sun 等^[36]通过云水收集器研究表明夏季 LWC 介于 0.12~0.19g/m³.

2.2 云参数特征及其与 BC 的关系



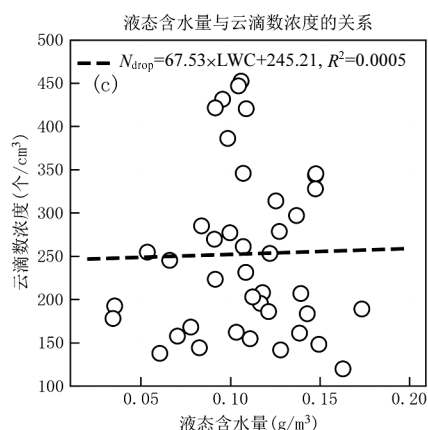


图3 云参数之间的相关关系

Fig.3 The relationship between cloud parameters

虚线为拟合直线,数据点代表 1h 数据

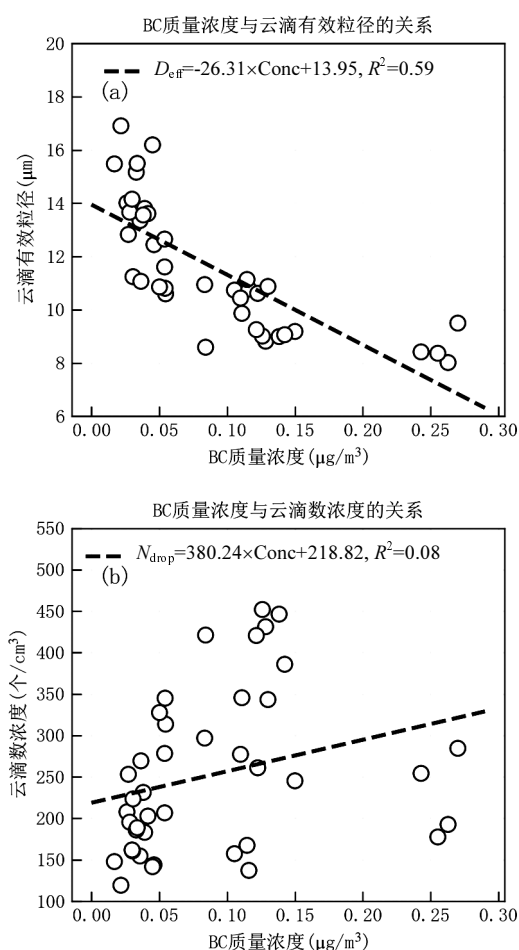
图4 云参数 D_{eff} 和 N_{drop} 与 BC 质量浓度的关系

Fig.4 The relationship between the effective diameter of cloud droplets, the number concentration of cloud droplets and the mass concentration of BC, respectively

虚线为拟合直线,数据点代表 1h 数据

的观测数据(1h 分辨率),分析各项云参数之间以及与 BC 总质量浓度的关系.值得注意的是,BC 总质量浓度为云滴蒸发残留颗粒和云间隙颗粒中的 BC 质量浓度之和.如图 3 所示, D_{eff} 和 N_{drop} 呈负相关关系 ($R^2=0.43$), D_{eff} 和 LWC 存在正相关关系 ($R^2=0.42$),而 N_{drop} 与 LWC 不存在明显的相关关系.因此,后续将 LWC 和 N_{drop} 作为 2 个独立变量探索其对于 BC 云内清除率的影响.

由图 4 可见, D_{eff} 和 N_{drop} 随着 BC 总质量浓度增加而分别下降和上升 (R^2 分别约为 0.59 和 0.08). Twomey 等^[37]提出在相同的大气条件下,云水含量一定时,人为气溶胶增多会导致 N_{drop} 增多, D_{eff} 减小.还有科学家通过实地观测或模式研究表明气溶胶浓度越高,云滴数越多,云滴尺度越小^[38-40].本观测实验中气溶胶与云特征之间的关系与过往研究的结论基本一致.

2.3 分粒径 BC 浓度和清除率

由表 2 可见,BC 的平均 MSE 和 NSE 分别为 47.09% 和 53.41%.MSE 的最大值和最小值相差较大.3 次云事件的平均 NSE 接近,而 MSE 明显受到云特征的影响.国外其他高山地区的 BC 清除率较高: Mt. Rax (海拔 1644m) 处 BC 的 MSE 约为 54%^[15],不同过饱和度条件下少女峰 (海拔 3580m) BC 的 MSE 介于 50%~100%^[17],澳大利亚 Mt. Sonnblick (海拔 3106m) BC 的 MSE 为 (74%±19%)^[21].在国内,有研究表明中国南部 BC 的 NSE 仅为 5%~45%^[20],北京附近不同粒径 BC 的 MSE 则介于 60%~90%^[19].

基于观测期间 3 次有效云事件中发展和稳定期

表 2 3 次有效云事件的 BC 清除率(%)

Table 2 BC scavenging efficiency in the three effective cloud events(%)

云事件 序列	平均质量 清除率	质量清除 率最小值	质量清除 率最大值	平均数量 清除率	数量清除 率最小值	数量清除 率最大值
CC 1	43.15	14.57	84.69	53.40	40.60	72.92
CC 2	48.44	13.45	82.71	53.74	38.45	71.16
CC 3	60.79	32.19	86.17	52.87	40.01	68.86
3 次总和	47.09	13.45	86.17	53.41	38.45	72.92

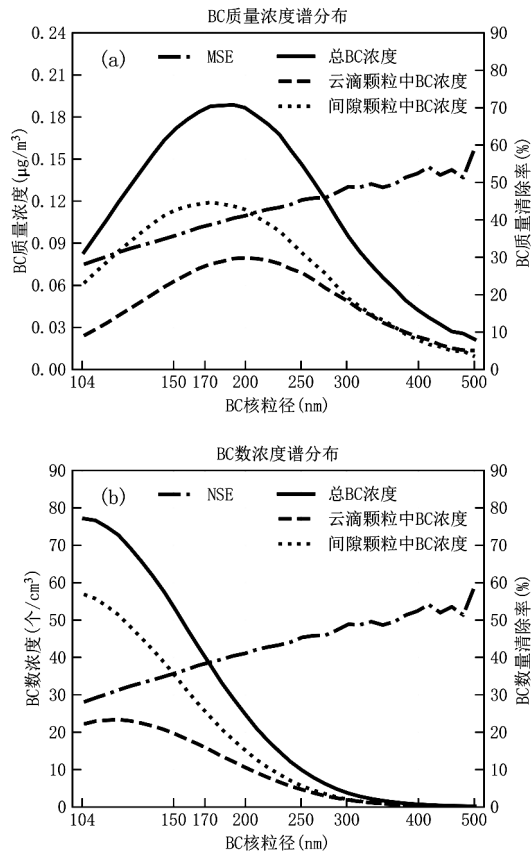


图 5 云滴颗粒、间隙颗粒中及整体 BC 分核粒径质量或数
量浓度

Fig.5 The size-resolved mass and number concentration of
BC core in RES, INT and both

点画线表示 BC 分核粒径的清除率,总浓度为云滴和云间隙颗粒中 BC 浓
度之和

以往的研究主要探究 BC 整体的清除率,而本研究进一步探究了 BC 分粒径的清除率.SP2 可以较为精确地直接给出颗粒物中 BC 核粒径,为了更准确和精细地探究云中 BC 的 MSE 特征,本研究分别基于不同的 BC 核粒径计算了 BC 质量浓度粒径分布和 MSE.如图 5 所示,BC 分粒径的 MSE 和 NSE 均介于 28%~59%.观测发现,云间隙颗粒中 BC 质量浓度和数浓度的峰值($0.12\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 56.85 个/ cm^3)均高于云

滴颗粒,云滴颗粒内 BC 的分粒径质量浓度(实线)峰值粒径介于 170~220nm,云滴颗粒中 BC 质量峰值浓度约为 $0.08\mu\text{g}/\text{m}^3$.在天井山云中 BC 质量峰值粒径略高于 Motos 等^[17]在少女峰所测量云中 BC 的质量峰值粒径.本文对此考虑存在两种可能性:一是两地 BC 的源排放类型不同,不同类型源排放的 BC 质量谱峰值存在差异^[41-42];二是天井山和少女峰的 BC 老化程度不同,活化能力不同,因此即使总的 BC 质量谱分布一致,由于包裹层厚度的差异,进入云滴的 BC 谱分布也可能存在差异.由于缺少两地源排放和混合态信息,因此只能提出这两种假设,无法证实是哪一种原因主导.云内 BC 的质量谱分布峰值粒径大于云外,可能有两方面原因:一是大粒径 BC 比小粒径 BC 更容易进入云滴进而被清除,观测和模型模拟都曾发现 BC 的清除率随着粒径增大而增加^[18,20,30,43];二是云内 BC 碰并进入云滴可导致小 BC 聚集成更大的 BC,但由于仪器检测限等原因无法详细评估此机制的贡献.

由此可见,不同地区 BC 的清除率存在较大的差异,可能与大气污染特征以及云的特性差异有关,后续需要在不同地区开展更多相关的研究,以更准确地全面地认识 BC 的湿清除过程.

2.4 BC 云内清除的主要影响因素

以往研究发现有多种因素可能影响 BC 云内清除率,包括 BC 浓度、粒径、包裹层厚度及化学成分、水气过饱和度和 LWC 等.许多学者利用不同的观测手段在不同地区研究了 BC 清除率与上述影响因素的关系^[15,44-47],但并未深入探究 BC 清除率对哪种因素最为敏感.本研究综合对比分析 LWC、BC 总浓度及 N_{drop} 对 BC 清除率的影响程度.基于 3 次云事件中发展和稳定期的数据,讨论各影响因素对 MSE 和 NSE 的作用.

2.4.1 总 BC 浓度对 BC 清除率的影响 如图 6 所示,BC 的 MSE 与总 BC 质量浓度呈负相关关系, R^2 约为 0.39,相关性低于 NSE 与总 BC 数浓度(R^2 约为 0.47).随着 BC 质量浓度从 $0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 增加到 $0.27\mu\text{g}/\text{m}^3$,MSE 从约 60%下降到约 20%,这种负相关关系也体现在 NSE 与总 BC 数浓度的相关性上,这与过往许多学者得到的结论相似^[23-24,33,48].由于云中气溶胶颗粒竞争有限的水蒸气,高颗粒物浓度时能够获得足够的水蒸气而达到活化条件的颗粒较

少,导致低清除率.在大气环境中,BC 浓度与气溶胶浓度呈正相关.当气溶胶浓度升高时,有更多的 BC 进入了云滴,BC 云内清除的绝对量增加,但是由于水汽有限,云中 BC 的增加幅度要小于 BC 浓度的增加幅度,因此 BC 云内清除率与 BC 总浓度呈现出负相关关系.

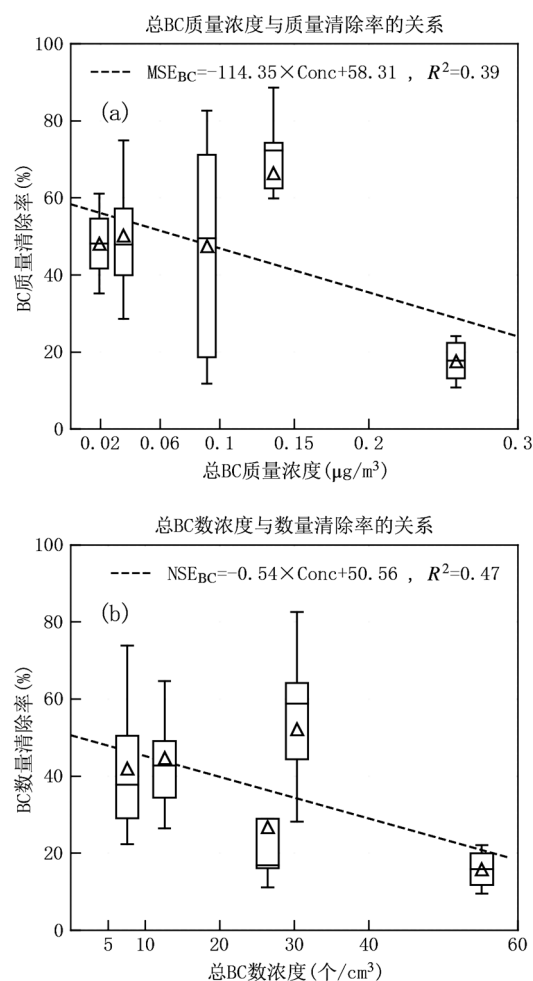


图 6 BC 的 MSE 和 NSE 与总 BC 浓度的关系及拟合直线

Fig.6 MSE or NSE of BC as a function of total BC mass or number concentration, giving a fitting straight line
箱体反映 SE 的分布情况,正三角形代表箱体数据的平均值

2.4.2 云内液态含水量对 BC 清除率的影响 由图 7 可见,BC 的 MSE(或 NSE)均随着云内 LWC 升高而明显增加,并在 LWC 高值处达到峰值平原.从拟合曲线(虚线)可知 MSE 峰值平原约为 60%,NSE 峰值平原约为 50%.基于 MSE 与 LWC 的拟合曲线猜测在低 LWC 条件时,有相当一部分含 BC 颗粒因没有足够的可凝结水汽所以不能活化云滴,此时 LWC 是限制含 BC 颗粒活化的主要因素;在高 LWC 条件下,

其他影响因素例如 BC 粒径和混合态可能是限制其活化的主要原因.过往有学者在不同地区使用不同方法研究 LWC 对 BC 清除率的影响作用,均发现 BC 清除率与 LWC 呈正相关关系并最终趋于一个峰值平原^[21-22,24].

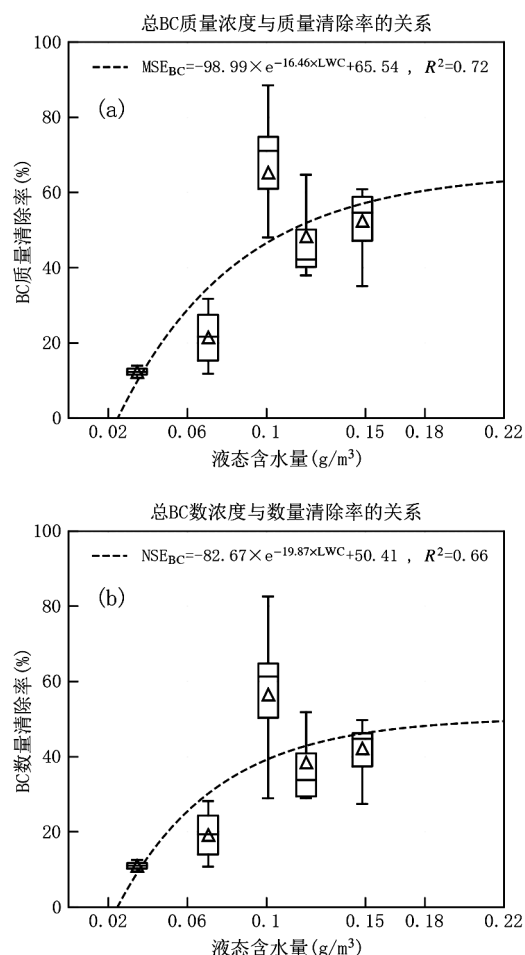


图 7 BC 的 MSE 和 NSE 与 LWC 的关系及指数拟合曲线

Fig.7 MSE or NSE of BC as a function of LWC, giving an exponential fitting curve

箱体反映 SE 分布情况,正三角形代表箱体数据的平均值

2.4.3 云滴数浓度对 BC 清除率的影响 如图 8 所示,随着 N_{drop} 增加,BC 的 MSE 和 NSE 均升高,而且相关程度很高, R^2 均约为 0.96.当 N_{drop} 达到 452 个/ cm^3 时,MSE 和 NSE 分别约为 70%和 63%.这一结论与过往研究存在差异,Cozic 等^[24-25]都曾表示 BC 清除率与 N_{drop} 不存在任何关系,而本研究则发现 BC 的 MSE 和 NSE 均与 N_{drop} 存在较强的正相关,这一发现暗示了在天井山地区碰并可能对于 BC 的云内清除具有较高的贡献.当云滴数浓度较高时,BC 与其碰

并概率也越大,造成 MSE 和 NSE 的上升.

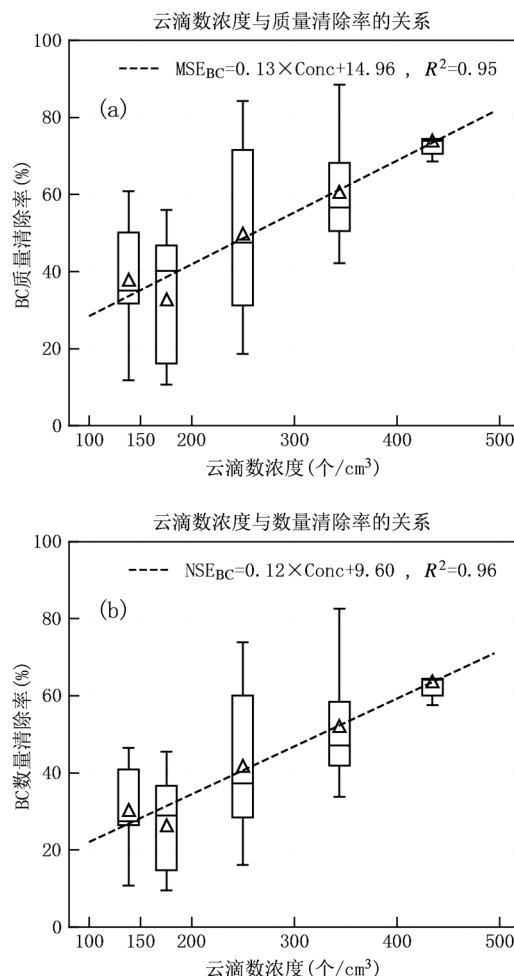


图 8 BC 的 MSE 和 NSE 与 N_{drop} 的关系及拟合直线
Fig.8 MSE or NSE of BC as a function of cloud droplet concentration, giving a fitting straight line
箱体反映 SE 分布情况,正三角形代表箱体数据的平均值

2.5 云参数对 BC 清除率影响的敏感性分析

为探究哪种因素对 BC 云内清除的影响最大,设计敏感性实验:以 LWC、总 BC 浓度及 N_{drop} 这 3 个影响因素作为自变量,以 BC 的质量(或数量)清除率作为因变量,统计三种自变量增加自然变化范围的 10%后因变量的改变,并将各自变量视为独立变量进行多元线性回归分析.但本敏感性分析也存在一定的局限性:一是此分析是基于各影响因素与清除率的拟合关系展开,选取均值作为变化起点,特定环境条件下的情况未进行探究;二是影响因素的单位不同,自变量前的系数也随之改变,但是影响程度不会改变.

如图 9 所示,与前文分析结果一致,LWC 和 N_{drop}

增加会导致清除率上升,而总 BC 浓度增加会导致清除率降低.其中, N_{drop} 对 BC 清除率的影响最大(MSE 为+6.49%,NSE 为+7.11%),总 BC 浓度的影响最小(MSE 为-2.16%,NSE 为-2.92%),LWC 对 MSE 和 NSE 的贡献分别为+5.26%和+4.36%,整体影响程度由大到小的顺序为: $N_{\text{drop}} > \text{LWC} > \text{总 BC 浓度}$.

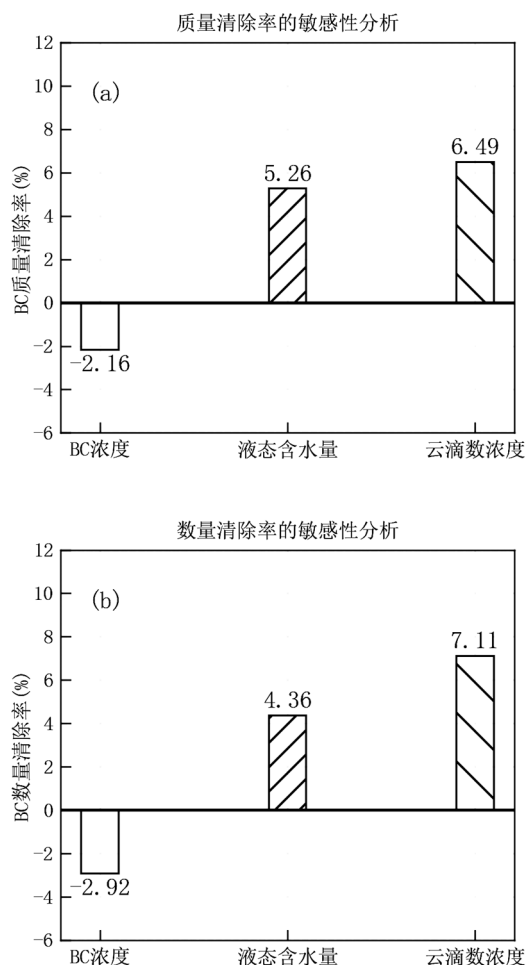


图 9 BC 总浓度、LWC 和 N_{drop} 3 种影响因素增加自然变化范围 10%时 BC 的 MSE 和 NSE 变化百分比

Fig.9 The percentage change of BC MSE and NSE when three influencing factors such as total BC concentration, LWC and cloud droplet number concentration change +10%, respectively

几种因素共同改变着 BC 的清除率,因此本文通过多元线性回归来表征这种共同作用.如前文分析,3 种影响因素没有相关关系,可以视为相互独立的变量.以 LWC、总 BC 浓度及 N_{drop} 3 种独立的影响因素作为自变量,对 BC 质量(或数量)清除率进行多元线性回归分析.基于预测集得到的 MSE 和 NSE 多元回归方程为:

$$\text{MSE} = 0.21 + 0.0012 \times \text{LWC} - 2.03 \times \text{BC}_{\text{conc}} + 0.0018 \times N_{\text{drop}} \quad (4)$$

$$\text{NSE} = 0.23 + 0.57 \times \text{LWC} - 0.0087 \times \text{BC}_{\text{conc}} + 0.0017 \times N_{\text{drop}} \quad (5)$$

式中: LWC 代表气溶胶液态含水量, g/m^3 ; BC_{conc} 代表总 BC 质量浓度或数浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 或个/ cm^3 ; N_{drop} 代表云滴数浓度, 个/ cm^3 。

从图 10 可知, BC 质量和数量清除率的多元回归方程的方差分别约为 0.56 和 0.59。总的来说, BC 质量和数量清除率的拟合方程差异不大, 均能反映各影响因素对其的贡献程度。

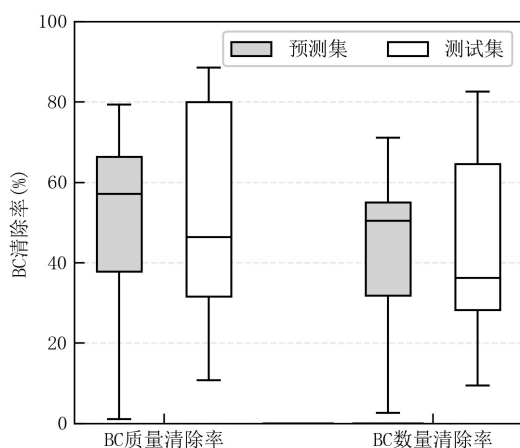


图 10 BC 质量和数量清除率的多元线性回归分析及拟合方程

Fig.10 Multiple linear regression analysis and fitting equations of mass or number scavenging efficiency of BC particles

图中阴影箱体为预测集, 空心箱体为测试集

2.6 讨论

由于观测时间的限制, 本文仅基于 3 次云事件案例分析了云参数对于 BC 云内清除率的影响。固然, 不同类型的云事件中各个参量的差异性更大, 基于较多数量和种类的云过程得到的各参量对于 BC 云内清除的影响具有更好的普适性, 但本研究的分析结果对于华南地区冬季的云事件具有良好的代表性。

针对气溶胶云内清除的观测一直以来是一个难度较大的课题。飞机平台可以有针对性地进入云中观测, 但成本较大且可观测时间较短; 而基于高山站点可在相对长的时间内连续观测, 但对于云事件的捕捉只能以“守株待兔”的方式, 无法捕捉到大量的不同类型的云过程。然而, 以图 2 所示的第一次云事件为例, 在整个过程中站点都处于稳定的东北风

下, 风速约 4.8 m/s, 这表明所观测的并不是一块静止气团的时间变化过程, 而是一次大范围的云过程中不同位置的云特性, 既包含了云的时间演化, 事实上也包含了空间上的变化。在一个大范围的云过程中, 不同位置的云虽然具有相似性, 但其中气溶胶、水汽、温度等存在空间上的差异, 因此可以基于此研究影响因素的作用。目前在国内, BC 云内清除的观测研究还较少, 针对我国污染条件下 BC 云内清除特征的认识较为缺乏。本观测研究虽然仅基于 3 个云事件案例, 具有一定的局限性, 但本研究提供的数据集和 BC 云内清除影响因素的分析对于更好地认识 BC 云内清除这一问题具有一定价值。

3 结论

3.1 在华南高山背景地区, 云中 BC 质量浓度低于城市地区, 变化范围为 $0.005 \sim 0.229 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 平均 MSE 约为 47.09%, 高于城市地区, 说明经过长距离传输的 BC 更容易被清除。BC 质量峰值粒径介于 170~220 nm, 云内 BC 的质量峰值粒径大于云外, 说明在云内 BC 的碰并可能会导致质量峰值粒径产生偏移。

3.2 在华南高山背景地区, BC 的分粒径 MSE 和 NSE 相差不大, 变化范围均为 28%~59%。BC 的云内清除率均随着 LWC 升高而增加, 呈指数增长模式, 与总 BC 质量浓度呈负相关, 与云滴数浓度呈正相关。

3.3 通过多因素敏感性分析实验, 分析多因素对 BC 云内清除率的影响, 并给出多元线性拟合方程, 发现在华南高山背景地区云滴数浓度对 BC 清除率的影响最大, 总 BC 浓度的影响最小, 影响程度由大到小的顺序为: $N_{\text{drop}} > \text{LWC} > \text{总 BC 浓度}$ 。

参考文献:

- [1] Japar S, Brachaczek W, Gorse Jr R, et al. The contribution of elemental carbon to the optical properties of rural atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 20(6): 1281-1289.
- [2] Hansen A, Kapustin V, Kopeikin V, et al. Optical absorption by aerosol black carbon and dust in a desert region of central Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27(16): 2527-2531.
- [3] 张 华, 马井会, 郑有飞. 黑碳气溶胶辐射强迫全球分布的模拟研究 [J]. *大气科学*, 2008, 32(5): 1147-1158.
Zhang H, Ma J H, Zheng Y F. The study of global radiative forcing due to black carbon aerosol [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese)*, 2008, 32(5): 1147-1158.
- [4] Huang X, Ding A, Wang Z, et al. Amplified transboundary transport of haze by aerosol-boundary layer interaction in China [J]. *Nature*

- Geoscience, 2020,13(6):428–434.
- [5] Wang Z, Huang X, Ding A. Dome effect of black carbon and its key influencing factors: a one-dimensional modelling study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(4):2821–2834.
- [6] Ding A J, Huang X, Nie W, et al. Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(6):2873–2879.
- [7] Huang X, Wang Z, Ding A. Impact of aerosol-PBL interaction on haze pollution: multiyear observational evidences in North China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018,45(16):8596–8603.
- [8] Jurado E, Dachs J, Duarte C M, et al. Atmospheric deposition of organic and black carbon to the global oceans [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(34):7931–7939.
- [9] Lin W, Zhu T, Xue T, et al. Association between changes in exposure to air pollution and biomarkers of oxidative stress in children before and during the Beijing Olympics [J]. *Am. J. Epidemiol.*, 2015,181 (8):575–83.
- [10] Levin Z, Teller A, Ganor E, et al. Role of aerosol size and composition in nucleation scavenging within clouds in a shallow cold front [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003,108(D22):4700.
- [11] Andronache C. Estimated variability of below-cloud aerosol removal by rainfall for observed aerosol size distributions [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2003,3(1):131–143.
- [12] Mori T, Kondo Y, Ohata S, et al. Wet deposition of black carbon at a remote site in the East China Sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014,119(17):10485–10498.
- [13] Budhavant K B, Rao P S P, Safai P D, et al. Black carbon in cloud-water and rain water during monsoon season at a high altitude station in India [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,129:256–264.
- [14] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013,118(11):5380–5552.
- [15] Hitznerberger R, Berner A, Giebl H, et al. Black carbon (BC) in alpine aerosols and cloud water—concentrations and scavenging efficiencies [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(30):5135–5141.
- [16] Hitznerberger R, Berner A, Kromp R, et al. Black carbon and other species at a high-elevation European site (Mount Sonnblick, 3106m, Austria): Concentrations and scavenging efficiencies [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000,105(D20):24637–24645.
- [17] Motos G, Schmale J, Corbin J C, et al. Cloud droplet activation properties and scavenged fraction of black carbon in liquid-phase clouds at the high-alpine research station Jungfraujoch (3580m a.s.l.) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(6):3833–3855.
- [18] Sellegri K. Size-dependent scavenging efficiencies of multicomponent atmospheric aerosols in clouds [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003,108(11):4334.
- [19] Ding S, Zhao D, He C, et al. Observed interactions between black carbon and hydrometeor during wet scavenging in mixed-phase clouds [J]. *Geophysical Research Letters*, 2019,46(14):8453–8463.
- [20] Zhang G, Lin Q, Peng L, et al. The single-particle mixing state and cloud scavenging of black carbon: a case study at a high-altitude mountain site in southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017,17(24):14975–14985.
- [21] Kasper-Giebl A, Koch A, Hitznerberger R, et al. Scavenging efficiency of ‘aerosol carbon’ and sulfate in supercooled clouds at Mt. Sonnblick (3106m asl, Austria) [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2000, 35(1):33–46.
- [22] Yang Y, Lin Q, Fu Y, et al. Stage-resolved in-cloud scavenging of submicron and BC-containing particles: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2021,244:117883.
- [23] Gieray R, Wieser P, Engelhardt T, et al. Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 1997,31(16):2491–2502.
- [24] Cozic J, Verheggen B, Mertes S, et al. Scavenging of black carbon in mixed phase clouds at the high alpine site Jungfraujoch [J]. *Atmospheric Chemistry*, 2007,7(7):1797–1807.
- [25] Schneider J, Mertes S, Van Pinxteren D, et al. Uptake of nitric acid, ammonia, and organics in orographic clouds: mass spectrometric analyses of droplet residual and interstitial aerosol particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017,17(2):1571–1593.
- [26] Shingler T, Dey S, Sorooshian A, et al. Characterisation and airborne deployment of a new counterflow virtual impactor inlet [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012,5(6):1259–1269.
- [27] Eugster W, Burkard R, Holwerda F, et al. Characteristics of fog and fogwater fluxes in a Puerto Rican elfin cloud forest [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2006,139(3/4):288–306.
- [28] Sampurno Bruijnzeel L, Eugster W, Burkard R. Fog as a hydrologic input [Z]. *Encyclopedia of Hydrological Sciences*, 2005.
- [29] Twohy C H, Schanot A J, Cooper W A. Measurement of condensed water content in liquid and ice clouds using an airborne counterflow virtual impactor [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1997,14(1):197–202.
- [30] Baumgardner D, Subramanian R, Twohy C, et al. Scavenging of black carbon by ice crystals over the northern Pacific [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008,35(22):815.
- [31] Schroder J C, Hanna S J, Modini R L, et al. Size-resolved observations of refractory black carbon particles in cloud droplets at a marine boundary layer site [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(3):1367–1383.
- [32] Motos G, Schmale J, Corbin J C, et al. Droplet activation behaviour of atmospheric black carbon particles in fog as a function of their size and mixing state [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(4):2183–2207.
- [33] Hallberg A, Ogren J, Noone K, et al. Phase partitioning for different aerosol species in fog [J]. *Tellus B*, 1992,44(5):545–555.
- [34] Dupont J-C, Haeffelin M, Protat A, et al. Stratus-fog formation and dissipation: A 6-day case study [J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 2012,143(1):207–225.
- [35] Deng X Q, Wu D, Shi Y Q, et al. Comprehensive analysis of the macro- and micro-physical characteristics of dense fog in the area south of the Nanling Mountains [J]. *Journal of Tropical Meteorology*, 2008,14(1):11–14.
- [36] Sun W, Fu Y, Zhang G, et al. Measurement report: Molecular characteristics of cloud water in southern China and insights into aqueous-phase processes from Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,

- 2021,21(22):16631–16644.
- [37] Twomey S. Pollution and the planetary albedo [J]. *Atmospheric Environment*, 1974,8(12):1251–1256.
- [38] Lu M-L, Feingold G, Jonsson H H, et al. Aerosol-cloud relationships in continental shallow cumulus [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008,113(15):201.
- [39] Gustafson Jr W I, Berg L K, Easter R C, et al. The explicit-cloud parameterized-pollutant hybrid approach for aerosol-cloud interactions in multiscale modeling framework models: tracer transport results [J]. *Environmental Research Letters*, 2008,3(2):025005.
- [40] Xue H, Feingold G. Large-eddy simulations of trade wind cumuli: Investigation of aerosol indirect effects [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2006,63(6):1605–1622.
- [41] Liu D, Joshi R, Wang J, et al. Contrasting physical properties of black carbon in urban Beijing between winter and summer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(10):6749–6769.
- [42] Liu D, Allan J D, Young D E, et al. Size distribution, mixing state and source apportionment of black carbon aerosol in London during wintertime [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(18):10061–10084.
- [43] Ching J, West M, Riemer N. Quantifying impacts of aerosol mixing state on nucleation-scavenging of black carbon aerosol particles [J]. *Atmosphere*, 2018,9(1):17.
- [44] Liu D, Allan J, Whitehead J, et al. Ambient black carbon particle hygroscopic properties controlled by mixing state and composition [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(4):2015–2029.
- [45] Ohata S, Moteki N, Mori T, et al. A key process controlling the wet removal of aerosols: new observational evidence [J]. *Sci. Rep.*, 2016,6(1):1–9.
- [46] Browse J, Carslaw K S, Arnold S R, et al. The scavenging processes controlling the seasonal cycle in Arctic sulphate and black carbon aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(15):6775–6798.
- [47] Ma Y, Li S, Zheng J, et al. Size-resolved measurements of mixing state and cloud-nucleating ability of aerosols in Nanjing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017,122(17):9430–9450.
- [48] Hallberg A, Noone K, Ogren J, et al. Phase partitioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994,19(1):107–127.

致谢：本次观测实验的气象数据由广东省韶关市天井山观测站提供，在此表示感谢。

作者简介：徐海保(1997–),男,广东广州人,暨南大学硕士研究生,主要从事云雾黑碳方面的研究。