

大气气溶胶教程

章澄昌 周文贤 编著

气象出版社

大气气溶胶教程

章澄昌 周文贤 编著

气象出版社

(京)新登字 046 号

内 容 简 介

本书是高等院校大气物理和大气环境专业“大气气溶胶”课程的通用教材。

书中全面、系统地论述了大气气溶胶的物理、化学性质,气溶胶在大气中产生、输运和清除过程的基本规律,对流层和平流层中气溶胶的分布、变化特征,气溶胶的电学、光学特性和气候效应,并反映了当代大气气溶胶的最新进展和发展动态。本书概念明晰,论述严谨,深入浅出。

本书可供高等院校大气物理和大气环境专业以及相近专业的本科高年级学生、研究生、教师和从事有关大气气溶胶方面的研究和应用的科技工作者阅读参考。

天气气溶胶教程

章澄昌 周文贤 编著

责任编辑:张淑萍 终审:周诗健

封面设计:牛涛 责任技编:席大光 责任校对:张淑萍

* * *

气象出版社 出版

(北京西郊白石桥路 46 号 邮政编码 100081)

北京昌平环球印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 全国各地新华书店经销

* * *

开本:850×1168 1/32 印张:10.5 字数:272 千字

1995 年 6 月第一版 1995 年 6 月第一次印刷

印数:1—1000 定价:7.50 元

ISBN 7-5029-1816-7/P·0705(课)

前 言

近三十年来大气气溶胶研究有了很大的发展,逐步形成为一门具有很强的边缘学科性质的大气科学的重要分支学科。它的研究成果不断地向基础科学渗透,并广泛地应用于环境、工程技术和医疗卫生等领域,具有鲜明的高科技特征。

本书是根据 1991 年在北京召开的讨论高等院校气象类教材编写大纲会议上,对大气物理和大气环境专业所提出的有关大气气溶胶课程的基本要求而编写的,可作为大气物理和大气环境专业的本科生和硕士研究生学习大气气溶胶课程的基本教材,也可供大气探测、大气化学、气候学等相近专业的教学和研究参考。

本书是作者先后在南京气象学院和北京气象学院,多次为大气物理专业高年级学生和硕士研究生讲授大气气溶胶课程的讲义基础上,作了较大的修改和补充后编写而成的。其中第五章和第七章是新写的,其它各章的内容也比原来的讲义有很大的扩充。作者参考了近年来新出版的关于气溶胶的专著、会议文集和最新文献,力图在本教材中完整地、系统地论述大气气溶胶的基本概念和基础理论,同时尽可能地总结和反映国内外有关大气气溶胶科学的最新研究成果和发展动态,以便读者对大气气溶胶学科的概貌、研究进展和发展动向有一基本的了解,并引起进一步学习和研究的兴趣,为发展、研究和应用实践提供一本引论性的教学和科研参考书。

本书共分十章。第一章概述大气气溶胶的基本概念和分布特征;第二章介绍气溶胶的源、主要形成机制和化学组成;第三章和第四章分别系统地论述了单个气溶胶质粒和气溶胶质粒群体的动力学基本特征和理论,主要包括粘滞流、扩散、聚合和一般动力学方程及其求解;第五章讲述气溶胶的热力学平衡性质和核化理论,

概要讨论了匀质核化理论的最新修正;第六章和第八章分别讨论对流层和平流层中的气溶胶基本特征,前一章着重讲述气溶胶的分布、变化和输运以及如何移出大气,后一章概述了背景、火山、极地等几种特殊的气溶胶类型;第七章概要介绍大气气溶胶的取样、观测和分析的技术和方法;第九章专题研究气溶胶荷电及其对大气电的影响和气溶胶的辐射和光学性质,后一部分内容可作为第十章中研究气溶胶气候效应的基础;最后一章综合讨论了大气气溶胶的气候效应,这是当前国际学术界的热门课题。相对于温室气体,大气气溶胶为一负效应,对减缓全球增温趋势具有重要意义,我们在书末提出了进一步探讨的问题。

本书第一、第二、第四章由周文贤编写,第三、第六至第十章由章澄昌编写,第五章由周文贤、章澄昌合作编写,全书由章澄昌统稿和校订。

本书在写作和出版过程中,南京气象学院领导、教务处和研究生部给予大力支持和鼓励,董保群老师给予热情帮助,在此一并致谢。

由于作者缺乏经验和学识水平所限,本书难免偏颇,舛误和不当之处恳请读者不吝指正。

编著者

1995年1月

目 录

前言

第一章 引论	(1)
§ 1 概述	(1)
§ 2 质粒的形状、尺度、浓度和大气气溶胶分类	(4)
§ 3 质粒的谱分布及其特征	(13)
第二章 大气气溶胶的源、产生率和分布特征	(32)
§ 1 大气气溶胶的源	(32)
§ 2 地表源气溶胶质粒的形成机制	(35)
§ 3 大气气溶胶的化学组成	(50)
§ 4 全球气溶胶产生率及其分布的一般特征	(58)
第三章 单个气溶胶质粒动力学	(66)
§ 1 气体及其作为分散介质的有关性质	(66)
§ 2 质粒的粘性运动	(70)
§ 3 布朗运动和质粒扩散	(86)
§ 4 泳移效应	(101)
§ 5 质粒的凝结增长和蒸发	(105)
第四章 气溶胶质粒群动力学	(111)
§ 1 布朗运动碰并	(111)
§ 2 层流切变和湍流中的聚合	(117)
§ 3 重力沉降聚合	(123)
§ 4 外力场对质粒聚合的作用	(128)
§ 5 气溶胶质粒一般动力学方程及其求解	(132)
第五章 气溶胶热力学和核化理论	(146)
§ 1 大气中小质粒的平衡性质	(147)
§ 2 匀质同分子核化理论	(154)
§ 3 匀质异分子核化理论	(164)

§ 4	异质核化概述·····	(171)
§ 5	气粒转化机制对气溶胶尺度谱演变的影响·····	(171)
§ 6	匀质核化理论的动力学近似·····	(175)
第六章	对流层气溶胶的分布、变化、移出过程和在大气中的 滞留时间·····	(178)
§ 1	气溶胶的分布和变化·····	(178)
§ 2	气溶胶质粒的干沉降·····	(190)
§ 3	气溶胶质粒的湿沉降·····	(195)
§ 4	气溶胶质粒在大气中的滞留时间和全球平衡·····	(203)
第七章	大气气溶胶取样、测量和分析技术概述 ·····	(210)
§ 1	环境空气取样收集·····	(210)
§ 2	气溶胶质量浓度和尺度谱测定方法的 原理和技术·····	(220)
§ 3	气溶胶质粒的化学组成元素分析技术概述·····	(226)
第八章	平流层气溶胶·····	(233)
§ 1	平流层气溶胶的一般特征·····	(233)
§ 2	平流层背景气溶胶·····	(239)
§ 3	火山气溶胶·····	(244)
§ 4	极地平流层云·····	(251)
§ 5	人为源的影响·····	(256)
第九章	大气气溶胶的电学和光学性质·····	(260)
§ 1	大气气溶胶质粒的荷电和稳态电荷分布·····	(260)
§ 2	大气电导率随气溶胶质粒的变化·····	(270)
§ 3	气溶胶荷电对质粒聚合的影响·····	(274)
§ 4	气溶胶质粒消光的一般原理·····	(276)
§ 5	气溶胶对太阳辐射和红外长波辐射的 散射和吸收特征·····	(288)
§ 6	能见度和视程·····	(296)
第十章	大气气溶胶的气候效应·····	(299)

§ 1 背景气溶胶特征的监测和长期变化趋势·····	(299)
§ 2 气溶胶与辐射的相互作用·····	(307)
§ 3 火山气溶胶、北极霾和突发性灾变的气候效应 ···	(318)
§ 4 关于气溶胶气候效应的思考·····	(323)

参考文献

第一章 引 论

§ 1 概 述

胶体(colloid)最早由英国化学家 Graham(1861)用于研究溶液通过薄膜的扩散。随着科学的发展逐渐把胶体理解成在一定分散范围内物质存在的一种状态,而并非某一类物质固有的特性。确切地说,胶体意指具有高度分散性的分散体系。它是整体与分子分散体系之间的中间状态,表现为一种成分非常精细地分散于另一种成分中,但尚未达到分子混合状态。最简单的分散体系由两相组成,以质粒形式出现的相称为分散相,它不是连续相。分散质粒所处的介质称为分散介质,此为连续相。分散的质粒愈小,则称其分散程度愈高,该体系内质粒与介质间的界面积也愈大。从热力学观点来看,这类体系也就愈不稳定。由此可见,作为分散相的质粒的尺度,直接影响到分散体系的物理、化学性质。

按分散相和分散介质的聚集状态不同,可对分散体系进行分类。与大气科学密切相关的分散相即溶胶(sol)包括两类:液滴为分散相,空气为分散介质组成的气液溶胶如雾,和固体颗粒为分散相,空气为分散介质组成的气固溶胶如烟尘。由于水汽是空气中的可变组成成分,同时作为分散相的液滴和固体颗粒常常同时出现并分散在空气中,而且这两类分散相在空气中具有许多类似的运动学和动力学特征,并共同参与化学反应,故可不作区分,把它们统称为气溶胶(aerosol 或 aerocolloid,也曾用过 aerodisperse systems,现在普遍采用最早由 Donnan 在第一次世界大战期间的研究工作中,把 aero 同 sol 相联而得的术语 aerosol)。地球大气就是一种气溶胶,因为空气中总是含有许多质粒,但迄今为止尚未确

立统一的大气气溶胶的定义。在物理学家、化学家和大气科学家之间对气溶胶的认识还存在着一些分歧,主要是涉及水汽和水凝物是否应包含在大气气溶胶中。例如第 11 届国际核化和气溶胶会议(1984)关于气溶胶质粒的术语协议认定为由水以外的相同物质组成的固态或液态质粒,无稳定的固态或液态水附着其上。本书采用 Hidy 和 Brock(1971)的定义:气溶胶是气体和在重力场中具有一定稳定性的沉降速度小的质粒的混合系统。

大气气溶胶的尺度范围常取 $10^{-3}\mu\text{m}$ 的分子团到 $10^1\mu\text{m}$ 的尘粒、云滴,跨 5 个量级,相应的其质量变化达到 15 个量级,同时气溶胶的数浓度变化也可达 14 个量级。实际上上述尺度范围并非严格限定,下限主要表示凝结核计数器感应的最小尺度,而上限主要取决于所研究的具体问题。在静止大气中半径超过 $50\mu\text{m}$ 的大云滴或大的固体颗粒,由于沉降速度较大,它们在大气中生存的时间很短,一般可不列作气溶胶质粒。只有在强对流天气或强风引起的沙尘暴条件下,这类大质粒才能被输送至或悬浮于空中较长时间。但此时主要通过云物理或平流、对流输运过程对它们进行研究。故上述所考虑的大气气溶胶尺度范围是合适的。

气溶胶科学的发展经历了两度兴衰。初创时期的主要研究工作包括 Tyndall(1869)进行的气溶胶光学实验,随后 Rayleigh(1871)提出光的散射理论,标志着近代气溶胶科学的开端。接着 Aitken(1880)发现存在很小的核,并对质粒的力学进行研究(1884),Wilson(1897)对核化作了经典研究和 Einstein(1905)提出布朗运动理论,后者建立了气溶胶质粒特征类同于大分子的微观近似同连续流体理论演绎之间的联系。这些出色研究成果代表气溶胶科学的发展进入鼎盛时期。随着放射性物质的发现,其后的物理学家们和其他基础科学专家转而致力于原子物理、核物理和量子力学的研究达 50 年以上。直至 60 年代才又回复到包含气溶胶的经典理论问题上来。其中必须提及的是 Фyкc(1955)在他的专著《气溶胶力学》中对当时气溶胶力学作了经典性概括和总结所作

的巨大贡献,标志着经典气溶胶科学时代的终结。加之在两次世界大战期间为军事目的对气溶胶所进行的专题研究成果在 70 年代已逐步公开发表,促进了气溶胶科学在现代科学技术基础上的复兴。

现代科学技术的飞速发展,为气溶胶科学兴盛,奠定了理论基础、创造了实验探测和数值模拟的条件,气溶胶科学已愈来愈显示出强大的生命力,它将不断向基础学科渗透,并广泛应用于环境、技术等领域,因而具有明显的高科技特征。

大气气溶胶已成为大气科学的重要分支学科,具有显著的边缘学科性质,它所涉及的领域与大气物理(云物理、大气辐射传输、大气光学、大气电学)、空气污染、大气化学、高层大气学、气候学、环境和工程技术、医疗卫生等学科密切相关。

大气气溶胶系统包括作为分散相的液态和固态质粒以及作为分散介质的空气。在 90 km 以下,空气主要由常定成分和可变成分组成,还有一部分称为痕量气体,它们与气溶胶质粒的关系非常密切。对大气品质和天气气候有重大影响的气溶胶质粒大约有一半以上是由空气中的痕量气体经过各种化学反应和物理过程而转化的,因此气溶胶质粒在一定意义上可作为痕量气体的汇,而且痕量气体的总质量与气溶胶质粒的总质量可相比拟。痕量气体与气溶胶质粒同样具有地球化学循环,它们源自地球,在大气中的滞留期内一同参与输运、混合、稀释,最后从大气中移出,而且有些痕量气体与气溶胶质粒一样也可直接影响全球气候。痕量气体与气溶胶质粒之间在物理、化学性质上有许多差异。例如气溶胶质粒直接影响辐射和能见度,而痕量气体却不可见;气溶胶质粒一般化学性不活泼,但对云、降水的形成都起核化作用,而痕量气体常以各种方式参与化学反应;对气溶胶质粒的收集和测定比较方便,而痕量气体与空气混合不易分离。在大气气溶胶的研究中,主要针对气溶胶质粒物质及其在空气中的分散特征,一般不直接针对痕量气体本身的性状。

§ 2 质粒的形状、尺度、浓度和大气气溶胶分类

1. 地面常见的大气气溶胶类别和名称

地面可见的各种质粒群体,具有明显的局地性,早在气溶胶学科形成前,人们就按其不同的组成特征,确定了专门的名称。主要有:

尘:由机械粉碎过程直接形成的固体颗粒群体组成,质粒尺度从次微米至微米。

烟:由燃烧氧化过程产生的固体颗粒或释放的气体转化成固体或液体的混合物,尺度小于 $1\ \mu\text{m}$,常为有机源。主要来自化石燃料、木材或其它炭质燃料燃烧产物。

熏烟:通过物理化学反应,诸如燃烧、升华或蒸馏产生的固态颗粒,常呈絮状形态,尺度小于 $1\ \mu\text{m}$ 。主要来自冶金排放物,如 PbO , Fe_2O_3 或 ZnO 等,有强烈的刺激性气味。

雾:由蒸汽凝结或液水分离形成的小液滴群体,单滴呈球状,雾滴半径 $1\sim 20\ \mu\text{m}$,在气象上按能见度可区分为轻雾和雾。

霾:在环境湿度超过潮解条件下并与湿度变化呈稳定平衡的部分和完全水溶性质粒群体,质粒尺度小于 $1\ \mu\text{m}$ 。

烟雾:烟和雾的联合群体,通常由光化反应产物与水汽共同作用产生的具有刺激性的质粒,半径常小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

上述名称大致界定了气溶胶的形成过程和组成成分,但并无严格的定义,因而相互之间可有部分重叠。

常用的其它气溶胶类别还有以尺度区分的单分散气溶胶和多分散气溶胶,前者指所有质粒均为同一尺度,在自然界罕见,有时可作为讨论问题采用的简化假设,后者指质粒的尺度超过一种。按化学组成可区分为匀质气溶胶和非匀质气溶胶,前者指所有质粒均为相同化学组成,后者表示不同质粒具有不同的化学组成。以形

成过程可区分为原生质粒和次生质粒,或称为一次气溶胶和二次气溶胶,其中次生气溶胶或二次气溶胶,即表示由气体或(和)一部分原生气溶胶通过物理、化学过程形成的新的比较稳定的气溶胶。

2. 气溶胶质粒的形状和尺度

假设气溶胶质粒均为球状,计算和处理都很方便,但实际上除了蒸汽凝结或液体乳化形成的液滴呈球形外,出现各种形状都有可能。总体上可把气溶胶质粒的形状分为三类:

(1)等轴状 三维尺度大致相等,如球状、规则多面体及其它类似形状的质粒。在涉及气溶胶的物理性质和动力学特性的研究中,常把质粒当作球形并用半径或直径来表征其尺度,习惯上在气溶胶的理论讨论中,常用半径,而在具体应用中常用直径。

(2)片状 指两维长第三维短的一类质粒,如叶、碎箔、鳞、盘状物等。对其在空气中的特征知之甚少,当需将等轴质粒的研究结果应用于片状质粒时必须慎重。

(3)纤维状 其中有一维的尺度很大,而另两维的尺度很小,如棱柱、针状、线状或矿物纤维等。近年来因关注人体或动物吸入石棉纤维、玻璃纤维损害健康,促进了对空气中纤维状质粒动力学性质的研究。

质粒的形状随其形成过程和母体物质的性质不同而改变。机械磨损和碎裂过程形成的质粒呈等轴状的为数甚少。

为了确定质粒的尺度并用以表示质粒的不同性质,定义了一些等效直径,现分述如下:

①等效投影面积直径 d_{pj} 具有同质粒投影面积相等的圆面积直径,可用以表示不规则形状质粒具有代表性的近似尺度。

在涉及与质粒的沉降速度有关的问题中,常把具有相似沉降速度的质粒视作具有相同尺度,而不考虑质粒的实际大小、形状和组成。有两种最常用的等效直径,即

②气体动力学直径 d_{ac} 单位密度($1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)球体具有与实

际质粒相同的气体动力学性质的直径,主要表现为在低雷诺数的静止空气中达到与实际质粒相同的沉降末速。其物理意义在于可不计质粒的形状和密度,而以其气体动力学直径表征其沉降速度。

③斯托克斯(Stokes)直径 d_s 又称沉降直径,定义为与质粒相同密度的球体具有该质粒沉降末速时相应的直径。 d_s 与 d_{ac} 差别在于 d_s 与质粒为相同密度,而 d_{ac} 为单位密度。

大气气溶胶质粒的尺度与其光学、电学特性以及化学特性有着密切的关系,而且在大气中发生的许多效应、污染危害和粉尘爆炸等都同质粒的尺度相关,因此质粒尺度是大气气溶胶研究的一个极其重要的特征量。

④光学等效直径 d_{op} 具有与胶乳(latex)球(折射指数 $n = 1.589 - 0i$, 波长 $\lambda = 0.552 \mu\text{m}$)相同光散射属性的相应直径的质粒。

上述等效直径概念只适用于质粒群的统计特性。此外还有等效体积直径 d_v (参见第三章 §2), 它更接近质粒的几何尺度的实际度量,而且一般无限制条件。与 d_v 类似还可定义等效质量直径等。

常用的特征尺度范围的概念分别有细质粒和粗质粒;埃根核、大核和巨核;核模态质粒、积聚模态质粒和粗模态质粒。

细质粒($r < 1 \mu\text{m}$)指通过气粒转化形成质粒和这些质粒再经碰并、聚合、粘附等物理效应而增长形成的质粒,其形成机制主要是凝结和聚合,故属于次生质粒或称为二次气溶胶质粒。

粗质粒($r > 1 \mu\text{m}$)指通过机械碎裂、乳化和其它分散过程直接产生的质粒,属原生质粒或称为一次气溶胶。细质粒和粗质粒之间在来源、转化方式、移出过程和化学组成等方面均不相同,如图 1.1 所示。

在大气气溶胶的探测和实验研究中,早就发现自然气溶胶具有不同的尺度分布模态,尤其是 70 年代通过对城市烟雾的大量细致的探测分析得出大气气溶胶尺度分布由三个分离的模态组成

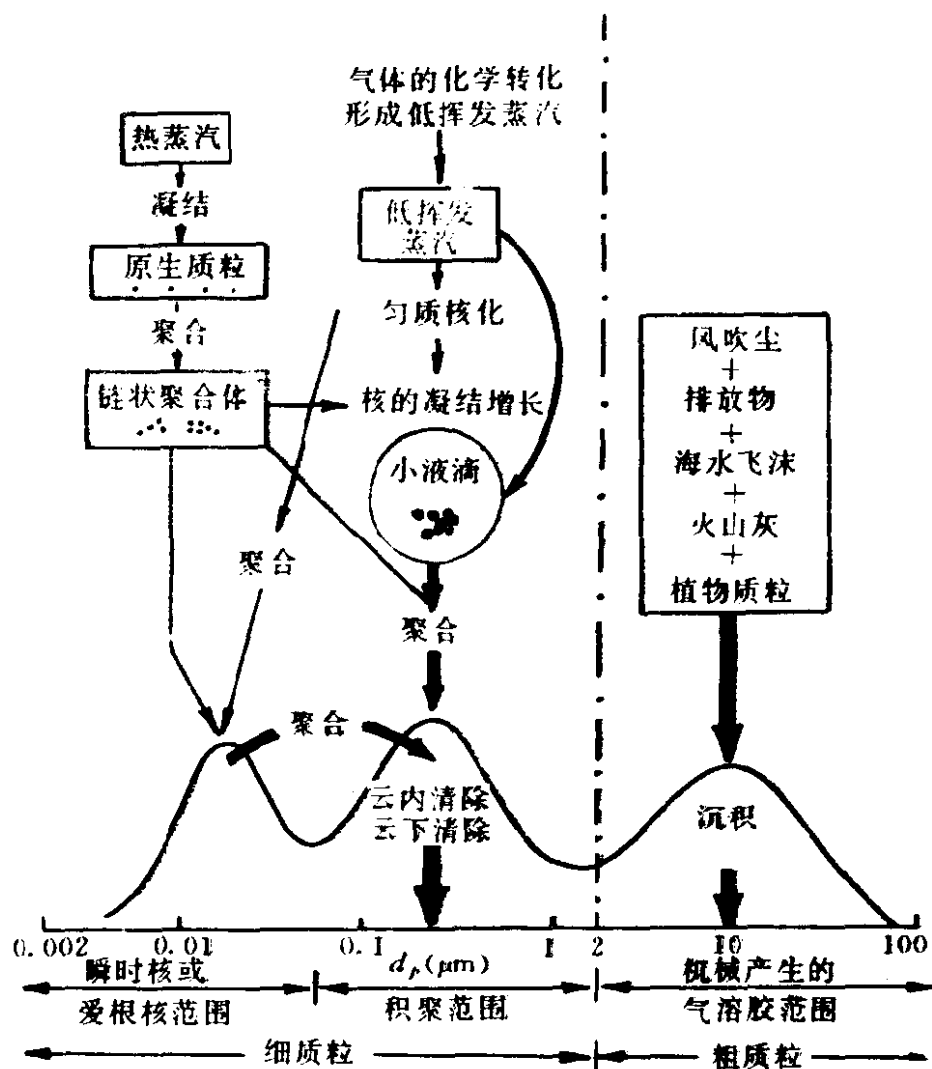


图 1.1 大气气溶胶质粒的表面积分布所显示的三模态,包括各模态的主要质量源,基本过程和移出机制

(Whitby, 1973), 即核模态 ($r > 0.05 \mu\text{m}$), 积聚模态 ($0.05 < r < 1.0 \mu\text{m}$) 和粗模态 ($r > 1.0 \mu\text{m}$)。实际气溶胶按各模态的相对重要性、不同源和背景条件, 其数浓度、表面积和体积分布可出现 1~3 个明显的峰值。Whitby 等 (1977) 在背景浓度较低条件下对公路强发射源附近跟踪探测获得一次具有鲜明的三峰体积尺度分布的实例如图 1.2 所示。其中装有催化剂的汽车排放的 H_2SO_4 气溶胶, 在 $0.018 \mu\text{m}$ 处的核模态峰值很明显。

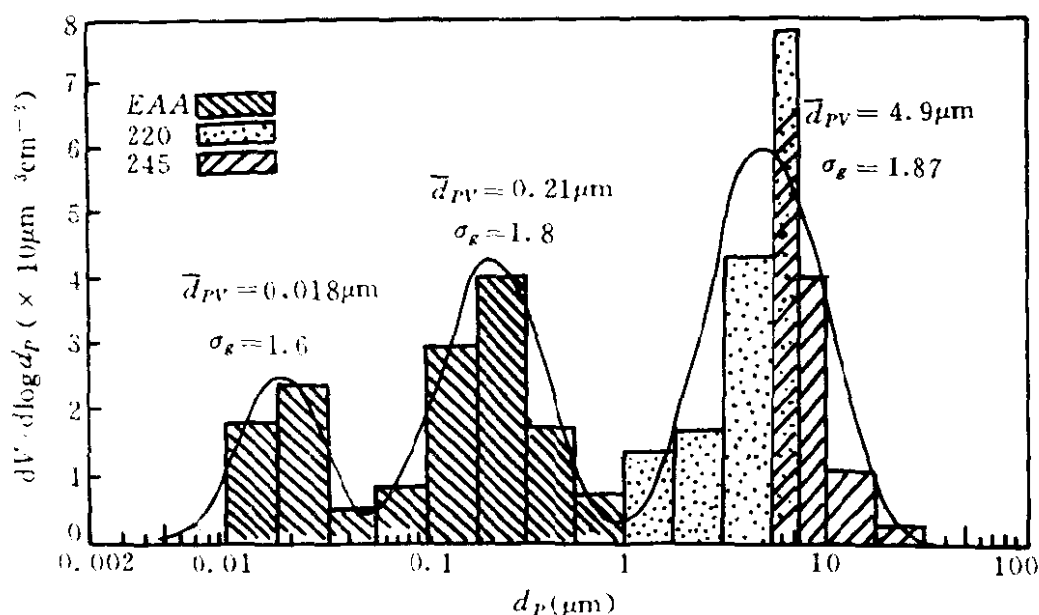


图 1.2 三峰体积尺度分布探测实例

(由美国明尼苏达车载气溶胶分析系统在 1975 年 10 月
通用汽车公司硫酸盐研究中跟踪观测获得。

EAA: 电气溶胶分析器; 220 和 245 为 Royco 仪器公司生产的两种型号)

大气物理学(云、降水物理)中常把凝结核分为爱根核、大核和巨核。所谓爱根核即指半径小于 $0.1 \mu\text{m}$ 的质粒, 因爱根(Aitken)最先使用凝结核计数器对这种尺度的质粒进行测量而得名。大核的半径范围为 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 巨核指半径大于 $1 \mu\text{m}$ 的质粒, 它们在尺度范围的区分上与三模态基本一致。

大气气溶胶尺度分布的三个分离模态的源、形成机制、质量转移的主要过程和移出机制如图 1.1 所示, 图中的曲线为气溶胶质粒的表面积分布。由图可以看出核模态和积聚模态均由凝结、聚合过程产生, 且两者之间存在着明显的质量转移, 而粗模态主要通过机械分离作用产生, 同时它与前两个模态之间不存在转化关系。有关三种自然模态的基本特征, § 3 还要提到并在第二章 § 2 中详细描述。

3. 气溶胶质粒的浓度

质粒的浓度,指单位体积空气中所含的一定尺度范围内质粒的数、表面积、体积和质量,分别称为数浓度、表面积浓度、体积浓度和质量浓度。

数浓度(cm^{-3}) 单位体积空气中所含一定尺度范围内质粒的个数。大气气溶胶的数浓度变化范围很大,细质粒范围在 $10^1 \sim 10^6 \text{cm}^{-3}$,最低值出现在南极海洋大气中,很偏僻的清洁陆地大气已达 10^2cm^{-3} ,城市污染大气和工业区下风方可观测到 $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-3}$ 的高浓度,就整个尺度范围而言数浓度变化超过 14 个量级。

表面积浓度($\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) 单位体积空气中所含一定尺度范围内质粒的总表面积。在球状质粒假设条件下,由质粒数浓度 n 计算其表面积浓度 S 的公式为

$$S = \pi \int_0^\infty n d^2 dd \quad (1.1)$$

它是尺度谱函数的二阶矩量,前面定义の数浓度是尺度谱函数的零阶矩量,下面将定义的体积和质量浓度是尺度谱函数的三阶矩量,§ 3 中将给出尺度谱函数 k 阶矩量的一般定义。

体积浓度($\mu\text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) 单位体积空气中所含一定尺度范围内质粒的总体积。类似于(1.1)式,体积浓度 V 的计算公式为

$$V = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty n d^3 dd \quad (1.2)$$

质量浓度($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 单位体积空气中所含一定尺度范围内质粒的总质量。此时质量浓度 M 对球状质粒来说为

$$M = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty n \rho_p d^3 dd \quad (1.3)$$

式中 ρ_p 为质粒的密度,当考虑质粒含有各种化学组分时, ρ_p 可取其平均密度。若进一步考虑各种化学组分的质量浓度,则总质量浓度为各种化学组分质量浓度之和。