老化过程对大气黑碳颗粒物性质及其气候效应的影响

谭天怡¹, 郭松¹, 吴志军¹, 何凌燕², 黄晓锋², 胡敏^{1*}

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

2. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 城市人居环境科学与技术实验室, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: minhu@pku.edu.cn

2020-06-21 收稿, 2020-08-24 修回, 2020-08-26 接受, 2020-09-02 网络版发表

国家自然科学基金(91844301, 41977179, 41875149)资助

摘要 黑碳颗粒物是人类活动排放到大气中的重要温室物种, 但对其气候效应的认知仍然存在很大的不确定性。老化过程对黑碳颗粒物性质的改变, 是造成这种不确定性的主要来源。针对黑碳老化这一研究热点, 本文综述了国内外基于实验室和外场研究的进展, 从影响黑碳微观性质的角度出发, 总结梳理了老化过程对黑碳混合态, 包括形貌和化学组分的影响, 并在此基础上, 探讨了与气候效应相关的黑碳颗粒物的吸光性、吸湿性、云凝结核与冰核活性在老化过程中的变化。伴随着老化过程的进行, 黑碳颗粒物由初始的外混态向内混态转变, 形貌由枝杈状结构经填充-塌缩-持续被包裹的过程逐渐演变成近似球形的核壳结构。黑碳颗粒物中的化学组分在排放初期会受到共同排放组分的影响, 并在老化过程中表现出二次组分增加的趋势。由于包裹物在黑碳外层的累积, 老化过程会导致黑碳颗粒物吸光性的增强, 但增强倍数受到包裹物厚度、形貌和化学组分的共同影响。并且, 在讨论颗粒物群体的吸光增强倍数时, 黑碳颗粒物之间混合态的非均一性也需要纳入考虑。老化过程会增强黑碳颗粒物的吸湿性与云凝结核活性, 这与包裹物本身的性质密切相关, 但相关的外场研究还十分缺乏。针对黑碳颗粒物是否具有冰核活性以及老化过程是否会改变其活性的问题, 现有研究仍然没有定论。在此基础上, 本文提出了黑碳老化未来的研究方向: 探究真实燃烧条件下不同来源黑碳颗粒物的理化特性与老化特征; 在不同大气环境中开展综合观测, 识别出复杂大气条件下影响黑碳老化的关键因素; 推动黑碳老化促进区域大气污染的机制研究; 加强黑碳颗粒物与间接气候效应相关的性质研究。

关键词 黑碳, 大气颗粒物, 老化, 气候变化, 混合态, 颗粒物形貌

黑碳(black carbon)颗粒物是由碳质燃料的不完全燃烧排放到大气中的重要一次颗粒物(由排放源直接排放到环境中的颗粒物)。黑碳颗粒物对不同波长的可见光均具有强烈的吸收能力。新鲜排放的黑碳颗粒其吸光能力通常用质量吸光截面(mass absorption cross-section, MAC)来衡量, 在550 nm波长下为 $7.5 \pm 1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ^[1], 远高于其他吸光性颗粒物(如沙尘和棕色碳, 棕色碳是各种吸光性有机物的总称)。黑碳颗粒物是大

气中重要的温室物种, 其对全球辐射强迫的影响仅次于 CO_2 ^[1]。

大气中的黑碳颗粒物会在传输过程中与多种来源的颗粒物和气态污染物之间发生复杂的物理化学作用, 对黑碳颗粒物的性质产生影响, 从而改变了其在大气中的行为, 进而影响了黑碳的环境效应, 给气候模型的模拟带来很大的不确定性。这一系列复杂的过程被称为黑碳的老化。对黑碳老化过程的充分认识, 将有助于

引用格式: 谭天怡, 郭松, 吴志军, 等. 老化过程对大气黑碳颗粒物性质及其气候效应的影响. 科学通报, 2020, 65: 4235–4250

Tan T Y, Guo S, Wu Z J, et al. Impact of aging process on atmospheric black carbon aerosol properties and climate effects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 4235–4250, doi: 10.1360/TB-2020-0745

阐明黑碳颗粒物在气候系统中的作用,从而更准确地评估黑碳颗粒物对全球气候的影响. 本文将主要基于实验室研究和外场观测的结果,综述现有研究在黑碳老化方面的研究进展,从而为模型模拟黑碳的气候效应提供全面的科学依据.

1 黑碳颗粒物的来源、老化过程与环境效应

黑碳颗粒物产生于碳质燃料(化石燃料或生物质)的燃烧过程,当氧气不足以完全燃烧时,就会产生黑碳^[1,2]. Bond等人^[1]使用源清单的方法估算了2000年全球黑碳的排放总量为7500 Gg(不确定性为2000~29000 Gg). Hoesly等人^[3]计算了不同的人为源排放的黑碳在1750~2014年间的逐年排放量(图1),从中可以发现,自2000年起,中国以及全球的黑碳排放量均呈现迅速增长的态势. 其中民用相关的排放占比最大,其次是交通和能源. 在燃料类型方面,研究表明生物质燃烧是全球黑碳的主要排放源^[1],而煤燃烧是中国占比最大的黑碳排放源^[4].

各种燃烧源排放的黑碳颗粒物在大气传输过程中将通过碰并(coagulation)、凝结(condensation)和非均相氧化(heterogeneous oxidation)等过程与多种来源的颗粒物和气态污染物之间发生相互作用,导致黑碳颗粒物在混合态、形貌、粒径和化学组成上发生变化,并进一步影响黑碳的光学性质、吸湿性、云凝结核与冰核活性. 这个过程被称为黑碳的“老化(aging)”. 老化后的黑碳颗粒物具有吸湿能力,且能够活化成为云凝结核,从而参与并影响云的形成. 与此同时,黑碳颗粒物通过湿沉降被清除的概率增加,缩短了其在大气中的停留时间(图2).

黑碳颗粒物独特的性质和老化过程使其在影响全球气候、加剧区域大气污染以及人体健康效应等方面扮演了重要的角色. (1) 影响全球辐射平衡: 黑碳颗粒物影响全球辐射平衡的途径复杂,它既可以通过对光的吸收和散射产生直接的辐射强迫,又可以通过参与云的形成以及沉降到冰/雪表面后对地表反照率的改变等途径产生间接的辐射强迫^[5]. 其间接的气候效应与黑

图1 (网络版彩色) 不同人为源排放的黑碳总量在全球(a)与中国(b)的年际变化(1750–2014年). 数据来自文献^[3]

Figure 1 (Color online) Annual variation (1750–2014) of black carbon emission from different anthropogenic sources in the global (a) and China (c). Data from Ref. ^[3]

图2 (网络版彩色) 黑碳颗粒物的来源、老化过程与气候效应

Figure 2 (Color online) Sources, aging process and climate effects of black carbon

碳的吸湿性、云凝结核活性和冰核活性有关。Bond等人^[1]综合考虑全部的影响途径估算了工业时代(1750~2005年)黑碳的总辐射强迫值为 $+1.1 \text{ W m}^{-2}$, 但不确定性很大, 90%的不确定区间为 $+0.17 \sim +2.1 \text{ W m}^{-2}$ 。(2) 加剧区域大气污染: 黑碳颗粒物吸光后可以加热上层大气同时阻止部分太阳辐射进入地表大气, 从而增强了大气的稳定度, 推动了区域大气污染的形成^[6,7]。此外, 特殊的形貌结构使黑碳颗粒物具有很大的比表面积(约 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 为大气痕量气体在其表面的非均相反应提供了较大潜力, 成为大气化学反应的载体^[8,9], 促进了二次颗粒物的生成^[10]。(3) 黑碳的健康效应: 当人体暴露在大气黑碳颗粒物的环境中健康会受到影响, 心血管、呼吸和神经系统疾病都与大气中黑碳颗粒物的浓度呈正相关^[11,12], 黑碳颗粒物的危害性很可能超过其他大气细颗粒物组分^[11]。Janssen等人^[13]的研究在评估交通限行政策对寿命的影响时, 发现以黑碳颗粒物为目标的削减所增加的寿命较以 $\text{PM}_{2.5}$ 等效质量目标的削减高出4~9倍。

2 黑碳老化的研究方法

实验室模拟是研究黑碳老化的重要途径。实验室模拟通常有两种方式: 其一, 将实际燃烧源排放出来的含有黑碳颗粒物和其他气态前体物的混合气团直接通入烟雾箱(smog chamber)或流动管(flow tube)等装置进行模拟; 其二, 使用实验室自制的黑碳颗粒物(例如丙烷燃烧产物或黑碳标准品)经过滤后通入烟雾箱或流动管中, 并在其中加入一种或几种颗粒物的气态前体物。通过调节烟雾箱或流动管中的光照和湿度等条件, 使气态前体物或他们的气相反应产物在黑碳表面凝结抑或发生非均相反应, 从而实现对黑碳老化过程的模拟。在烟雾箱外部, 通过连接各种测量颗粒物性质的仪器, 追踪老化过程中黑碳性质的演变。根据气态前体物的种类, 可以将现有的实验室研究分成无机和有机物包裹两大类。无机气态前体物较多使用的是硫酸蒸汽, 通过让气态硫酸在黑碳表面凝结来模拟黑碳老化^[14~20]。有机包裹物根据老化途径又可分为两类: 一类是利用各种有机酸的凝结来模拟黑碳老化^[18,21~25]; 另一类是通过光化学氧化反应在黑碳表面生成二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA)。根据实际大气中SOA来源的不同, 有机包裹物的实验室研究又可以分为人为源排放的挥发性有机物(anthropogenic volatile organic compounds, AVOCs)^[19,26~30]和生物源排放

的挥发性有机物(biogenic volatile organic compounds, BVOCs)^[19,20,31~34]两类。除此之外, 有极少数研究使用无机和有机混合的气态前体物来模拟黑碳老化^[35], 尽管这种情况更加接近实际大气。实际大气中黑碳颗粒物的来源广泛, 不同燃料类型和燃烧条件产生的黑碳颗粒物在初始性质上可能就存在差异。并且不同燃烧源排放出的其他气态和颗粒态物种可能会在排放初期就参与了黑碳的老化。随后, 在大气传输过程中, 各种来源排放出的一次颗粒物和一次气态污染物与经过大气反应生成的二次颗粒物与气态中间产物都可能参与黑碳的老化。因此, 实验室模拟对老化过程的简化一定程度上限制了实验结果的适用性。

外场观测作为另一种研究黑碳老化必不可少的手段, 其难点在于从复杂的颗粒物类别中分辨出黑碳颗粒物并实现对其性质的测量。单颗粒黑碳光度计(single particle soot photometer, SP2)的出现一定程度上解决了这一难题。借助激光诱导白炽技术^[36](laser-induced incandescence, LII), SP2可以区分含有黑碳和不含黑碳的颗粒物, 并准确定量单个颗粒物中难熔性黑碳(refractory BC, rBC)的质量, 得到基于质量等效粒径(mass-equivalent diameter)的谱分布特征。在此基础上借助MIE模型^[37], SP2还可以实现黑碳混合态的定量。此外, 还有研究基于SP2的测量实现了黑碳形貌的表征^[38,39]。然而SP2也有其局限性, 例如测量的粒径范围有限(散射通道的粒径测量范围仅为200~400 nm), MIE模型的核壳形貌假设和固定的输入参数(黑碳与非黑碳组分的密度、复折射指数等)与实际情况存在差异等。为此, 有研究通过仪器间的联用解决了部分问题, 例如Liu等人^[40]使用CPMA-SP2联用技术实现了在不进行形貌假设与模型计算的前提下对黑碳混合态的定量, 并拓宽了SP2测量粒径的范围。此外, 将SP2与气溶胶质谱结合而产生的黑碳气溶胶质谱仪(soot particle aerosol mass spectrometer, SP-AMS)可以实现对黑碳颗粒物化学组分的测定。表1总结了外场观测中研究黑碳老化的常用在线测量仪器与联用技术。除了在线测量技术外, 单颗粒采样与电子显微镜技术的结合也常常被用于研究黑碳的老化, 可以提供真实大气中黑碳颗粒物的形貌信息。相关的技术介绍与仪器可以参考Li等人^[54]的综述文章。尽管外场观测可以实现真实大气条件下黑碳颗粒物性质的表征, 但由于外场观测通常是固定地点, 因此很难对老化过程进行连续的追踪。飞机航测虽然在一定程度上可以解决这一问题, 但是航测研究的

表 1 外场观测中研究黑碳老化的常见在线测量仪器

Table 1 List of online instruments for the study of black carbon aging in field observation

仪器简称	仪器全称	测量原理	生产商	主要测量参数	粒径范围	主要优缺点	应用举例
黑碳的混合态							
SP2	单颗粒黑碳光度计(single particle soot photometer)	激光诱导白炽	DMT, 美国	包裹层厚度	200~400 nm ^{c)}	可实现单颗粒混合态的定量; 测量范围有限	[41~43]
SP-AMS	黑碳气溶胶质谱仪(soot particle aerosol mass spectrometer)	激光诱导白炽, 质谱	Aerodyne Research Inc, 美国	包裹物与黑碳的质量比	PM _{1.0}	可以测量黑碳颗粒物的化学组成; 常规配置下只能测量颗粒物群体的混合态	[44,45]
CPMA-SP2 ^{a)}	离心式颗粒物质量分析仪(centrifugal particle mass analyzer)	离心力与电场力的平衡	Cambustion Ltd, 英国	包裹物与黑碳的质量比	7 nm~1.3 μm ^{c)}	测量的粒径范围大, 无需进行参数假设; 无法测量粒径连续变化的谱分布特征	[40,46]
VTDMA	挥发性串联差分电迁移率分析仪(volatility tandem differential mobility analyzer)	加热前后颗粒物粒径变化	TROPOS研究所研制, 德国 ^{b)}	挥发前后的粒径比	100~600 nm	直接测量加热前后的粒径变化, 无需参数假设; 加热后可能残留难挥发性有机物	[47]
黑碳的光学性质							
PAX PASS	光声气溶胶消光仪(photo-acoustic extinctionometer) 光声黑碳光谱仪(photoacoustic soot spectrometer)	光声法, 浊度计	DMT, 美国	吸收系数与散射系数	PM _{1.0} , PM _{2.5} , PM ₁₀	原位测量, 接近实际大气; 仪器运行受背景噪音的影响, 数据波动较大	[48,49]
AE	黑碳仪(aethalometer)	石英纤维膜采集, 光衰减	Magee Scientific, 美国	吸收系数	PM _{2.5} , PM ₁₀	可同时测量7个波段; 测量的稳定性好; 测量结果受到颗粒物沉积、纤维膜多重散射以及颗粒物散射的影响	[50]
MAAP	多角度吸收光度计(multi-angle absorption photometer)	石英纤维膜采集, 光衰减	Thermo Fisher Scientific, 美国	吸收系数	PM _{2.5} , PM ₁₀	测量的稳定性好; 测量结果受到颗粒物沉积、纤维膜多重散射的影响	[51]
黑碳的吸湿性							
HTDMA-SP2 ^{a)}	加湿串联差分电迁移率分析仪(humidified tandem differential mobility analyzer)	加湿前后颗粒物粒径变化	TROPOS研究所研制, 德国 ^{b)}	吸湿增长因子	30~350 nm ^{c)}	可以实现对黑碳颗粒物吸湿增长因子的直接测量; 搭建联用系统的操作难度较大	[52,53]

a) 两台仪器的联用, 仪器全称、原理、测量范围对应短横线前的仪器; b) 非商业化仪器; c) 针对颗粒物中纯黑碳部分SP2白炽通道的测量范围为70~500 nm(质量等效粒径, 假设密度为1.8 g/cm³)

成本非常高,所以相关的数据还十分欠缺。

准实际大气烟雾箱的出现一定程度上弥补了实验室研究和外场观测的不足。Peng等人^[55,56]在其研究中提出了“准实际”大气烟雾箱(QUasi-Atmospheric aerosol evolution sTudY chamber, QUALITY chamber)的概念:通过将烟雾箱置于真实大气环境下,并将去除颗粒物后的实际大气引入烟雾箱内,从而模拟接近真实大气条件下(光照、温度、湿度与气态污染物浓度等)黑碳的老化过程。应用准实际大气烟雾箱可以实现对不同大气环境下黑碳老化过程的追踪。Peng等人^[55]分别在北京和美国休斯敦开展了黑碳老化的研究,发现北京高污染的大气环境会加速黑碳的老化。尽管准实际大气烟雾箱所提供的模拟环境与实际大气之间仍存在一定的差异,但其在研究复杂大气条件下黑碳老化的问题上仍具有较大的潜力。

3 黑碳颗粒物老化过程中混合态的演变

黑碳颗粒物的混合态(mixing state)与老化程度密切相关,表示的是黑碳与非黑碳(non-BC)颗粒物的混合状态,一般分为两类:外混态(externally mixed)与内混态(internally mixed)^[57]。外混态是指黑碳与非黑碳组分分别存在于不同的颗粒物中,即黑碳颗粒物中只含有黑碳组分而不含其他非黑碳组分。新鲜排放的黑碳颗粒物一般认为是外混的。内混态,是指黑碳与非黑碳组分同时存在于一个颗粒物中,例如黑碳和硫酸盐内混颗粒物,黑碳和有机物内混颗粒物等。黑碳的老化是

一个由外混态向内混态转化的过程。由于混合态的概念无法精确描述单个颗粒物的性质,因此广义的混合态概念还包含了颗粒物的形貌与化学组成。前者主要是用来描述内混态黑碳颗粒物中黑碳与非黑碳组分的空间结构,后者则是指与黑碳发生内混的非黑碳组分的化学组成。

3.1 形貌在老化过程中的演变

实际大气中,完全外混的黑碳颗粒物几乎是不存在的,所以准确来讲,大气中的黑碳颗粒物应该被称为“含黑碳的颗粒物”(BC-containing particles)^[1]。据此,黑碳颗粒物的形貌(morphology)指的是同时含有黑碳和其他化学组分的颗粒物的形貌特征。基于外场观测采集到的单颗粒样品,实际大气中黑碳颗粒物的形貌主要包含4种类型(图3):“薄覆层型(thinly coated type)”——黑碳颗粒物成明显的枝杈状结构,组成颗粒物的初级碳小球表面仅仅覆盖了一层很薄的包裹物(非黑碳组分),该类型可以被近似认为是裸露的黑碳(bare BC);“部分包裹型(partly coated type)”——初始的枝杈状结构仍然被保留,但部分碳小球之间被非黑碳物质填充;“附着型(attached type)”——枝杈状的黑碳仅仅附着在非黑碳颗粒物的表面,抑或只有一部分嵌入到非黑碳颗粒物的内部(剩余部分还露在外面);“完全包裹型(embedded type)”——黑碳完全被非黑碳组分包裹,呈现近似核壳的结构(core-shell type)。不同类型的形貌特征一定程度上反映了不同的老化途径^[38]。“附着

图3 (网络版彩色)实际大气中采集到的不同形貌类型的黑碳颗粒物电子显微镜图。(a1)^[58]和(a2)^[48]为裸露型或薄覆层型;(b1)^[58]和(b2)^[59]为部分包裹型;(c1)^[59]和(c2)^[48]为附着型;(d1)^[60]和(d2)^[54]为核壳型

Figure 3 (Color online) Electron microscopy images of individual BC-containing particles with different morphologies collected in ambient air. Bare or thinly-coated type: (a1)^[58], (a2)^[48]; partly-coated type: (b1)^[58], (b2)^[59]; attached type: (c1)^[59], (c2)^[48]; core-shell type: (d1)^[60], (d2)^[54]

型”结构的黑碳颗粒物,主要通过裸露型黑碳与非黑碳颗粒物的碰并形成,亦可能是黑碳表面的无机盐在水分蒸发后凝结而成;而“包裹型”黑碳则主要是由光化学反应生成的有机或者无机气态前体物在黑碳表面凝结而成,亦可能是含黑碳的颗粒物与其他液态颗粒物碰并形成。

在不同的大气环境下,上述不同形貌的占比呈现一定的差异,可能与气团的老化程度有关,主要体现在背景点相较于城市点而言,包裹型黑碳的占比显著增加。例如Wang等人^[58]的研究分别在交通点、城市点、背景点和山顶点采集了大量的黑碳颗粒物,发现其中完全包裹型黑碳的占比从交通点的5%增加至山顶点的55%,而裸露型黑碳的占比则从64%下降至1%。Ueda等人^[61]借助气团的后向轨迹分析,发现当气团分别受到本地排放和洲际传输的影响时,完全包裹型黑碳的比例可以从30%上升至83%。此外,不同排放源排放出的黑碳颗粒物其形貌也存在差异。例如China等人^[59]在分析野外生物质燃烧产生的颗粒物形貌时,发现约50%的黑碳颗粒物是完全包裹型,仅有4%的黑碳颗粒物是裸露型。Liu等人^[48]在英国冬季(受城市源影响)采集到的颗粒物样品中发现,超过60%的黑碳颗粒物属于部分包裹型,完全包裹型的黑碳颗粒物占比不到20%。

实验室的研究表明,黑碳颗粒物在老化过程中的形貌演变可能会经历3个阶段。在老化的初始阶段,黑碳颗粒物上增加的包裹物会首先填充到枝杈结构的空隙中^[20],形成类似外场观测中看到的“部分包裹型”的形貌结构,这一阶段通常被称为“空隙填充(void filling)”。在该阶段内,尽管黑碳颗粒物的质量增加,但从数谱仪测量得到的电迁移粒径(mobility diameter)上看并不会有明显变化。当黑碳颗粒物继续老化,碳小球在包裹物的表面张力作用下发生“重组(restructuring)”变形,由初始的枝杈状塌缩(collapse)形成紧致的团簇结构^[14]。这时可能会从电迁移粒径的测量上发现颗粒物的粒径有下降趋势^[27]。有研究指出,包裹物的表面张力是决定颗粒物是否发生重组的关键^[20,27]。而当颗粒物进一步老化,包裹物会在塌缩后的黑碳颗粒物外层持续累积,形成类似“核壳型”的球形结构。进入该阶段后,颗粒物的粒径会呈现持续增加的趋势。综上所述,由于颗粒物的粒径在老化过程中并非单调递增,因而使用粒径的变化来表征老化初期颗粒物的混合态特征可能是不准确的。

为了能够定量描述老化过程中黑碳颗粒物形貌的

演变特征,一些形貌相关的参数被运用到实验室和外场的研究中,主要包括有效密度(effective density, ρ_{eff})、分形级数(fractal dimension, D_f)和动力学形状因子(dynamic shape factor, χ)。具体的计算公式如下:

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{6m}{\pi D_m^3}, \quad (1)$$

其中, m 为颗粒物的质量, D_m 为颗粒物的电迁移粒径(mobility diameter)^[14,20]。

$$N = k \left(\frac{2R_g}{d_p} \right)^{D_f}, \quad (2)$$

其中, N 表示一个黑碳颗粒物中碳小球单体的个数, R_g 指黑碳颗粒物的旋转半径(表示团簇颗粒物特征的粒径,可以通过电子显微镜等技术测量得到), d_p 是颗粒物的半径, k 是前因子, D_f 即分形维数。 D_f 和 k 的值是通过幂函数拟合 N 与 $2R_g/d_p$ 的关系得到的。当分形级数 D_f 为1时,表示颗粒物的形貌近似一条直线,当分形级数 D_f 为3时,表示颗粒物为圆形球体^[58,62]。

$$\chi = \frac{D_m \times C_c(D_{ve})}{D_{ve} \times C_c(D_m)}, \quad (3)$$

其中, D_m 是颗粒物的电迁移粒径, D_{ve} 是颗粒物的体积等效粒径, C_c 表示对应粒径下的坎宁汉矫正因子。 χ 表示颗粒物的不规则程度,如果 $\chi=1$,则表示颗粒物为标准球体, χ 越大,则说明其非球形特征越明显^[34,47]。

研究结果表明,伴随着老化程度的增加,黑碳颗粒物的有效密度会增加,颗粒物的形状也由初始的不规则结构向近似球形的结构转变。Zhang等人^[14]发现新鲜的黑碳颗粒物在经过气态硫酸凝结老化后,有效密度可以增大4~10倍。并且在90%的相对湿度条件下,其分形级数 D_f 从2.1增加至2.8左右,表明颗粒物形状在老化后接近球形。Guo等人^[26]的研究揭示,当黑碳颗粒物暴露在OH氧化的间二甲苯产物中时,其有效密度从 0.43 g cm^{-3} 增大至 1.45 g cm^{-3} , χ 从1.5左右下降至接近1.0,同样表明随着老化程度的增加黑碳颗粒物的形貌由初始的高度不规则结构向球形转变。Zhang等人^[47]在我国华北地区的外场观测中发现,伴随着黑碳外包裹物的增加,黑碳核的 χ 从1.9下降至1.2附近,有效密度也从 0.5 g cm^{-3} 左右增加至 1.2 g cm^{-3} 。

3.2 包裹物化学组分在老化过程中的变化

黑碳颗粒物中包裹物(非黑碳组分)的化学组成受到排放源和老化程度的共同影响,因而在不同大气环

境下呈现差异性。利用单颗粒电子显微镜技术, Pósfai 等人^[60]在北大西洋上空采集的颗粒物中, 发现几乎所有的黑碳颗粒物都是与硫酸盐内混的。Li 等人^[63]在非洲南部采集了生物质燃烧烟团中的颗粒物, 发现大多数黑碳颗粒物中含有钾盐。Moffet 等人^[64]发现在美国加州的城市和乡村点采集的黑碳颗粒中均含有机物, 并且更多比例的黑碳颗粒物中同时含无机盐和有机物。基于 SP-AMS 的测量结果, 研究发现有机物是黑碳颗粒物中质量占比最大的组分^[65-68], 并且伴随着老化程度的增加, 二次有机物和二次无机物的占比均呈现增加趋势。Healy 等人^[66]在加拿大多伦多城市站点的观测发现, 相较于受本地排放影响的时段, 当受到跨境传输的老化城市气团影响时, 黑碳颗粒物中硝酸盐和硫酸盐的占比会增加。Cappa 等人^[49]和 Liu 等人^[48]分别在美国加州地区和英国乡村站点均观测到, 随着老化程度的增加, 黑碳颗粒物中二次气溶胶组分的占比上升, 其中既包括二次无机组分(硫酸盐、硝酸盐和铵盐)还包含了以氧化性有机气溶胶(oxygenated organic aerosol, OOA)为代表的二次有机组分。这些二次组分的增加可能是光化学反应或液相反应的结果。例如 Lee 等人^[65]在美国加州城市大气中的观测发现, 由于受到光化学作用的影响, 黑碳颗粒物表面会在中午时分生成 SOA。Collier 等人^[69]通过对比浓雾和轻雾两个时段黑碳颗粒物的化学组成, 发现液相反应可能会促进黑碳表面硝酸盐和 OOA 的生成。

4 黑碳颗粒物老化过程中吸光性的演变

老化后包裹在黑碳外层的非黑碳组分对黑碳吸光能力的影响, 通常被形象地称为“透镜效应(lensing effect)”^[70]。因为包裹物会像透镜一样把更多的光经他们的折射聚焦到黑碳核的表面, 从而使得黑碳颗粒物的吸光截面增大(图4)。吸光增强倍数(E_{abs} , absorption enhancement)常被用来描述老化后黑碳颗粒物吸光性的变化^[40,44,48], E_{abs} 等于老化后黑碳颗粒物的吸光截面(absorption cross-section)与未被包裹时黑碳颗粒物的吸光截面之比(或质量吸光截面之比, 见式(4))。 E_{abs} 的大小与老化程度有关, 同时受到形貌和化学组分等因素的影响:

$$E_{\text{abs}} = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{\sigma_{\text{abs,uncoated}}} = \frac{MAC}{MAC_{\text{uncoated}}}, \quad (4)$$

其中, σ_{abs} 是吸光截面, MAC 是质量吸光截面, $\sigma_{\text{abs,uncoated}}$ 和 MAC_{uncoated} 分别是未被包裹时的吸光截面和质量吸

图4 (网络版彩色)透镜效应示意图. 改自文献^[70]

Figure 4 (Color online) Schematic of lensing effect. Modified from Ref. [70]

光截面。

图5总结了现有研究基于实验室和外场观测得到的吸光增强倍数。早期的实验室研究使用不同的包裹物均得到了较高的 E_{abs} 值。Schnaiter^[33]使用 α -蒎烯(BVOC的一种)的氧化产物模拟黑碳老化, 得到了1.8~2.1的吸光增强倍数。Khalizov 等人^[15]测量了硫酸凝结后黑碳的吸光性, 发现 E_{abs} 可以达到1.4倍以上。Shiraiwa 等人^[21]使用油酸和甘油包裹黑碳颗粒物, 得到了2倍的吸光增强倍数。与实验室研究不同的是, 最初的外场观测并没有发现显著的吸光增强现象。Cappa 等人^[44]在美国加州地区的测量发现, 当包裹物与黑碳的质量比达到10倍以上时, 最大吸光增强倍数仅为1.06。Lan 等人^[81]在深圳地区观测到的 E_{abs} 值仅为1.07。Nakayama 等人^[78]在日本名古屋地区的观测发现, E_{abs} 夏季平均为1.1, 冬季接近1.0。尽管如此, 也有外场结果显示与实验室相当的吸光增强水平。例如 Liu 等人^[48]在英国的乡村站点测到了1.7左右的吸光增强倍数。Lack 等人^[80]在美国科罗拉多州观测到的 E_{abs} 在1.4左右。

老化程度的不同是造成 E_{abs} 差异的根本原因, 研究中通常使用包裹物的厚度或质量来表示不同的老化程度。但是随着黑碳外层包裹物厚度(或质量)的增加, 黑碳的吸光性似乎并非呈现单调递增的变化趋势, 这很可能与老化过程中形貌的演变有关。Peng 等人^[55]在准实际大气烟雾箱中的研究发现, 老化过程中黑碳吸光性的变化存在两个阶段: 阶段一, 在老化初期由于黑碳外层少量包裹物的存在, 黑碳发生重构, 形貌由初始状

图 5 (网络版彩色)不同研究测量得到的吸光增强倍数(E_{abs})与吸湿增长因子

Figure 5 (Color online) Absorption enhancement factors (E_{abs}) and hygroscopic growth factors (HGF) measured in different studies

态的枝杈状塌缩成近似球形的结构,使得黑碳的吸光能力在该阶段变化不显著($E_{abs} \approx 1.0$);阶段二,随着老化程度的加深,包裹物在近似球形结构的黑碳外层持续累积,使得黑碳的吸光性显著增强($E_{abs} > 2.0$)。部分外场观测得到的 E_{abs} 偏低很可能是由于被观测的黑碳颗粒物仍处在老化的第一阶段^[82]。Guo等人^[26]在烟雾箱模拟实验中也同样发现了吸光性呈阶段性变化的特征,

并提出了各个阶段吸光性变化的机制:老化初期,少量的包裹物隔离了初级碳小球(primary spheres)之间的接触,从而减弱了碳小球之间相互的电磁作用而导致吸光减弱(电子阻断效应);当老化程度进一步增加,包裹物使得黑碳核发生重构,碳小球得以重新接触从而使吸光能力恢复(塌缩效应);当老化过程继续进行,黑碳核继续塌缩,外层的碳小球遮蔽了位于内层的碳小

球, 从而导致吸光再次下降(遮蔽效应); 随着老化程度加深, 包裹物的增多所带来的透镜效应抵消了外层碳小球的屏蔽作用, 吸光能力得以持续增加。

包裹物的化学组分也可能会对黑碳吸光性产生不同的影响。当黑碳外的包裹物本身也具有吸光性时, 透镜效应可能会被削弱。Lack和Cappa^[70]通过模型计算发现, 相比较于被不吸光组分包裹的黑碳, 当黑碳颗粒物被棕色碳包裹时, 透镜效应引起的吸光增强会减少50%(400 nm波长下)。被削弱的程度取决于包裹层厚度和棕色碳的折射指数虚部(与波长和棕色碳的种类有关)。尽管棕色碳的存在会削弱透镜效应, 但如果考虑颗粒物整体的吸光性, 即同时考虑包裹层中棕色碳的吸光、黑碳核的吸光以及包裹层透镜效应三方面, 棕色碳包裹下黑碳的 E_{abs} 相较于非吸光包裹物可能会更大。You等人^[71]通过实验室模拟对比了硫酸盐(不吸光)和腐殖酸(一类棕色碳)包裹下的黑碳颗粒物, 发现后者的 E_{abs} 可以达到2~3。而同等包裹物质量占比下, 硫酸盐包裹的 E_{abs} 为1.5左右。不少基于外场观测的研究也发现, 当受到生物质燃烧影响时, 短波段测量得到的 E_{abs} 要高于长波段^[48,66,80,83], 但是无法排除其中外混态棕色碳的影响。尤其是在受生物质燃烧影响显著的地区, 大量的有机物与黑碳颗粒物同时被排放到大气中, 黑碳与棕色碳之间同时存在外混和内混的情况, 如何综合评估这些地区吸光性碳质气溶胶的气候效应也成为重要的研究课题^[84,85]。

即使在等量的包裹物和相同的化学组成下, 不同形貌的黑碳颗粒物其吸光性也存在差异, 核壳结构比其他形貌的黑碳颗粒物吸光增强更显著。Adachi等人^[86]的研究对比了不同形貌黑碳颗粒物的吸光能力, 发现球形核壳结构与不规则形状相比, 其单位质量的吸光截面可以高出34%。Wu等人^[46]的研究同样发现, 基于核壳形貌计算得到的吸光增强倍数会高于枝杈状结构的计算结果。Fierce等人^[87]在实验室研究中对比了测量得到的吸光增强倍数与基于核壳形貌假设计算得到的吸光增强倍数, 发现由于实验室发生的黑碳颗粒物形貌呈现不规则的包裹形状, 因而其吸光值会低于核壳结构的吸光值。

此外, 由于外场观测得到的吸光增强倍数反映的是颗粒物群体的光学性质, 因此颗粒物群体内不同颗粒物之间混合态的非均一性也会造成不同研究之间的差异。在真实大气环境中, 由于排放源和大气过程的共同影响, 不同黑碳颗粒物之间混合态的非均一性普遍

存在^[88,89], 体现在不同颗粒物的粒径、形貌和化学组成的差异上。因此, 基于外场观测得到的颗粒物群体的平均老化程度与群体吸光性的关系, 不能准确反映老化过程对黑碳吸光性的影响。Fierce等人^[83]的研究发现, 如果不考虑颗粒物间混合态的非均一性, 计算得到的吸光增强倍数会高出2倍。这在一定程度上解释了为何不少外场观测往往得到比实验室研究低很多的 E_{abs} 值。

除了颗粒物本身性质(混合态)的差异, 测量方法的误差也可能造成不同研究之间 E_{abs} 的差异。现有的外场研究通常是借助热解析管(thermodenuder, TD)将包裹物去除, 测量去除前后的吸光性从而得到吸光增强倍数^[44,48,66]。但是, 颗粒物经过热解析管后, 可能还残留一些难挥发的物质附着在黑碳表面^[66], 从而使得加热后测量得到的吸光值不能真实反映原颗粒物在无包裹情况下的吸光能力。此外, 由于实际观测时一般会对颗粒物进行干燥处理, 除湿效果的不同也会影响 E_{abs} 的测量。而当使用的测量仪器不同时(表1中黑碳吸光性的测量仪器), 仪器之间缺乏对比也会给测量结果带来较大的不确定性。

5 黑碳颗粒物老化过程中吸湿性、云凝结核活性与冰核活性的改变

黑碳颗粒物通过改变云的性质发挥着间接的气候效应, 黑碳颗粒物的云凝结核(cloud condensation nuclei, CCN)与冰核(ice nucleation, IN)活性是影响这一效应的主要因素。并且CCN活性和IN活性的增加, 会使得黑碳颗粒物通过湿沉降被清除的概率增加, 从而缩短了黑碳的大气寿命与大气中黑碳的总量, 最终导致黑碳气候效应的变化。黑碳的云凝结核活性取决于粒径和吸湿性的大小; 而黑碳作为冰核的有效性仍存在较大的争议。

颗粒物的吸湿性表示的是颗粒物吸水的能力。一般认为新鲜排放出的黑碳颗粒物不具有吸湿能力, 老化后由于黑碳表面被吸湿性组分包裹, 会使得黑碳颗粒物的吸湿性增强。老化后吸湿性的增强和粒径的增加一方面增强了黑碳的CCN活性; 另一方面吸湿长大的黑碳颗粒物也具有了更强的消光能力。颗粒物的吸湿性通常使用吸湿增长因子(hygroscopic growth factor, HGF)来表征, HGF等于在某一相对湿度下颗粒物的粒径在吸湿前后的比值, 计算公式如下:

$$HGF(RH) = \frac{D_p(RH)}{D_{p,dry}}, \quad (5)$$

其中, RH为相对湿度(relative humidity), D_p 是颗粒物的

粒径, $D_{p,dry}$ 为颗粒物在干燥状态下的粒径。

在实验室研究方面, 由于不同研究之间在包裹物化学组分、黑碳初始粒径、老化程度等方面存在差异, 所以不同研究的结果也呈现出一定的差异性(图5)。Saathoff等人^[31]测试了黑碳颗粒物在 α -萜烯氧化生成的SOA包裹下的吸湿性, 发现其在相对湿度90%下的吸湿增长因子接近相同干粒径下纯的SOA($HGF \approx 1.12$)。Zhang等人^[14]将黑碳颗粒物暴露在硫酸蒸汽中, 冷凝后发现黑碳的吸湿增长因子可以达到1.52($RH=90\%$, 纯的硫酸颗粒物为2.03)。Khalizov等人^[15]同样研究了被硫酸包裹后黑碳颗粒物的吸湿性, 发现对于初始粒径 < 80 nm的黑碳其吸湿增长因子($RH=90\%$)可以达到1.32~1.49, 对于初始粒径 > 155 nm的黑碳, 由于存在形貌重组, 观察到的吸湿增长因子低于1.09。Tritscher等人^[29]在研究柴油车尾尾气在光化学老化后黑碳颗粒物的吸湿性时也发现, 初始粒径小的黑碳(≤ 50 nm)在 $RH=95\%$ 下的吸湿增长因子可以达到1.25, 而初始粒径较大的黑碳(200和300 nm)由于形貌重组的影响观察到的吸湿增长因子 < 1.0 。

颗粒物的CCN活性通常使用临界过饱和度(critical supersaturation, S_c)来衡量, S_c 越低, 表明颗粒物越容易活化成为CCN。研究发现, 老化过程会增强黑碳颗粒物的CCN活性。例如Guo等人^[26]在烟雾箱实验中发现, 黑碳颗粒物在间二甲苯氧化生成的SOA包裹下, 其 S_c 可由初始的0.7%左右降低至0.1%。此外, 有研究发现老化后黑碳颗粒物的CCN活性与包裹物本身的CCN活性有关。Ma等人^[90]使用 α -萜烯氧化生成的SOA包裹黑碳, 发现老化后黑碳颗粒物的 S_c 与纯的有机酸接近, 低于0.2%; Hings等人^[23]通过测量己二酸包裹后黑碳的CCN活性, 发现其 S_c 与纯的己二酸接近, 最低值接近0.1%。当包裹物本身化学组分的CCN活性更强时, 会使黑碳在较低的老化程度下发生活化。Lambe等人^[19]对比了黑碳颗粒物分别在SOA和硫酸盐包裹下的临界过饱和度, 发现当两者的 S_c 相当时($\approx 0.3\%$), 前者的包裹层厚度为50 nm左右, 后者硫酸盐的包裹层厚度仅为10 nm左右。

相较于实验室研究, 针对黑碳吸湿性和CCN活性的外场研究还相对匮乏。仅有的几项外场观测的结果也显示出一定的差异性, 可能与不同地区黑碳的老化程度与包裹物的化学组成有关。McMeeking等人^[52]在英国某城市站点的观测中发现仅有5%~10%的黑碳颗粒物其吸湿增长因子大于1.2($RH=90\%$)。而Liu等人^[53]使用同样的测量方法在英国北部海岸线观测到, 吸湿

增长因子 > 1.25 ($RH=90\%$)的黑碳颗粒物占比在1%~70%的区间内波动。Ohata等人^[91]在日本东京市区的观测研究发现吸湿增长因子 > 1.2 ($RH=85\%$)的黑碳颗粒物占比 $< 30\%$ 。同样在日本东京的城市站点, Kuwata等人^[92]观测黑碳的CCN活性时发现, 在0.9%的过饱和度下, 只有当包裹物质量达到0.18 fg以上时, 黑碳颗粒物的活化比例才能达到50%以上。

针对黑碳颗粒物成冰活性的研究目前主要集中在实验室中。已有文献^[93~96]中涉及实际大气黑碳成冰活性的讨论, 由于无法排除其他类型颗粒物的影响而只能得到推测性的结论。Bond等人^[1]和Kanji等人^[97]在综述文章中总结对比了不同实验室研究的结果, 发现不同研究得到的黑碳成冰活性呈现较大的差异。而老化过程对黑碳颗粒物冰核活性的影响目前也没有定论。有些研究认为包裹物对黑碳的冰核活性有抑制作用。例如Möhler^[98]的研究发现被硫酸包裹后黑碳的冰面过饱和度由230 K下的1.3左右上升至185 K下的1.5左右。Crawford等人^[99]同样使用硫酸包裹黑碳也得到了冰核活性被抑制的结论。而Friedman等人^[100]的研究使用3种有机酸(脂肪酸、苹果酸和油酸)分别包裹黑碳, 发现在233~253 K的温度范围内包裹物对黑碳的成冰活性没有显著改变。与此同时, 也有一些研究认为包裹物的存在会增强黑碳颗粒物的冰核活性。例如DeMott等人^[101]发现黑碳被多层硫酸包裹后, 可以使 -53°C 下活化所需的 RH 降低10%。Chou等人^[102]的研究发现当柴油发动机排放的黑碳颗粒物被 α -萜烯氧化产物包裹后其成冰活性显著增强。Mahrt等人^[103]在其研究中也发现经过硫酸老化后的黑碳颗粒物在218 K下活化所需的 RH 比无包裹时降低15%。

6 总结与展望

黑碳颗粒物是人类活动排放的重要一次颗粒物, 是大气中重要的温室物种, 对全球气候具有显著的影响。黑碳颗粒物在大气中的老化过程会改变其初始的物理化学性质, 从而给模型模拟黑碳的气候效应带来很大的不确定性。尽管现有研究已经发现, 老化过程会改变黑碳颗粒物的混合态, 对黑碳颗粒物的形貌、粒径和化学组成产生影响, 并且会增强黑碳的吸光性、吸湿性与云凝结核活性, 但不同研究结果之间的差异仍然不能被完全解释。这是因为在真实大气环境下, 黑碳的老化是一个极其复杂的过程, 包含了不同来源的黑碳颗粒物、气态污染物和其他种类的颗粒物, 他们

之间会发生复杂的物理化学作用, 并且还会随着环境条件的改变(光照、湿度等)而发生变化。然而, 目前针对黑碳老化的实验室研究多使用气体燃料或黑碳标准品在单一气态前体物体系下进行, 与复杂的实际大气差距较大。而外场观测通常是定点观测, 尽管能够捕捉实际大气黑碳颗粒物的物理化学特征, 但是却无法追踪黑碳老化的全过程。因此, 基于现有研究的成果和不足, 本文对黑碳老化未来的研究提出如下展望。

(1) 探究真实燃烧条件下不同来源黑碳颗粒物的老化特征。实际大气中黑碳颗粒物的来源多种多样, 不同的燃料种类和燃烧条件一方面导致了排放出来的黑碳颗粒物具有不同的初始性质(粒径分布、形貌等); 另一方面燃料种类和燃烧条件的差异, 也会对一同被排放出来的其他颗粒物和气态污染物的种类和总量产生影响。两方面的共同作用使得不同来源的黑碳颗粒物在老化过程中的性质演变既有共性也有差异。针对这一科学问题, 需要对不同燃烧源的真实燃烧条件进行模拟, 或在实际燃烧源附近及下风向地区开展观测。对不同燃烧源(例如煤、薪柴、秸秆等)排放出的颗粒物和气态污染物进行系统的表征, 并进一步追踪烟雾箱中或外场条件下黑碳颗粒物在老化过程中的性质演变, 对比不同燃烧源排放出的黑碳颗粒物在经历相同老化时间时在混合态、形貌、化学组成、吸光性和吸湿性等性质上的差异。

(2) 探究不同大气环境下影响黑碳老化的关键因素并建立参数化方案。不同类型的环境大气(污染程度不同的城市地区、郊区、背景地区等)在黑碳来源、

大气组成和浓度、气象条件等方面具有显著差异, 会使得黑碳老化在化学组分演变和时间尺度上呈现差异。因此, 同步使用多种测量手段, 在不同环境大气中开展外场研究, 识别影响黑碳老化的关键因素(例如: 排放源、大气氧化性、气态污染物浓度、环境湿度等), 建立参数化方案, 实现对黑碳颗粒物老化速率和老化后性质演变的模拟与预测, 这将为模型模拟黑碳老化提供重要的参数依据。

(3) 进一步探究黑碳颗粒物在区域大气污染中的作用。少数研究发现黑碳颗粒物对区域污染的发生具有促进作用。一方面大气中的黑碳颗粒物会加热高层大气, 并阻碍太阳辐射进入地表, 对地表大气产生冷却作用, 从而抑制大气边界层的发展, 阻碍边界层内污染物的扩散^[7,104]。而黑碳的老化会进一步加剧这一影响^[42](老化与气象的双反馈作用)。另一方面, 大气中的黑碳颗粒物可能会催化硫酸盐^[10]和二次有机物^[20]的生成, 对重污染期间二次颗粒物的快速生成具有促进作用。但是, 相关的证据还略显不足, 需要更多的实验和观测来加以验证。

(4) 进一步开展与黑碳间接气候效应相关的吸湿性、云凝结核活性与冰核活性的研究。黑碳颗粒物与云的相互作用是气候模型中最大的不确定性来源, 而现有的研究对于黑碳颗粒物的云凝结核与冰核活性还不明晰, 尤其是缺乏在实际大气环境下的研究。因而, 对黑碳相关性质(吸湿性、云凝结核活性与冰核活性)的深入研究, 对评估黑碳颗粒物的气候效应, 降低模型模拟的不确定性具有重要的意义。

参考文献

- 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 Geophys Res-Atmos*, 2013, 118: 5380–5552
- Thomas F S, Qin D H, Plattner G K, et al. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. In: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2013
- Hoesly R M, Smith S J, Feng L Y, et al. Historical (1750–2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS). *Geosci Model Dev*, 2018, 11: 369–408
- Qin Y, Xie S D. Spatial and temporal variation of anthropogenic black carbon emissions in China for the period 1980–2009. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 4825–4841
- Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat Geosci*, 2008, 1: 221–227
- Fan J W, Zhang R Y, Tao W K, et al. Effects of aerosol optical properties on deep convective clouds and radiative forcing. *J Geophys Res-Atmos*, 2008, 113: D08209
- Ding A J, Huang X, Nie W, et al. Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China. *Geophys Res Lett*, 2016, 43: 2873–2879
- Monge M E, D'Anna B, Mazri L, et al. Light changes the atmospheric reactivity of soot. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 6605–6609
- Ma Q X, Ma J Z, Chu B W, et al. Current progress towards the heterogeneous reactions on mineral dust and soot (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 122–136 [马庆鑫, 马金珠, 楚碧武, 等. 矿质和黑碳颗粒物表面大气非均相反应研究进展. 科学通报, 2015, 60: 122–136]

- 10 Zhang F, Wang Y, Peng J, et al. An unexpected catalyst dominates formation and radiative forcing of regional haze. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 3960–3966
- 11 Grahame T J, Klemm R, Schlesinger R B. Public health and components of particulate matter: The changing assessment of black carbon. *J Air Waste Manage Assoc*, 2014, 64: 620–660
- 12 Chen C, Wang J, Nie Y G, et al. Review on the health effects and mechanisms of black carbon (in Chinese). *Asian J Ecotox*, 2018, 13: 31–39 [陈琛, 王娟, 聂亚光, 等. 大气中黑碳的健康效应及机制研究进展. *生态毒理学报*, 2018, 13: 31–39]
- 13 Janssen N A H, Hoek G, Simic-Lawson M, et al. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}. *Environ Health Perspect*, 2011, 119: 1691–1699
- 14 Zhang R, Khalizov A F, Pagels J, et al. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 10291–10296
- 15 Khalizov A F, Zhang R, Zhang D, et al. Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulfuric acid vapor. *J Geophys Res-Atmos*, 2009, 114: D05208
- 16 Khalizov A F, Xue H, Wang L, et al. Enhanced light absorption and scattering by carbon soot aerosol internally mixed with sulfuric acid. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 1066–1074
- 17 Pagels J, Khalizov A F, McMurry P H, et al. Processing of soot by controlled sulphuric acid and water condensation mass and mobility relationship. *Aerosol Sci Technol*, 2009, 43: 629–640
- 18 Henning S, Ziese M, Kiselev A, et al. Hygroscopic growth and droplet activation of soot particles: Uncoated, succinic or sulfuric acid coated. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 4525–4537
- 19 Lambe A T, Ahern A T, Wright J P, et al. Oxidative aging and cloud condensation nuclei activation of laboratory combustion soot. *J Aerosol Sci*, 2015, 79: 31–39
- 20 Pei X, Hallquist M, Eriksson A C, et al. Morphological transformation of soot: Investigation of microphysical processes during the condensation of sulfuric acid and limonene ozonolysis product vapors. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 9845–9860
- 21 Shiraiwa M, Kondo Y, Iwamoto T, et al. Amplification of light absorption of black carbon by organic coating. *Aerosol Sci Technol*, 2010, 44: 46–54
- 22 Xue H, Khalizov A F, Wang L, et al. Effects of coating of dicarboxylic acids on the mass-mobility relationship of soot particles. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2787–2792
- 23 Hings S S, Wrobel W C, Cross E S, et al. CCN activation experiments with adipic acid: Effect of particle phase and adipic acid coatings on soluble and insoluble particles. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 3735–3748
- 24 Slowik J G, Cross E S, Han J H, et al. Measurements of morphology changes of fractal soot particles using coating and denuding experiments: Implications for optical absorption and atmospheric lifetime. *Aerosol Sci Technol*, 2007, 41: 734–750
- 25 Mikhailov E F, Vlasenko S S, Podgorny I A, et al. Optical properties of soot-water drop agglomerates: An experimental study. *J Geophys Res-Atmos*, 2006, 111: D07209
- 26 Guo S, Hu M, Lin Y, et al. OH-initiated oxidation of *m*-xylene on black carbon aging. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8605–8612
- 27 Schnitzler E G, Dutt A, Charbonneau A M, et al. Soot aggregate restructuring due to coatings of secondary organic aerosol derived from aromatic precursors. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 14309–14316
- 28 Wittbom C, Eriksson A C, Rissler J, et al. Cloud droplet activity changes of soot aerosol upon smog chamber ageing. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 9831–9854
- 29 Tritscher T, Jurányi Z, Martin M, et al. Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot. *Environ Res Lett*, 2011, 6: 034026
- 30 Qiu C, Khalizov A F, Zhang R. Soot aging from OH-initiated oxidation of toluene. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9464–9472
- 31 Saathoff H, Naumann K H, Schnaiter M, et al. Coating of soot and (NH₄)₂SO₄ particles by ozonolysis products of α -pinene. *J Aerosol Sci*, 2003, 34: 1297–1321
- 32 Schnaiter M, Horvath H, Möhler O, et al. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *J Aerosol Sci*, 2003, 34: 1421–1444
- 33 Schnaiter M. Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol. *J Geophys Res-Atmos*, 2005, 110: D19204
- 34 Khalizov A F, Lin Y, Qiu C, et al. Role of OH-initiated oxidation of isoprene in aging of combustion soot. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 2254–2263
- 35 Li K W, Chen L H, Han K, et al. Smog chamber study on aging of combustion soot in isoprene/SO₂/NO_x system: Changes of mass, size, effective density, morphology and mixing state. *Atmos Res*, 2017, 184: 139–148
- 36 Stephens M, Turner N, Sandberg J. Particle identification by laser-induced incandescence in a solid-state laser cavity. *Appl Opt*, 2003, 42: 3726–

3736

- 37 Bohren C F, Huffman D R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983
- 38 Moteki N, Kondo Y, Adachi K. Identification by single-particle soot photometer of black carbon particles attached to other particles: Laboratory experiments and ground observations in Tokyo. *J Geophys Res-Atmos*, 2014, 119: 1031–1043
- 39 Dahlkötter F, Gysel M, Sauer D, et al. The Pagami Creek smoke plume after long-range transport to the upper troposphere over Europe—Aerosol properties and black carbon mixing state. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 6111–6137
- 40 Liu D T, Whitehead J, Alfarra M R, et al. Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state. *Nat Geosci*, 2017, 10: 184–188
- 41 Schwarz J P, Gao R S, Spackman J R, et al. Measurement of the mixing state, mass, and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions. *Geophys Res Lett*, 2008, 35: L13810
- 42 Zhang Y, Zhang Q, Cheng Y, et al. Amplification of light absorption of black carbon associated with air pollution. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 9879–9896
- 43 Gao R S, Schwarz J P, Kelly K K, et al. A novel method for estimating light-scattering properties of soot aerosols using a modified single-particle soot photometer. *Aerosol Sci Technol*, 2007, 41: 125–135
- 44 Cappa C D, Onasch T B, Massoli P, et al. Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon. *Science*, 2012, 337: 1078–1081
- 45 Lee A K Y, Willis M D, Healy R M, et al. Mixing state of carbonaceous aerosol in an urban environment: Single particle characterization using the soot particle aerosol mass spectrometer (SP-AMS). *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 1823–1841
- 46 Wu Y, Cheng T, Liu D, et al. Light absorption enhancement of black carbon aerosol constrained by particle morphology. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 6912–6919
- 47 Zhang Y X, Zhang Q, Cheng Y F, et al. Measuring the morphology and density of internally mixed black carbon with SP2 and VTDMA: New insight into the absorption enhancement of black carbon in the atmosphere. *Atmos Meas Tech*, 2016, 9: 1833–1843
- 48 Liu S, Aiken A C, Gorkowski K, et al. Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter. *Nat Commun*, 2015, 6: 8435
- 49 Cappa C D, Zhang X L, Russell L M, et al. Light absorption by ambient black and brown carbon and its dependence on black carbon coating state for two California, USA, cities in winter and summer. *J Geophys Res-Atmos*, 2019, 124: 1550–1577
- 50 Zhang Y, Favez O, Canonaco F, et al. Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement. *npj Clim Atmos Sci*, 2018, 1: 47
- 51 Liu D, Flynn M, Gysel M, et al. Single particle characterization of black carbon aerosols at a tropospheric alpine site in Switzerland. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 7389–7407
- 52 McMeeking G R, Good N, Petters M D, et al. Influences on the fraction of hydrophobic and hydrophilic black carbon in the atmosphere. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 5099–5112
- 53 Liu D, Allan J, Whitehead J, et al. Ambient black carbon particle hygroscopic properties controlled by mixing state and composition. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 2015–2029
- 54 Li W J, Shao L Y, Zhang D Z, et al. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: Morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions. *J Clean Prod*, 2016, 112: 1330–1349
- 55 Peng J, Hu M, Guo S, et al. Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 4266–4271
- 56 Peng J, Hu M, Guo S, et al. Ageing and hygroscopicity variation of black carbon particles in Beijing measured by a quasi-atmospheric aerosol evolution study (QUALITY) chamber. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 10333–10348
- 57 Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 2001, 409: 695–697
- 58 Wang Y, Liu F, He C, et al. Fractal dimensions and mixing structures of soot particles during atmospheric processing. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4: 487–493
- 59 China S, Mazzoleni C, Gorkowski K, et al. Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles. *Nat Commun*, 2013, 4: 2122
- 60 Pósfai M, Anderson J R, Buseck P R, et al. Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere. *J Geophys Res-Atmos*, 1999, 104: 21685–21693
- 61 Ueda S, Nakayama T, Taketani F, et al. Light absorption and morphological properties of soot-containing aerosols observed at an East Asian outflow site, Noto Peninsula, Japan. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 2525–2541
- 62 DeCarlo P F, Slowik J G, Worsnop D R, et al. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part I: Theory. *Aerosol Sci Technol*, 2004, 38: 1185–1205

- 63 Li J, Posfai M, Hobbs P V, et al. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles. *J Geophys Res-Atmos*, 2003, 108: 8484
- 64 Moffet R C, O'Brien R E, Alpert P A, et al. Morphology and mixing of black carbon particles collected in central California during the CARES field study. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 14515–14525
- 65 Lee A K Y, Chen C L, Liu J, et al. Formation of secondary organic aerosol coating on black carbon particles near vehicular emissions. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 15055–15067
- 66 Healy R M, Wang J M, Jeong C H, et al. Light-absorbing properties of ambient black carbon and brown carbon from fossil fuel and biomass burning sources. *J Geophys Res-Atmos*, 2015, 120: 6619–6633
- 67 Wang J, Liu D, Ge X, et al. Characterization of black carbon-containing fine particles in Beijing during wintertime. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 447–458
- 68 Wang J, Zhang Q, Chen M, et al. First chemical characterization of refractory black carbon aerosols and associated coatings over the Tibetan Plateau (4730 m a.s.l.). *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 14072–14082
- 69 Collier S, Williams L R, Onasch T B, et al. Influence of emissions and aqueous processing on particles containing black carbon in a polluted urban environment: Insights from a soot particle-aerosol mass spectrometer. *J Geophys Res-Atmos*, 2018, 123: 6648–6666
- 70 Lack D A, Cappa C D. Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 4207–4220
- 71 You R, Radney J G, Zachariah M R, et al. Measured wavelength-dependent absorption enhancement of internally mixed black carbon with absorbing and nonabsorbing materials. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7982–7990
- 72 Bueno P A, Havey D K, Mulholland G W, et al. Photoacoustic measurements of amplification of the absorption cross section for coated soot aerosols. *Aerosol Sci Technol*, 2011, 45: 1217–1230
- 73 Metcalf A R, Loza C L, Coggon M M, et al. Secondary organic aerosol coating formation and evaporation: Chamber studies using black carbon seed aerosol and the single-particle soot photometer. *Aerosol Sci Technol*, 2013, 47: 326–347
- 74 Weingartner E, Burtscher H, Baltensperger U. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmos Environ*, 1997, 31: 2311–2327
- 75 McMeeking G R, Fortner E, Onasch T B, et al. Impacts of nonrefractory material on light absorption by aerosols emitted from biomass burning. *J Geophys Res-Atmos*, 2015, 119: 12272–12286
- 76 Saliba G, Subramanian R, Saleh R, et al. Optical properties of black carbon in cookstove emissions coated with secondary organic aerosols: Measurements and modeling. *Aerosol Sci Technol*, 2016, 50: 1264–1276
- 77 Tasoglou A, Saliba G, Subramanian R, et al. Absorption of chemically aged biomass burning carbonaceous aerosol. *J Atmos Sci*, 2017, 113: 141–152
- 78 Nakayama T, Ikeda Y, Sawada Y, et al. Properties of light-absorbing aerosols in the Nagoya urban area, Japan, in August 2011 and January 2012: Contributions of brown carbon and lensing effect. *J Geophys Res-Atmos*, 2014, 119: 12721–12739
- 79 Ma Y, Huang C, Jabbour H, et al. Mixing state and light absorption enhancement of black carbon aerosols in summertime Nanjing, China. *Atmos Environ*, 2020, 222: 117141
- 80 Lack D A, Langridge J M, Bahreini R, et al. Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 14802–14807
- 81 Lan Z J, Huang X F, Yu K Y, et al. Light absorption of black carbon aerosol and its enhancement by mixing state in an urban atmosphere in South China. *Atmos Environ*, 2013, 69: 118–123
- 82 Gustafsson Ö, Ramanathan V. Convergence on climate warming by black carbon aerosols. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 4243–4245
- 83 Fierce L, Bond T C, Bauer S E, et al. Black carbon absorption at the global scale is affected by particle-scale diversity in composition. *Nat Commun*, 2016, 7: 12361
- 84 Zhang Y, Forrister H, Liu J, et al. Top-of-atmosphere radiative forcing affected by brown carbon in the upper troposphere. *Nat Geosci*, 2017, 10: 486–489
- 85 Saleh R, Robinson E S, Tkacik D S, et al. Brownness of organics in aerosols from biomass burning linked to their black carbon content. *Nat Geosci*, 2014, 7: 647–650
- 86 Adachi K, Chung S H, Buseck P R. Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate. *J Geophys Res-Atmos*, 2010, 115: D15206
- 87 Fierce L, Onasch T B, Cappa C D, et al. Radiative absorption enhancements by black carbon controlled by particle-to-particle heterogeneity in composition. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 5196–5203
- 88 Healy R M, Riemer N, Wenger J C, et al. Single particle diversity and mixing state measurements. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 6289–6299
- 89 Betha R, Russell L M, Chen C L, et al. Larger submicron particles for emissions with residential burning in wintertime San Joaquin Valley (Fresno) than for vehicle combustion in summertime South Coast Air Basin (Fontana). *J Geophys Res-Atmos*, 2018, 123: 10526–10545

- 90 Ma Y, Brooks S D, Vidaurre G, et al. Rapid modification of cloud-nucleating ability of aerosols by biogenic emissions. *Geophys Res Lett*, 2013, 40: 6293–6297
- 91 Ohata S, Schwarz J P, Moteki N, et al. Hygroscopicity of materials internally mixed with black carbon measured in Tokyo. *J Geophys Res-Atmos*, 2016, 121: 362–381
- 92 Kuwata M, Kondo Y, Takegawa N. Critical condensed mass for activation of black carbon as cloud condensation nuclei in Tokyo. *J Geophys Res-Atmos*, 2009, 114: D20202
- 93 Cozic J, Mertes S, Verheggen B, et al. Black carbon enrichment in atmospheric ice particle residuals observed in lower tropospheric mixed phase clouds. *J Geophys Res-Atmos*, 2008, 113: D15209
- 94 Phillips V T J, Demott P J, Andronache C, et al. Improvements to an empirical parameterization of heterogeneous ice nucleation and its comparison with observations. *J Atmos Sci*, 2013, 70: 378–409
- 95 Chen J, Wu Z, Augustin-Bauditz S, et al. Ice-nucleating particle concentrations unaffected by urban air pollution in Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 3523–3539
- 96 McCluskey C S, DeMott P J, Prenni A J, et al. Characteristics of atmospheric ice nucleating particles associated with biomass burning in the US: Prescribed burns and wildfires. *J Geophys Res-Atmos*, 2014, 119: 10458–10470
- 97 Kanji Z A, Ladino L A, Wex H, et al. Overview of ice nucleating particles. *Meteorol Monogr*, 2017, 58: 1.1–1.33
- 98 Möhler O. Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles. *J Geophys Res-Atmos*, 2005, 110: D11210
- 99 Crawford I, Möhler O, Schnaiter M, et al. Studies of propane flame soot acting as heterogeneous ice nuclei in conjunction with single particle soot photometer measurements. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 9549–9561
- 100 Friedman B, Kulkarni G, Beránek J, et al. Ice nucleation and droplet formation by bare and coated soot particles. *J Geophys Res-Atmos*, 2011, 116: D17203
- 101 DeMott P J, Chen Y, Kreidenweis S M, et al. Ice formation by black carbon particles. *Geophys Res Lett*, 1999, 26: 2429–2432
- 102 Chou C, Kanji Z A, Stetzer O, et al. Effect of photochemical ageing on the ice nucleation properties of diesel and wood burning particles. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 761–772
- 103 Mahrt F, Alpert P A, Dou J, et al. Aging induced changes in ice nucleation activity of combustion aerosol as determined by near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. *Environ Sci Process Impacts*, 2020, 22: 895–907
- 104 Huang X, Ding A J, Wang Z L, et al. Amplified transboundary transport of haze by aerosol-boundary layer interaction in China. *Nat Geosci*, 2020, 13: 428–434

Summary for “老化过程对大气黑碳颗粒物性质及其气候效应的影响”

Impact of aging process on atmospheric black carbon aerosol properties and climate effects

Tianyi Tan¹, Song Guo¹, Zhijun Wu¹, Lingyan He², Xiaofeng Huang² & Min Hu^{1*}

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

² Key Laboratory of Urban Habitat Environmental Science and Technology, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China

* Corresponding author, E-mail: minhu@pku.edu.cn

Black carbon (BC) is a key driver of global warming, exerting a strong but highly uncertain effect on the global climate. A key challenge of quantifying BC's radiative effect is predicting the impact of aging process on BC's properties. BC is mainly emitted from the incomplete combustion of fossil fuel and biomass burning. After being emitted, it undergoes complex chemical and physical transformations in the atmosphere, through condensation, coagulation and heterogeneous oxidation, which is referred to as BC aging. During aging, BC is gradually coated by other chemical species, which dramatically affects BC properties and alters the corresponding climate effects. The objective of this review is to discuss the current knowledge of BC aging from both laboratory and field measurements. This review first summarizes the methods used in the laboratory experiments and field observations. Then it reviews the effects of aging process on BC mixing state, which comprises both morphology and chemical composition. On this basis, changes to BC light absorption, hygroscopicity, cloud condensation nuclei (CCN) and ice nucleation (IN) activity during the aging process are discussed; these properties are closely related to BC climate effects.

Laboratory studies on BC aging are always conducted using single-precursor systems, which do not capture the complex composition of the real atmosphere. In field studies, some state-of-the-art online instruments have been deployed to measure BC properties. However, since the field studies are usually conducted at fixed stations, it is difficult to dynamically track the entire BC aging process.

Atmospheric aging process converts BC particles from externally mixed to internally mixed, with other chemical species coated on them. The morphology evolution in the aging process contains three stages: void filling, collapse and subsequent growth, which results in BC morphology changing from the initially chain-like shapes to spherical core-shell structures. The chemical composition of coatings is affected by both emission source and extent of aging, showing an increasing proportion of secondary species during the aging process. BC light absorption is enhanced because of coatings that accumulate during aging. However, the absorption enhancement factors reported in previous studies show large discrepancy because of differences in aging degree, morphology and chemical composition. The particle-to-particle heterogeneity in mixing state can also lead to different enhancement factors for particle populations. Along with the enhancement of light absorption, BC particles hygroscopicity and CCN activity are also enhanced during aging process. However, observational evidence is still lacking. The IN activity of BC is still an open question, and whether aging process enhances or suppresses the IN activity of BC is still debatable.

Based on this review of previous studies, we recommend further research on the following topics: (1) Characterize the aging process for BC from different emission sources under realistic combustion conditions. (2) Identify the key factors affecting BC aging in various atmospheric environments. (3) Explore the role of BC particles in regional air pollution. (4) Conduct further studies on the interaction between BC and cloud formation.

black carbon, atmospheric aerosols, aging process, climate change, mixing state, particle morphology

doi: [10.1360/TB-2020-0745](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0745)