

Kulmala M, Kontkanen J, Junninen H, et al. 大气气溶胶成核监测[J]. 尹仔锋, 译. 沙漠与绿洲气象, 2014, 8(1): 74-75.
doi:10.3969/j.issn.1002-0799.2014.01.014

大气气溶胶成核监测

Markku Kulmala, Jenni Kontkanen, Heikki Junninen, et al

气溶胶成核作用是全球大气气溶胶粒子的主要来源,在气溶胶气候效应中扮演重要角色。大气气溶胶成核过程的关键步骤发生在 2 nm 以下的尺寸范围,在如此小的范围直接对其做分级监测直到最近才能够进行。

大气气溶胶形成,即分子簇的形成及其体积增长,影响气溶胶粒子数浓度,且通过间接辐射效应对气候产生重要影响,要了解大气气溶胶形成的起始阶段,必须详细地了解中性和带电团簇的浓度,它们的化学成分,以及参与其形成和发展的气态化合物。然而,2 nm 以下尺寸的隔离测量是极为罕见的,到现在为止,尚未有人全面、实时地测量带电和中性分子簇及其前体物。

最近的技术发展使人们有可能测量 1~2 nm 流动性直径范围内的离子、分子簇、纳米粒子的浓度和粒径分布,同时获得它们的化学组成信息以及与痕量气体相互作用的信息。本文综合分析了 2011 年 3 月 14 日—5 月 16 日芬兰南部生态—大气观测站的测量结果,测量了总的纳米粒子、离子的浓度,各种气体化合物的浓度,包括硫酸、挥发性有机化合物、氨、胺、臭氧、二氧化硫和氮氧化物。

测量活动日分为成核事件日、无成核事件日。0.9~2.1 nm 之间分成 6 个等级分别测量纳米粒子和粒离子的浓度。每一个等级,均根据公式 $N_{tot} = N_{ions} + N_{rec} + N_n$, (计算了源于中性的途径纳米粒子浓度 N_n , 其中 N_{tot} 是 n 级中测得的总纳米粒子浓度, N_{ions} 是相应的离子浓度, N_{rec} 是源自带正电离子而在此等级变成中性粒子的估计浓度)。除了夜间的少数间歇期外,在 2 nm 以下的尺寸范围, N_n 均超过 N_{ions} 和 N_{rec} 。在活性气溶胶形成期间,与离子相比,中性纳米粒子明显占优势,其特征是,形成可测量的 3 nm 的颗粒并进一步增长到更大尺寸。

离子在 1.5 nm 以下有一个明显的浓度极大值,1.5 nm 以上任何情况下浓度均骤减。该极大值与离子诱导核化理论中的稳定离子簇尺寸相一致。总之,观测结果表明 2 nm 以下的分子簇的动力主要来自

中性的路径。离子的存在几乎不会对其产生影响。该结果与大量(边界层环境场中进行的初始场测量)最新研究一致。之后,重点关注了中性纳米离子的特性,并称它们为“中性分子簇”。事实上,最小的纳米离子包括簇、大分子或分子化合物,实验比较了成核事件日(33 d)和无成核事件日(19 d)不同尺寸大小的中性分子簇的浓度、硫酸浓度,首先观测到的是在整个 2 nm 尺寸范围中性分子簇几乎稳定存在。这个特点表明中性分子簇在持续形成并随之增长至 ≥ 2 nm 的迁移直径。在气溶胶成核的模式中,中性团簇明显比气溶胶浓度高 10 倍(直径达 3~12 nm)。下面详细讨论第二个重要特征:3 种不同尺寸的团簇表现明显不同, (I) $< (1.2 \pm 0.1)$ nm, (II) (1.2 ± 0.1) nm ~ (1.7 ± 0.2) nm, (III) $> (1.7 \pm 0.2)$ nm。第一种尺寸范围中(尺寸等级为 0.9~1.1 nm, 1.1~1.3 nm),成核事件日和无成核事件日团簇的浓度及其昼夜变化很相似。在其他两种尺寸范围中,在成核事件日,白天存在明显的团簇浓度极大值,这种现象在无成核事件日不存在。团簇极大值升至最大的时间稍晚于硫酸浓度。在前两种尺寸规则下团簇浓度随团簇尺寸的增加而迅速减小,在第三种尺寸规则下,在核化事件日大约中午时团簇浓度随团簇尺寸增加而增加。

相比非成核事件日,成核事件日期间的 1.9~2.1 nm 的中性分子簇最大浓度大约高了 50 倍。多组结果表明气态硫酸是白天大气气溶胶形成的主要驱动力。测量试验中,我们观察到硫酸浓度与 1.5、2.0、3.0 nm 的团簇和气溶胶粒子存在明显相关。仔细查看这些相关,我们得出在活性气溶胶形成期 3 nm 以下的中性分子簇的平均增长率:迁移直径范围为 < 1.2 nm, 1.4~1.8 nm, 2~3 nm 时,该平均增长率分别为 0.2、0.9、2 nm/h。

随着 3 nm 以内粒子尺寸的增加,团簇增长率增加,另外最近得到的两个测量点结果也证明这一规律。其次,假定硫酸不蒸发的情况下,计算了同样尺寸范围内,因硫酸浓度导致的最大团簇增长率变

化,发现该增长率平均来说为 $0.3\sim 0.4$ nm/h, $0.6\sim 0.9$ nm/h, $0.5\sim 0.6$ nm/h,明显地,足够多的硫酸蒸发可用于解释最小团簇增长。结合该尺寸下团簇浓度的骤然下降,该结果表明第一尺寸范围($<1.2\pm 0.1$ nm)的中性分子簇均不断吸附和蒸发水汽分子,气溶胶形成活跃期内的净效应是一个缓慢的团簇增长。第二尺寸范围(1.2 ± 0.1 nm 至 1.7 ± 0.2 nm),因属于实验的不确定性范围,硫酸的浓度不足以解释观测到的团簇增长率。另一方面,据量子化学调查结果,团簇只含有硫酸(和水)则不能生长,相反,这些簇与胺、氨、有机蒸气三者之一能稳定存在,其中,胺是最强的稳定剂。我们由大气压化学电离—飞行时间质谱仪得到的测量结果表明在气相中存在丰富的胺,大气压电离飞行时间质谱仪(API-TOF)测量表明存在硫酸胺簇。已经证实小硫酸胺团簇在早期的实验室实验环境中存在,大气中也暂时性地存在。

第三种尺寸范围($>1.7\pm 0.2$ nm)的团簇增长速度快了2~4倍,用硫酸浓度不能解释该现象。而且,在硫酸浓度与各尺寸范围的团簇关系图上,第三尺寸范围内,形成最强的气溶胶事件,均对应该尺寸范围内的硫酸浓度最小值。这样的最低限度是根据纳米克勒理论(Nano-Köhler theory),它一定意义上描述了类似于云形成过程中水蒸汽活化的云凝结成核,由冷凝蒸汽活化的中性分子簇,激活后,纳米粒子的预期增长更快,因为开尔文效果减少而凝结通量增加。最有可能参与 <3 nm的簇和纳米颗粒生长的加成化合物是有机蒸汽。大小为 $1.5\sim 2.0$ nm的团簇活化可能是由于低挥发性有机蒸汽冷凝,一旦它们克服了开尔文阻碍或由团簇和有机蒸汽之间发生非均相反应,这种冷凝现象就会发生。CI-API-TOF仪器监测到了很多的分子和分子簇在300~700 Thomson(Th)之间,人们认为主要是由于高度氧化的有机分子,与埃恩等最近在环境API-TOF测量中发现的结果相似。在这个尺寸范围内的离子的时序行为是极易变的,有些离子主要出现在夜间,其他的离子在白天出现。高太阳辐射期间,通常是高于300 Th的最丰富的群集出现在 339.06 ± 0.02 Th,暂时被确定为 $C_{10}H_{15}N_2O_{11}^-$,并带有一两个N原子,它们由于硝酸或硝酸盐在API-TOF仪器内聚集产生的。其他几个团簇在300~2700 Th范围内表现出相似的时间行为,339 Th的团簇将被用来代表该组。虽然CI-API-TOF监测和定量的有机物仍然需要细致的刻画,结果表明,339 Th的团簇反映的 $1.5\sim 2.0$ nm范围的簇浓度日变化甚至优于硫酸。在活性气溶

胶的形成时期,估算的300~2 450 Th范围高度氧化的有机分子总浓度与第二尺寸范围的簇浓度呈正相关,表明这些有机分子将参加大气的气溶胶成核。生成速度Jd被定义为通过一定尺寸的(通常是某固定的迁移内径d)增长中团簇的净通量。

1.5和2.0 nm的中性分子簇的形成速率超过 $0.1\text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$,而3 nm粒子的形成速率大部分太低而无法监测到。活性气溶胶形成期间,中午前后和傍晚/夜初时,1.5 nm离子的平均形成速率接近 $0.08\text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。中性的1.5 nm粒子的平均形成速率超过1.5 nm粒子约一个数量级,下午时达50~100。在整昼夜为一周期的典型成核事件日,3 nm颗粒的形成速率均是明显的,临近中午前后几个小时的J3值接近J2值。这一观察结果显示了从 <2 nm到3 nm颗粒提高增长速率。成核事件期间3 nm颗粒的生成速度高于非成核事件日100~1 000倍,相应的差异在1.5或2 nm,小一个数量级。

1.5 nm团簇的生成速率是通常被称为大气的成核速率。然而,从热力学的观点来看,成核需要克服自由能垒。第一尺寸范围的相对较高的蒸发通量表明,存在一个成核能垒,从大气的成核观点来看是那关键的群集在第二尺寸范围的(1.5 ± 0.3) nm之间。在任何情况下,我们都能观察到发生相变的开始点,其中包括化学反应,形成冷凝水汽,蒸汽分子聚集成异质分子,随后团簇生长到2~3 nm。总之,我们可以识别出3个不同的尺寸类型,对于中性簇来说,分别以流动性不同的直径范围为特征。研究结果表明,观测到的关于大气气溶胶形成的框架,一致地包含三部分:(1)分子,大气中的小分子簇以及增长着的纳米粒子;(2)硫酸,强碱,有机蒸汽;(3)各种动力流程。该框架证实,大气气溶胶的形成本质上是一个两步的过程,与以往研究者提出的理论论据和一些实验室试验结果一致。第一步骤,第二尺寸范围内会发生大气的成核或形成稳定的簇,那些S簇在仅低于2 nm的第三尺寸范围,由有机蒸汽发起。第二步骤:确定3 nm粒子的生成速率,并只在活性气溶胶的形成期间有效。结果强调,有机物在大气气溶胶形成中具有重要作用;当这些粒子增长到更大尺寸时,有机物会影响辐射强迫;也影响涉及生物圈、云和气候的相关反馈。

尹仔锋 译自2013年2月Science的336卷
943~946页

刘新春,朱玉祥 校