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。

大气气溶胶教程
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：席大龙　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，

概要讨论了均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$10^{-3}\mu m$的分子团到$10^{1}\mu m$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 μm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Фукс(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 μm，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 μm。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 1～20 μm，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 μm。

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 μm。

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。总体上可将气溶胶质粒的形状分为三种类别：

(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_p　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_a　单位密度($1\ g \cdot cm^{-3}$)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_{ae} 差别在于 d_s 与质粒为相同密度，而 d_{ae} 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 $\lambda = 0.552\ \mu m$)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($r < 1\ \mu m$)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($r > 1\ \mu m$)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

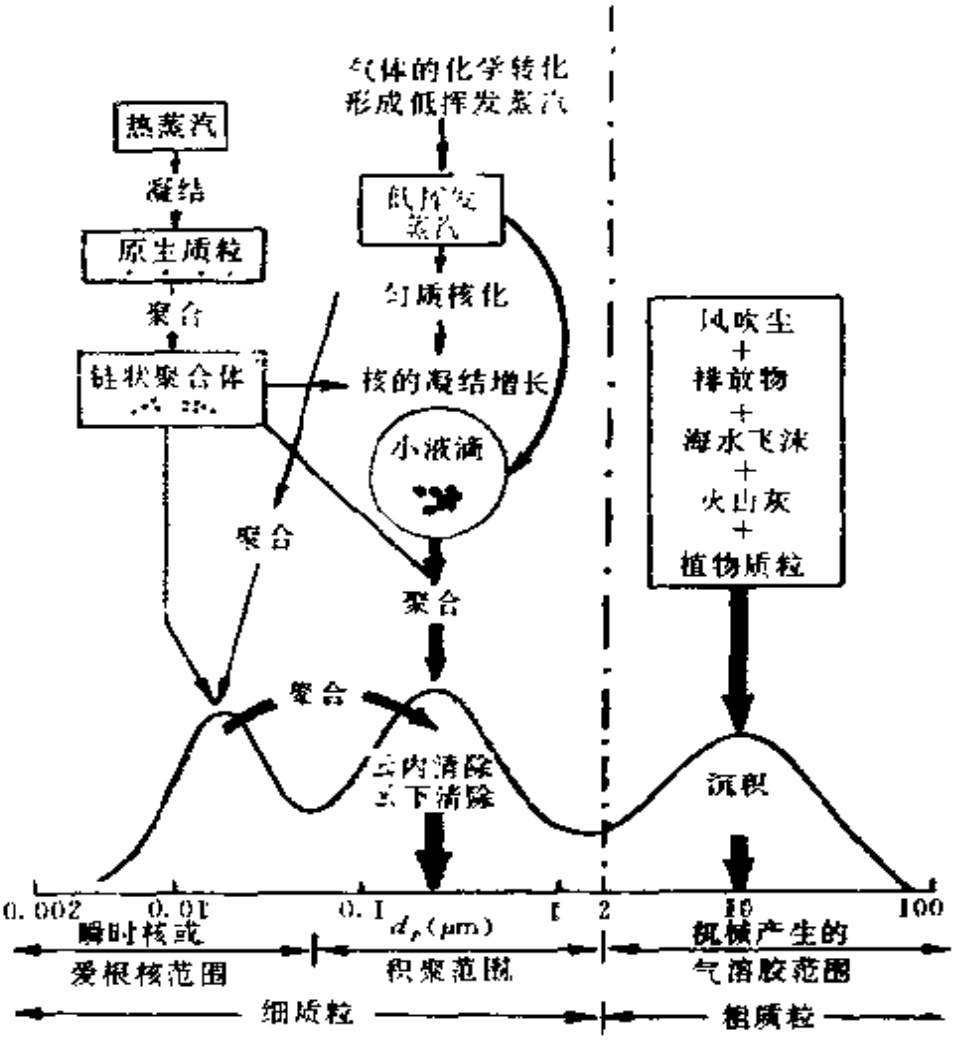


图 1.1　大气气溶胶质粒的表面积分布所显示的三模态，包括各模态的主要质量源，基本过程和移出机制

(Whitby，1973)，即核模态($r > 0.05$ μm)，积聚模态($0.05 < r < 1.0$ μm)和粗模态($r > 1.0$ μm)。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)在背景浓度较低的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 μm 处的核模态峰值很明显。

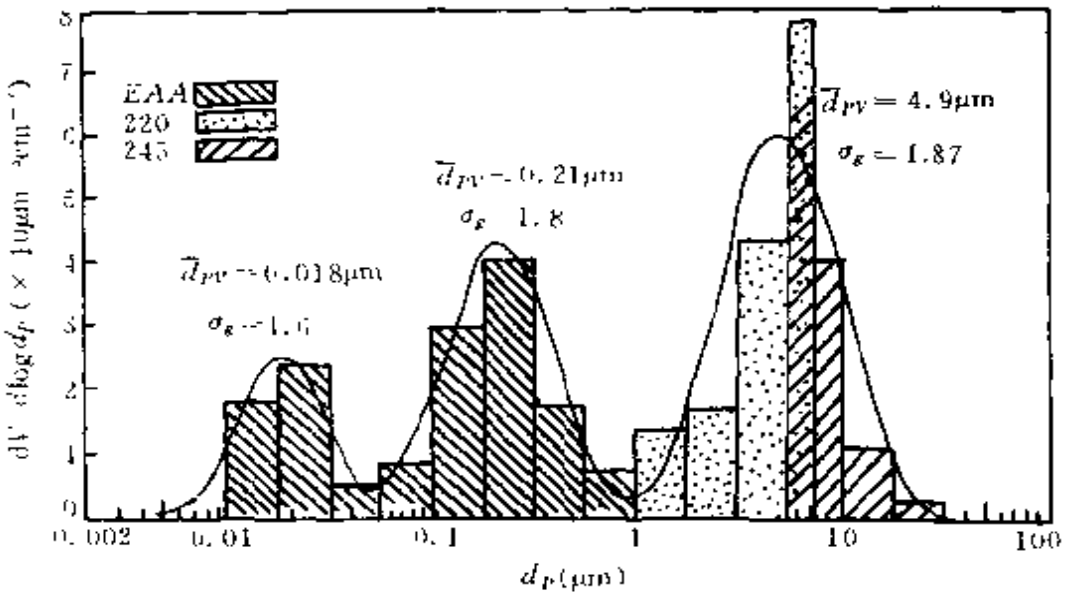


图 1.2 三峰体积尺度分布探测实例

（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 μm 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 0.1～1.0 μm，巨核指半径大于 1 μm 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～$10^5 cm^{-3}$，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 $10^2 cm^{-3}$，城市污染大气和工业区下风方可观测到 10^5～$10^6 cm^{-3}$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($\mu m^2 \cdot cm^{-3}$)　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

$$S = \pi \int_0^\infty n d^2 \mathrm{d}d \tag{1.1}$$

它是尺度谱函数的二阶矩量，前面定义的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($\mu m^3 \cdot cm^{-3}$)　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

$$V = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty n d^3 \mathrm{d}d \tag{1.2}$$

质量浓度($mg \cdot m^{-3}$或$\mu g \cdot cm^{-3}$)　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

$$M = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty n \rho_p d^3 \mathrm{d}d \tag{1.3}$$

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。

在清洁大气中气溶胶的质量浓度在 1 $\mu g \cdot m^{-3}$以下，而在城市污染大气中质量浓度可达 2000$\mu g \cdot m^{-3}$。典型的煤烟型严重工业污染区甚至高达 5000$\mu g \cdot m^{-3}$。由此说明由于人为影响，与清洁大气相比局部地区气溶胶质量浓度可增加几百倍甚至上千倍。

有时也用质粒的质量与空气质量之比来表示质粒的质量浓度（$mg \cdot kg^{-1}$），因标准状态下，空气的密度为 1.29$kg \cdot m^{-3}$，故以 $mg \cdot kg^{-1}$为单位的气溶胶质量浓度，在数值上比用 $mg \cdot m^{-3}$为单位的质量浓度稍大一些。

4. 全球范围内的气溶胶分类

地球大气中不同部位，具有不同的气溶胶质粒的尺度分布。显然，在同一气团内，气溶胶的尺度分布相对比较均匀，这样，一般可把气溶胶分为三类：大陆、海洋和背景气溶胶。从污染模式、气候模式和光学气溶胶模式考虑，也可把气溶胶分为大陆、海洋、乡村、城市或大陆、海洋、背景和平流层气溶胶等不同的四类。

近年来随着对气溶胶尺度分布特征的探测资料的积累，气溶胶的分类趋于更详细，如 Whitby 等（1978）根据不同地域实测的大量气溶胶尺度分布的平均特征，把气溶胶分为七类，如表 1.1 所示。dAlmeida（1986）根据气溶胶不同质粒源分成 14 类。Hegg（1991）按气溶胶质粒源和出现的地理位置分为九类，即沙漠、远陆、海洋、极地、对流层中上层（背景）、生物、云过程、生物质燃烧和平流层气溶胶。它们的组成和尺度分布具有不同的特征，现将 Hegg 对气溶胶分类分述如下：

①沙漠气溶胶　主要出现于沙漠上空，在一定的环流形势下可扩展至附近海洋上空，高度上限一般为 600 hPa。其尺度分布类似于远陆气溶胶，粗模态占很大比重，且与风速关系密切。

②海洋气溶胶　尺度同沙漠气溶胶有些相似，但并不远传至大陆内地和对流层上部，原因在于它具有吸湿性，可被云、降水过程有效地清除。它由洋面飞沫蒸发形成，与沙漠气溶胶均为风成性

气溶胶。尽管洋面很大(占地球表总面积71%),海洋气溶胶与沙漠气溶胶源强近于相当,因两者表面对风应力作用的反应敏感性差异很大。

③远陆气溶胶　出现于大陆深部,基本上不受人类活动影响,局限于当地的边界层。由于距离深远观测资料不足,还未受到应有的重视。典型的有热带雨林和西伯利亚地区气溶胶,与海洋和沙漠气溶胶相比,它具有高浓度的自然形成的凝结核,因其生物圈很活跃,释放出大量有机类先驱气体。

④中高层对流层气溶胶　出现于占80%的大气层中位于云区上方,其质粒经由不断生消的云的过滤,并受对流系统的扰动以及平流层下泄混合的影响。它是典型的叠加了云体释放的质粒的老化型气溶胶,常称为背景气溶胶。

表1.1　7类实测气溶胶三模态尺度和浓度特征平均值

(Whitby和Sverdrup,1978)

类型	核模态			积聚模态			粗粒模态		
	尺度	数浓度	体积浓度	尺度	数浓度	体积浓度	尺度	数浓度	体积浓度
	μm	cm-3	μm3·cm-3	μm	cm-3	μm3·cm-3	μm	cm-3	μm3·cm-3
海洋表面背景	0.019	3.4×10^{2}	0.0005	0.3	6×10^{1}	0.1	12	3.1×10^{3}	12
清洁大陆背景	0.03	1×10^{3}	0.006	0.35	8×10^{2}	1.5	6	7.2×10^{2}	5
平均大陆背景	0.034	6.4×10^{3}	0.037	0.32	2.3×10^{3}	4.45	6.04	3.2×10^{2}	25.9
背景+老化城市烟羽	0.028	6.6×10^{3}	0.029	0.35	9.6×10^{3}	4.4	4.51	7.2×10^{2}	27.4
背景+局地源	0.021	4.02×10^{5}	0.62	0.25	4.5×10^{3}	3.02	5.6	4.9×10^{2}	39.1
城市平均	0.038	1.06×10^{5}	0.63	0.32	3.2×10^{4}	38.4	5.7	5.4×10^{2}	30.8
城市+高速公路	0.032	2.12×10^{6}	9.2	0.25	3.7×10^{4}	37.5	6.0	4.9×10^{2}	42.7

⑤极地气溶胶　所有气溶胶中浓度最低的一类,尺度接近于单分散,与平流层气溶胶有些相似,随着高度增加逐步具有中高层

对流层气溶胶特征。由于欧洲北部和北美工业区排放的人为污染气体的输运和积累，加之冬季日照不足，在早春北部高纬区可观测到高浑浊度的污染型气溶胶，以人为化学成分为主，常称为北极霾。与北极不同，南极比较清洁，但也常出现核模态突然增浓现象。

以上5类均为其它区域源地形成的气溶胶经历了转化、输运、移出等调制过程，改变成较稳定的质粒形态和尺度分布特征，即它们均为老化型气溶胶。

⑥平流层气溶胶　由于平流层气溶胶对辐射和气候的影响，近年来受到特别关注，增加了对它的了解。主要表现为单分散型由硫酸微滴组成的平流层云。当火山喷发质粒渗入对流层顶后常表现为较宽的尺度分布，但很快老化，大质粒很快沉降，微质粒充作平流层云的核，可用以解释南极春季观测到的臭氧衰减。

⑦生物质燃烧气溶胶　近年来基于积累的观测资料发现了一些特殊模式的气溶胶，生物质燃烧形成的气溶胶是其中的一种。它的密度大，随时间和空间的变化大，并能向远处输送。估计有15%的燃烧质量转化为气溶胶。典型的有森林火灾、草原大火、油井火灾等，至今对它的了解尚不充分。由于其输运距离和波及的范围受质粒尺度的控制，必须通过探测其尺度、浓度等基本特征，进一步说明其形成和转化的规律。

⑧生物气溶胶　它不仅由纯生物组成，如花粉、孢子、真菌、细菌，还包括植物碎裂分解体、昆虫以及它们的磨蚀分散残体。由于生物圈具有活性，其浓度年变化明显，在某些尺度范围生物气溶胶总和可达气溶胶总量的40%。

⑨云过程气溶胶　尽管云作为气溶胶的有效转化载体（核活化、吸附溶解痕量气体、液相化学反应、云中云下清除），但过去对云过程气溶胶的研究较少。大约1/7的云产生降水，而6/7的云蒸发转化成新的气溶胶，这种云过程气溶胶缺乏最小质粒。测量表明在云体之间的无云空气中，质粒浓度从$3\times10^4cm^{-3}$减为$3\times10^2cm^{-3}$。估计云过程气溶胶的源强与海洋和沙漠气溶胶具有相同

的量级，它是云中形成大云滴的主要巨核。

§3 质粒的谱分布及其特征

1. 频率函数和尺度谱函数

大气气溶胶常含有多种化学成分并具有明显的多分散性。为了全面描述气溶胶的物理、化学特性，应对气溶胶质粒的尺度和化学组分的分布特征进行定量描述。限于资料不足，加上化学组分分析的复杂性，目前对气溶胶化学组分分布的研究甚少。通常采用质粒浓度随尺度的分布来定量描述气溶胶的物理特性，这种尺度分布常称为谱或谱分布。因为"谱"具有按对象类别采用图、表形式表述的含义。在理论工作中常用半径表示质粒的尺度，对非球形质粒，常可理解成各种等效半径。

表 1.2 气溶胶资料

r_p (μm)*	n	分数/μm	百分数(%)	累计百分数(%)
0～4	104	0.026	10.4	10.4
4～6	160	0.080	16.0	26.4
6～8	161	0.0805	16.1	42.5
8～9	75	0.075	7.5	50.0
9～10	67	0.067	6.7	56.7
10～14	186	0.0465	18.6	75.3
14～16	61	0.0305	6.1	81.4
16～20	79	0.0197	7.9	89.3
20～35	103	0.0034	10.3	99.6
35～50	4	0.0001	0.4	100.0
>50	0	0.0	0.0	100.0
总计	1000		100.0	

* 半径范围内指等于或大于下限和小于上限的质粒。

谱分布有两种形式，即离散分布和连续分布。实际测量数据总是离散的，为了数学处理和表述的方便常转化成连续型。现举一探测实例：先划分尺度间隔，计算每一尺度间隔的质粒数，资料如表 1.2 所示。相应的尺度分布的大致形态可从由该资料组成的直方图(图 1.3)中看出。其中直方的宽度为尺度间隔，高度为相应间隔的质粒数，但该图并不能显示质粒的真实分布，因其高度决定于尺

度间隔的宽度，而尺度间隔并不均匀。为此必须对高度作归一化处理，即把质粒数除以相应的尺度间隔，此时纵座标变成为单位尺度间隔的质粒数(图 1.4)，相应于不同尺度宽度可作比较，而且每一直方的面积均与该尺度范围内的质粒数成比例，即高度 h_i' (质粒数/μm)乘以 Δr_i (μm)等于 n_i，直方图的总面积等于质粒样本总数 N

$$N = \sum_i (h_i' \Delta r_i)$$

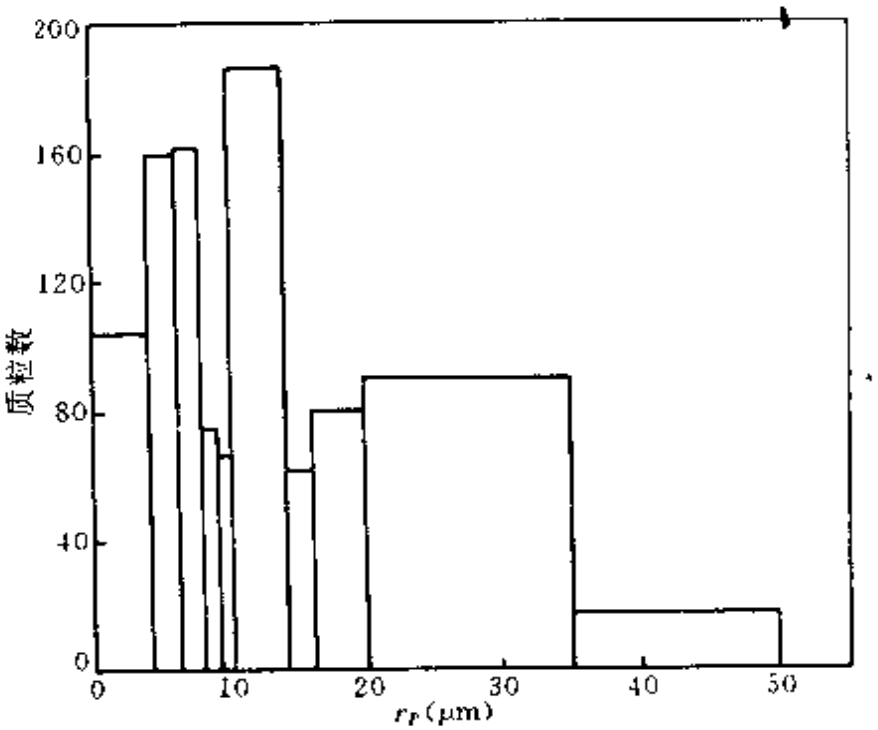


图 1.3　质粒数浓度-尺度的直方图

上述直方图常取成标准化形式，即每一直方的高度 h'_i 除以取样质粒总数 N，表示成分数/μm，此时每一直方面积 $h_i\Delta r_i$ 等于在此尺度间隔内的质粒分数 f_i，总面积为 1。这样可对不同取样尺度间隔直接比较其直方图

$$f_i = \frac{n_i}{N} = (h_i \Delta r_i) \qquad \sum_i f_i = \sum_i (h_i \Delta r_i) = 1$$

此时图 1.4 的纵坐标可改成单位尺度间隔的分数。

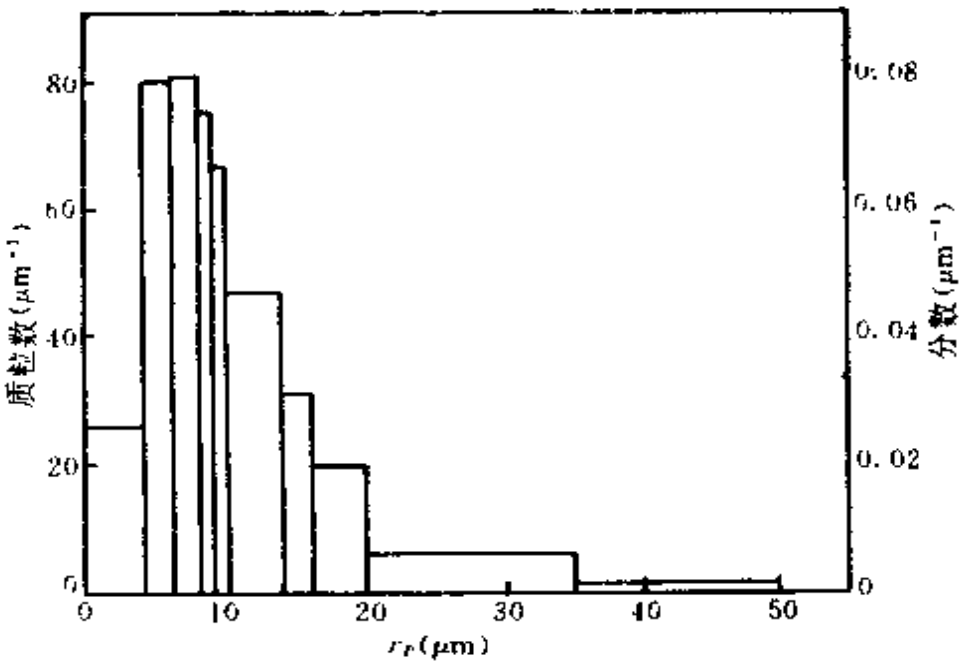


图 1.4　单位尺度的质粒数和单位尺度分数随尺度间隔的变化

对上述直方图若再细分尺度范围，求出相应尺度的质粒分数可画更多的直方，然后通过每一直方顶部中心点，画一光滑曲线，此即质粒尺度分布曲线，它是频率函数 $f(r)$ 或称概率密度函数的图形表示，如图 1.5 所示。该曲线具有图 1.4 中直方图的基本特征，而且便于进行数学解释和处理。

必须指出这里所述的质粒尺度分布特征，可直接推广至其它分布量，如质量、速度等。在半径 r 和 $r+\mathrm{d}r$ 间的质粒分数 $\mathrm{d}f$ 为

$$\mathrm{d}f = f(r)\mathrm{d}r \tag{1.4}$$

图中曲线以下面积与前述 $\sum_i f_i$ 等价，即

$$\int_0^\infty f(r)\mathrm{d}r = 1 \tag{1.5}$$

虽然频率函数是一种重要的表征分布的方式，但我们常采用下列质粒尺度分布函数的形式。此时以 $n(r)$ 表示单位取样体积中半径处于 r 附近单位尺度间隔内的质粒数，常称为质粒的尺度分布函数或粒径分布函数，而 $n(r)\mathrm{d}r$ 表示单位体积中位于尺度范围 $(r, r$

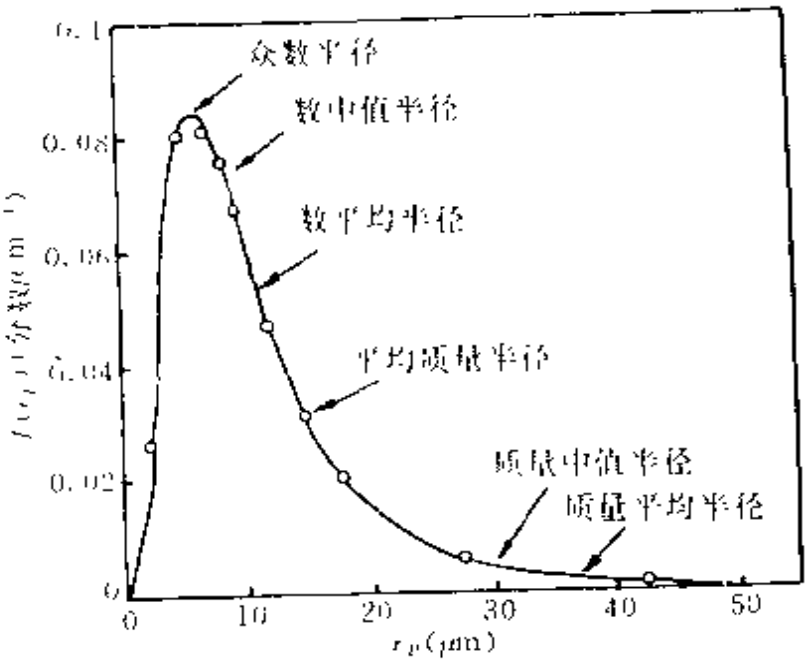


图 1.5　频率分布曲线

（图中圆圈表示各直方顶的中点）

$+ \mathrm{d}r$）内的质粒数，故单位取样体积的总质粒数或称数浓度 N 为

$$N = \int_0^\infty n(r)\mathrm{d}r \tag{1.6}$$

由于大气气溶胶质粒的尺度和浓度跨几个乃至十几个量级，而且尺度较小的质粒数特别大，此时采用对数坐标比较方便，即考虑对数半径分布 $n(\ln r)\mathrm{d}\ln r$，意即处于对数半径 $\ln r$ 和 $\ln r + \mathrm{d}\ln r$ 间的质粒数为 $n(\ln r)\mathrm{d}\ln r$。这种表示法与 $n(r)\mathrm{d}r$ 相比只是对尺度的量度不同。显然在同一尺度范围内的质粒数总是不变的，故

$$n(\ln r)\mathrm{d}\ln r = n(r)\mathrm{d}r \tag{1.7}$$

则

$$n(\ln r) = rn(r) \tag{1.8}$$

上述转化关系可推广至任意两尺度分布函数 $n(u)$ 和 $n(v)$，其中 u，v 均与半径 r 有关，则由(1.7)式

$$n(u)\mathrm{d}u = n(v)\mathrm{d}v$$

若以 $n(v)$ 表示 $n(u)$，可写成

$$n(u) = n(v)\frac{\mathrm{d}v/\mathrm{d}r}{\mathrm{d}u/\mathrm{d}r} \tag{1.9}$$

2. 谱分布的平均量

最常用的确定一种谱分布的位置的量是算术平均、众数、中值和几何平均。

平均半径或算术平均半径 $\bar{r}$： 所有质粒的半径之和除以质粒总数

$$\bar{r} = \frac{\sum_i r_i}{N} = \frac{\sum_i n_i r_i}{\sum_i n_i} = \int_0^\infty r f(r)\mathrm{d}r \tag{1.10}$$

其中 n_i 是尺度间隔 i 内的质粒数，该间隔中心位置的半径为 r_i，等式末端以频率函数表示。

中值半径 r_{me}： 指气溶胶数浓度或质量浓度等于总数浓度或总质量浓度的 50% 处的半径，可直接由粒径的数浓度谱或质量浓度谱的累积分布曲线确定，即 $F(r_{me}) = N/2$（参见图 1.5 或图 1.12），分别称为数浓度中值半径和质量中值半径。对偏斜分布常使用中值，因偏斜分布的极端值对中值的影响比对平均值的影响小。

众数半径 $\hat{r}$： 指数浓度最大值或频率函数曲线最高点所相应的半径。可对频率函数取微商得零，解出相应的 $\hat{r}$ 值，即

$$\left[\frac{\mathrm{d}n(r)}{\mathrm{d}r}\right]_{\hat{r}} = 0$$

对于对称性分布曲线，算术平均、中值和众数半径具有相同值，对大多数具有偏斜性，在大尺度端拖一长尾的气溶胶质粒分布来说，

$$\hat{r} < r_{me} < \bar{r}$$

几何平均半径 r_{gm}： 指 N 个质粒半径乘积的 N 次方根

$$r_{gm} = (r_1 \cdot r_2 \cdot \cdots \cdot r_N)^{\frac{1}{N}}$$

或按尺度间隔考虑中心位置半径的质粒数

$$r_{gm}=(r_1^{n_1}\cdot r_2^{n_2}\cdot\cdots\cdot r_i^{n_i}\cdot\cdots\cdot r_n^{n_n})^{\frac{1}{N}}$$
$$=r_1^{f_1}\cdot r_2^{f_2}\cdot\cdots\cdot r_i^{f_i}\cdot\cdots\cdot r_n^{f_n})$$

几何平均半径也可用 $\ln r_{gm}$ 表示，即对上式两端取自然对数，得

$$\ln r_{gm}=\sum_i\frac{n_i\ln r_i}{N} \tag{1.11}$$

或

$$r_{gm}=\exp\left[\sum_i\frac{n_i\ln r_i}{N}\right] \tag{1.12}$$

对连续型分布

$$\ln r_{gm}=\int_0^\infty\ln r f(r)\mathrm{d}r=\overline{\ln r} \tag{1.13}$$

一般情况下，$r_{gm}<\bar{r}$，它广泛应用于具有对数正态分布特征的大气气溶胶系统。

在涉及质粒尺度的统计中，常需获得与质粒尺度的幂次（矩）有关的量，如表面积：r^2，体积或质量：r^3 等。因为气溶胶测量常采用间接方法，且气溶胶的许多物理、化学效应与气溶胶谱分布的各阶矩量有关，故可以一般地定义频率函数的 k 阶矩量，即

$$M_k^f(r)=\int_0^\infty r^k f(r)\mathrm{d}r \tag{1.14}$$

类似地也可定义尺度分布函数的 k 阶矩量，此时常以直径表示质粒的尺度，故

$$M_k^n(d)=\int_0^\infty d^k n(d)\mathrm{d}d \tag{1.15}$$

相应的(1.1)～(1.3)式可分别写成

$$S=\pi M_2^n,\quad V=\frac{\pi}{6}M_3^n,\quad M=\frac{\pi}{6}\rho_p M_3^n$$

质粒尺度分布函数的不同矩量，均具有重要的物理意义。除上述外，四阶矩量与气溶胶的沉积物总表面积成比例，五阶矩量与气溶胶沉积物的质量通量成比例，六阶矩量与质粒群的总散射能力成比例。

此外还可以定义不同矩量的平均，如平均面积半径 $\bar{r}_a$，定义成

$$\bar{r}_a = \left(\sum_i \frac{n_i r_i^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.16}$$

由 $\bar{r}_a$ 可方便地求得质粒的总截面积。若以谱分布的矩量表示，则

$$\bar{r}_a = \left(\frac{M_2^n}{M_0^n} \right)^{\frac{1}{2}}$$

类似地有平均质量半径 $\bar{r}_m$，定义成

$$\bar{r}_m = \left(\sum_i \frac{n_i r_i^3}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{1.17}$$

由 $\bar{r}m$ 可方便地求得质粒总质量或总体积。若以谱分布的矩量表示，则

$$\bar{r}_m = \left(\frac{M_3^n}{M_0^n} \right)^{\frac{1}{3}}$$

它们是很有用的参量，因为它们在样本气溶胶的总个数与群体表面积或群体质量之间以及在数浓度 C_n 与表面积浓度或质量浓度 C_M 之间建立了联系。例如总质量

$$M = N \frac{4}{3}\pi\bar{r}_m^3, \quad C_M = C_n \frac{4}{3}\pi\bar{r}_m^3, \quad C_s = C_n 4\pi\bar{r}_a^2$$

推广之，同 r_ρ 成比例的平均属性的半径的一般定义式为

$$\bar{r}_\rho = \left(\sum_i \frac{n_i r_i^\rho}{N} \right)^{\frac{1}{\rho}} \tag{1.18}$$

这类矩量平均表示不同矩量（r 的幂次）转化为半径单位时的计算方法。。

质粒的谱分布中，数浓度的分布是最常见的，但它只是整个气溶胶特征分布中的一个，还可考虑其它许多分布，如表面积、体积和质量分布等。对同一质粒样本来说，它的质量分布和数浓度分布应具有不同的算术平均值、中值、几何平均值、直方图或分布曲线和频率函数。图 1.6 即为表 1.2 所列资料的质量分布的直方图，显

然不同于图 1.4。

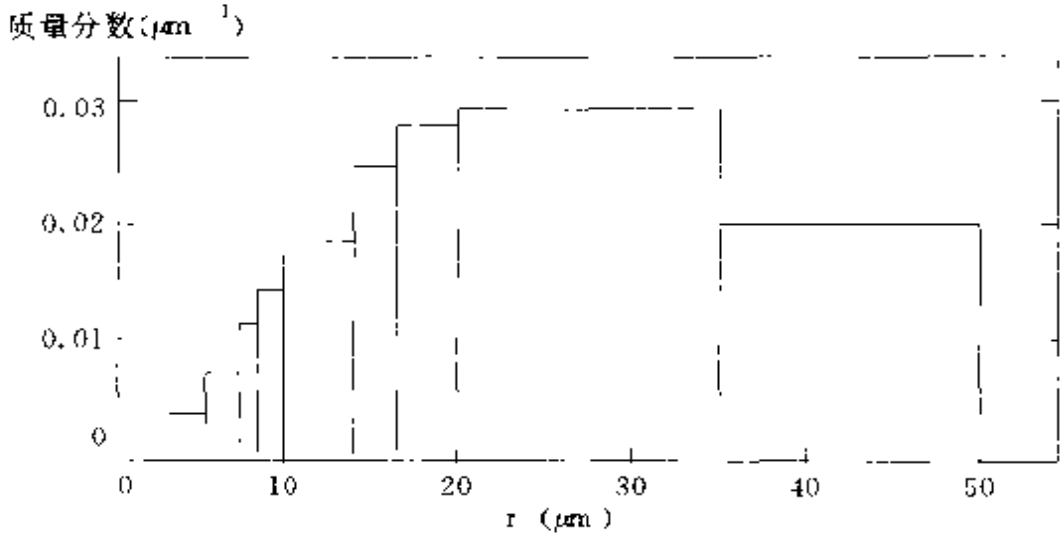


图1.6 质量分布直方图

为了说明上述不同特征分布的差异，可引入不同权重分布的概念。把数分布的算术平均半径(1.10)式写成如下形式

$$\bar{r} = \sum_i \frac{n_i r_i}{N} = \left(\frac{n_1}{N}r_1 + \frac{n_2}{N}r_2 + \cdots + \frac{n_n}{N}r_n\right)$$

上式可理解成在对每一尺度间隔 r_i 求特征半径的平均过程中，取权重为 n_i/N 或相应尺度间隔内的总数浓度的分数。若以谱分布的矩量表示，则 $\bar{r} = M_1^n/M_0^n$ 。

相应的对质量分布来说，可定义一质量平均半径 $\bar{r}_m$，类似于上述方式，以质粒尺度间隔内所有质粒的质量 m_i 为权重进行平均，以 M 表示质粒总质量

$$r_m = \left(\frac{m_1}{M}r_1 + \frac{m_2}{M}r_2 + \cdots + \frac{m_n}{M}r_n\right)$$

对单位密度的球形质粒

$$\bar{r}_m = \sum_i \frac{m_i r_i}{M} = \frac{\frac{4}{3}\pi \sum_i n_i r_i^3 r_i}{\frac{4}{3}\pi \sum_i n_i r_i^3} = \frac{\sum_i n_i r_i^4}{\sum_i n_i r_i^3} \qquad (1.19)$$

在计算中取平均的是质粒的半径，但考虑了每一质粒的质量贡献作为权重，它主要用于气溶胶的沉降研究。若以谱分布的矩量表

示，则 $\bar{r}_m = M_4^n / M_3^n$ 。

类似于(1.19)式，表面积平均半径 $\bar{r}_s$ 定义为

$$\bar{r}_s = \sum_i \frac{S_i r_i}{S} = \frac{\sum_i n_i r_i^3}{\sum_i n_i r_i^2} \tag{1.20}$$

即以质粒表面积作为权重，计算其平均半径，S_i 为 i 尺度间隔内的质粒表面积，S 为总表面积。r_s 是气溶胶化学反应中的一个重要参量，还可以把它理解成截面积平均半径 $\bar{r}_a$，此为消光测量技术的重要特征量，若以谱分布的矩量表示，则 $\bar{r}_s = M_3^n / M_2^n$ 。

将上述概念进一步推广，把它称为权重分布的矩量平均，即 q 权重分布的 p 矩量平均的一般形式为

$$(r_{xm})_{\bar{p}} = \left[\frac{\sum_i n_i r_i^q r_i^p}{\sum_i n_i r_i^q} \right]^{\frac{1}{p}} \tag{1.21}$$

当 $q = 0$，即转化为(1.18)式，即矩量平均，当 $p = 1, q = 3$ 时，即为质量平均半径 $\bar{r}_m$ 。

3. 常用的尺度谱公式

为了表征气溶胶的谱特征以及对气溶胶进行理论讨论和处理实际应用问题，经常使用直方图或分布曲线显然是很不方便的。为此应考虑 $n(r)$ 或 $n(\ln r)$ 的具体函数形式。常采用几个参数来表示已知分布的特征，而且总希望所采用的分布函数式对整个尺度范围内的气溶胶均能较好地拟合。一般是选用的参数愈多，拟合愈能贴切，而且有可能用一种函数式来表示探测中所遇到的所有分布实例。但是若拟合函数式较复杂，则确定参数必然要进行繁杂的计算，而且这些参数很难赋予它相应的物理意义。实用最方便的是取两个参数的公式，一个用以规定质粒的平均尺度，另一个用以描述其分散度。下面讨论几种常用的拟合函数式。

(1)负幂函数分布

早在 50 年代，Junge 根据大量观测资料，尤其是取许多分布的平均后发现，大气中半径从 $10^{-1}\mu m$ 到 $10^{1}\mu m$ 间的质粒，在每一对数半径间隔内的质粒体积趋于一常数。例如 0.4 μm 和 0.6 μm 间，0.6 μm 和 0.9 μm 间，1 μm 和 1.5 μm 间以及 4 μm 和 6 μm 间，总的质粒质量近似相等。在数学上可表示成

$$r^3\left(\frac{dN}{d\ln r}\right) \approx 常数$$

显然单位半径间隔内的质粒数与 r^{-4} 成正比，因为 $dN/dr = n(r)$，故上式变成

$$n(r) = Ar^{-4}$$

式中 A 为常数，若以对数半径表示时

$$n(\ln r) = Ar^{-3}$$

为了推广至一般，允许 r 的负幂数在 3 附近变动，以 α 表示，则上式可改写成

$$n(\ln r) = Ar^{-\alpha} \tag{1.22}$$

或

$$n(r) = Ar^{-\alpha-1} \tag{1.23}$$

此即著名的 Junge 谱模式，式中的常数 A 由归一化条件

$$\frac{1}{N}\int_0^\infty n(r)dr = 1$$

确定。但当把(1.23)式代入上式，若下限取为零时，积分发散。为此应限定质粒尺度的上下限，即

$$n(r) = \begin{cases} Ar^{-\alpha-1} & r_1 \leqslant r \leqslant r_2 \\ 0 & r > r_2, \quad r < r_1 \end{cases} \tag{1.24}$$

Junge 分布的矩量为

$$\left.\begin{aligned} M_k^n &= \frac{A}{\alpha-k}\left(\frac{1}{r_1^{\alpha-k}} - \frac{1}{r_2^{\alpha-k}}\right) & k < \alpha \\ M_k^n &= \frac{A}{k-\alpha}\left(r_2^{k-\alpha} - r_1^{k-\alpha}\right) & k > \alpha \\ M_k^n &= A\ln\frac{r_2}{r_1} & k = \alpha \end{aligned}\right\} \tag{1.25}$$

因 $$N = A\int_{r_{min}}^{\infty} r^{-\alpha-1}\mathrm{d}r = \frac{Ar_{min}^{-\alpha}}{\alpha},$$

总浓度值对最小半径很敏感，当 $\alpha = 3$ 时，r_{min} 改变 2 倍，总浓度改变 8 倍。

对(1.23)式取对数，即 $\ln n(r) = \ln A - (\alpha + 1)\ln r$，说明在双对数坐标图上，Junge 分布为一直线。由此表明若实测资料在双对数坐标图上 $n(r)$ 与 r 趋于线性分布时，可用负幂函数来描述。由于 Junge 谱模式比较简单，而且相对于工业发达国家的城市气溶胶和平流层气溶胶质粒谱在 0.1～10 μm 尺度范围内，同观测比较一致，从而获得了广泛应用。但应注意这种分布函数毕竟是一种经验性近似公式，不应滥用。对我国煤烟型城市污染大气来说，由于粗模态出现峰值，Junge 谱模式只适于模拟积聚模态质粒的分布特征。

(2) Γ-分布

大量观测发现，大气气溶胶分布的基本特征是在核模态出现极大值，分布曲线呈偏态，在半径小的一侧，浓度迅速下降，而在半径大的一侧浓度缓慢减少。指数函数 $n(r) = r\exp(-br)$，在 $r = b^{-1}$ 处达极大值，在半径小的一侧下降缓慢而在半径大的一侧按指数下降。为此可考虑用半径的幂函数代替上述指数函数中的半径项，增加可调参数，以便拟合实际谱分布。

Diermendjian(1969)提出修正的 Γ-分布作为经验拟合函数

$$n(r) = ar^{\gamma}\exp(-br^{\beta}) \tag{1.26}$$

式中可调参数共 4 个，即 a, b, β 和 γ，都是正实数(γ 为正整数)。修正的 Γ- 分布的矩量为

$$M_k^r = \frac{a}{\beta}b^{-\frac{k+\gamma+1}{\beta}}\Gamma\left(\frac{k+\gamma+1}{\beta}\right) \tag{1.27}$$

若令 $\beta = 1$，则为标准 Γ- 分布，由 Hansen 和 Travis(1974)提出，即

$$n(r) = ar^{\frac{1-3b}{c}}\exp\left(-\frac{r}{bc}\right) \tag{1.28}$$

式中 a,b,c 均为常数，只要适当选择参数，也可方便地用它拟合实际分布曲线。

游荣高(1981)针对我国城市气溶胶尺度(0.3～10 μm)谱，提出下列三参数经验公式

$$n(r) = ar^b\exp(-cr) \tag{1.29}$$

式中 a,b,c 为拟合参数。实际上它与 Γ- 分布是等价的。因若对(1.28)式和(1.29)取对数即知两式除两个系数项表达形式不同外，自变量和函数项均相同，当然，三参数拟合式形式简炼些。实际拟合表明 Γ-分布和三参数经验分布对我国城市大气气溶胶的尺度谱拟合甚好，但在粗模态偏离仍较大，如图 1.7 所示。不过可采用不同模态分别拟合相叠加的方法，以提高其拟合度。

(3)对数正态分布

上述模拟函数式均限于一定尺度范围，且仅适于一种权重因子(如数浓度)，而大量的实测资料表明，气溶胶的尺度谱，尤其是表面积谱、体积谱或质量谱在对数坐标中均呈现多个正态分布趋势。图 1.8 为典型的大气气溶胶尺度分布，其中数浓度以核模态为主，表面积浓度以积聚模态为主，体积分布常为双峰，其一在积聚模态，另一主要的在粗模态。

据此 Whitby(1974)对寻找一般尺度分布模式提出了下列要求：应对大气气溶胶整个尺度范围内的分布均能拟合；对于数、表面积、体积或质量分布的拟合应具有较好的一致性，此即要求分布形式与权重因子无关；拟合函数应具有一定的物理基础。

显然以半径为自变量的正态分布偏离气溶胶谱太大，若使半径为 $a\bar{r}$ 的概率等于半径为 $a^{-1}r^{-1}$ 的概率可能较符合实际，这就相当于把 $\log r$ 作为质粒尺度的量度。最早 Porch 等(1973)用 $x = \log r$ 的正态曲线拟合背景气溶胶谱，并把它称为对数正态分布。表 1.2 所列资料经对尺度取对数后，其频率分布确实呈对称的正态型，如图 1.9 所示。

在统计理论上对数正态分布也有一定依据，因由中心极限定

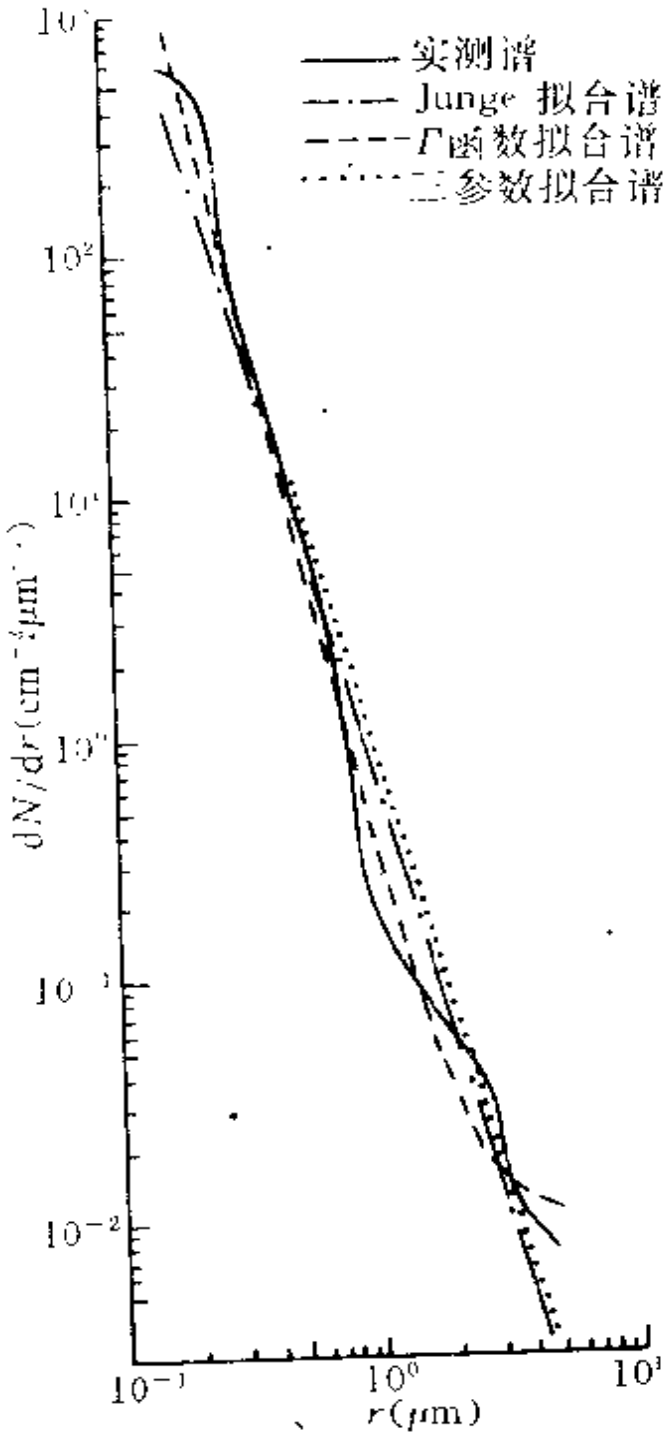


图 1.7　实测谱(河北兴隆)与三种拟合谱的比较

理，无论什么形式的分布，当它们叠加在一起时即趋向于正态分布，而且若分布变量由形成机制产生，其效应又同已出现的变量值

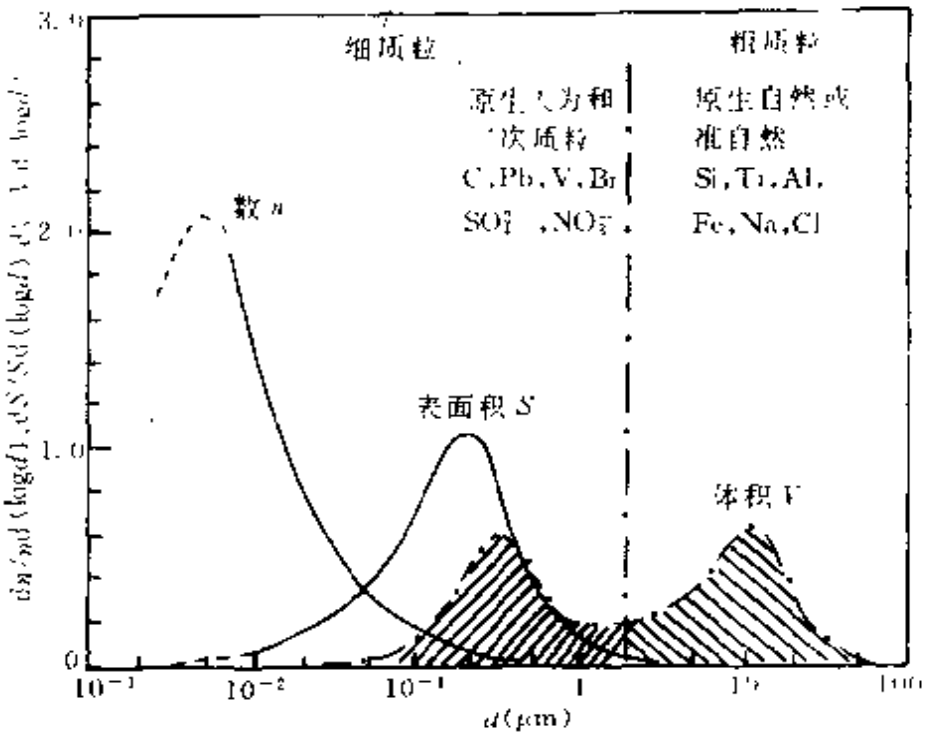


图 1.8　大气气溶胶的平均尺度分布，包括数、表面积、体积和主要化学组成

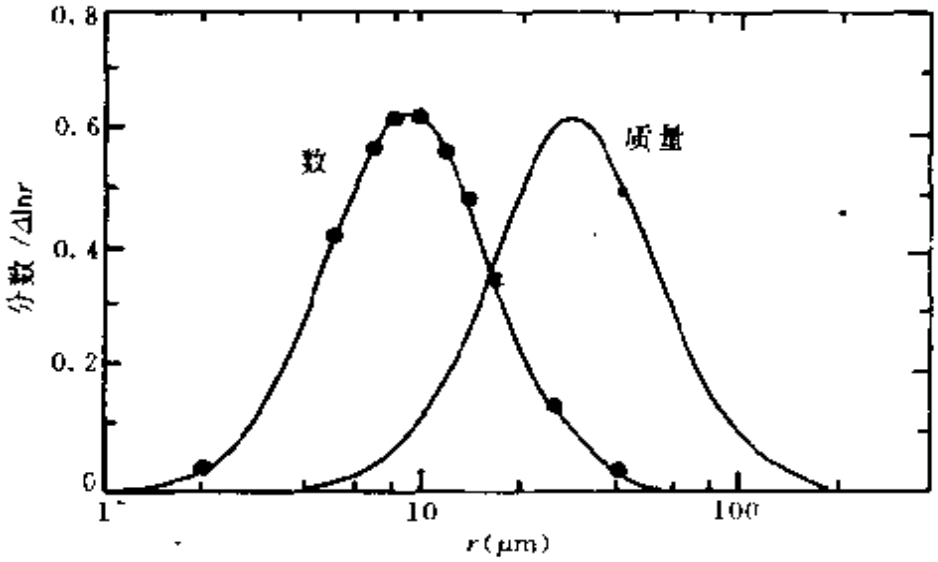


图 1.9　对数尺度坐标中的数和质量的频率分布曲线

成比例，则此变量的分布即为对数正态型。对核模态和积聚模态来说，主要由凝结和聚合机制控制，并作为已存质粒尺度的函数。这

就是对数正态分布能较好地拟合这两种模态的主要原因。对粗模态，Whitby 等引用 Колмогоров 的理论结果，根据对固态质粒的碎裂过程和液态的乳化过程特征的随机性假设出发，认为粗模态渐近于对数正态分布。

这样只要适当选择参数，原则上用三个叠加的对数正态分布即可描述整个大气气溶胶尺度谱分布，而且其数学形式对处理权重分布和矩量平均比较方便。由正态分布模式，可直接得出对数正态分布函数表达式

$$n(\ln r) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\ \ln\sigma_{gm}} r\exp\left[-\frac{\ln^2\dfrac{r}{r_{gm}}}{2\ln^2\sigma_{gm}}\right] \tag{1.30}$$

或

$$n(r) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\ \ln\sigma_{gm}}\exp\left[-\frac{\ln^2\dfrac{r}{r_{gm}}}{2\ln^2\sigma_{gm}}\right] \tag{1.31}$$

其中 r_{gm} 和 σ_{gm} 为描述对数正态分布的两个特征参量，分别叫做几何平均半径[见(1.12)和(1.13)式]和几何标准偏差。σ_{gm} 的定义相对于离散型和连续型分布分别为

$$\ln\sigma_{gm} = \left[\frac{\sum\limits_i n_i(\ln r_{gm} - \ln r_i)^2}{\sum\limits_i n_i - 1}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.32}$$

和

$$\ln\sigma_{gm} = \left[\frac{\int_0^\infty (\ln r_{gm} - \ln r)^2 n(r)\mathrm{d}r}{\int_0^\infty n(r)\mathrm{d}r}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.33}$$

故 $\ln\sigma_{gm}$ 也可称为对数标准偏差。

图 1.10 表示对数正态分布模拟实测谱分布的实例。直方图为 Heintzenberg(1980)观测的北极霾的尺度分布，由三个对数正态分布叠加拟合组成三-分量霾模式。图中还画出 Bigg(1980)在 Barrow(阿拉斯加)观测的结果。

由于对数正态分布可表示成具有正态分布特征的函数，因而

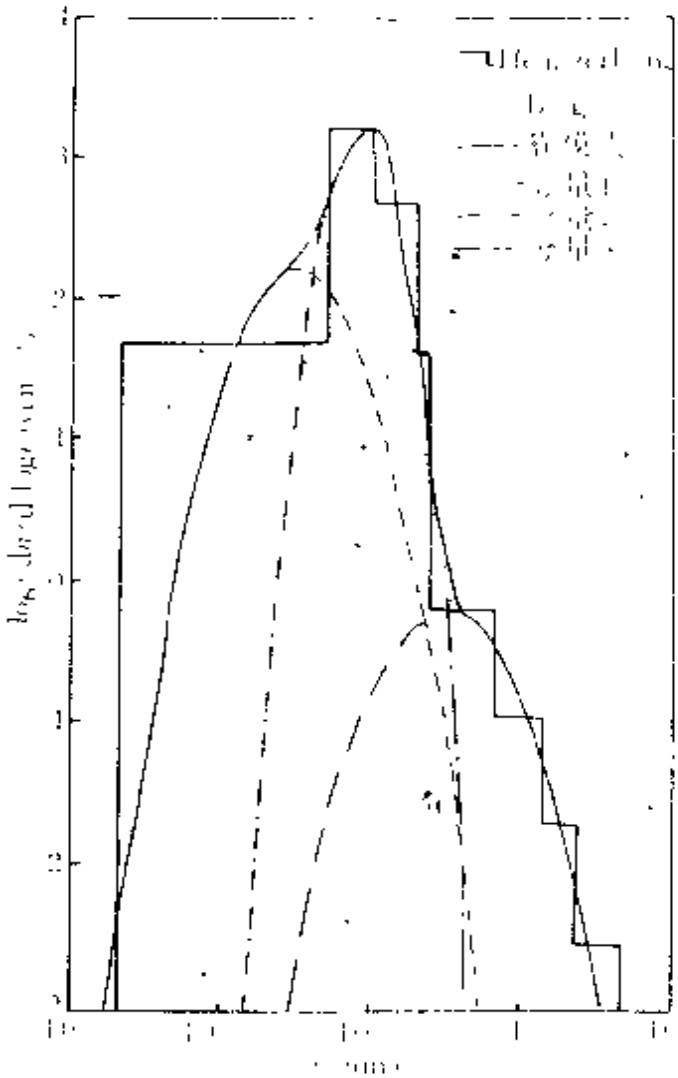


图 1.10　对数正态分布拟合北极雨实测谱

有可能构造一坐标图，使其累积分布呈一直线。累积分布定义成频率函数大于或小于某一给定尺度的概率，如后一种情况累积分布可写成

$$F(r)=\int_0^r f(r)\mathrm{d}r \tag{1.34}$$

此时表 1.2 所列资料的累积分布如图 1.11 所示。类似地有

$$F(\ln r)=\int_0^{\ln r} f(\ln r)\mathrm{d}\ln r \tag{1.35}$$

相应的在对数坐标上的累积分布也画在图 1.11 上。两者的中值半

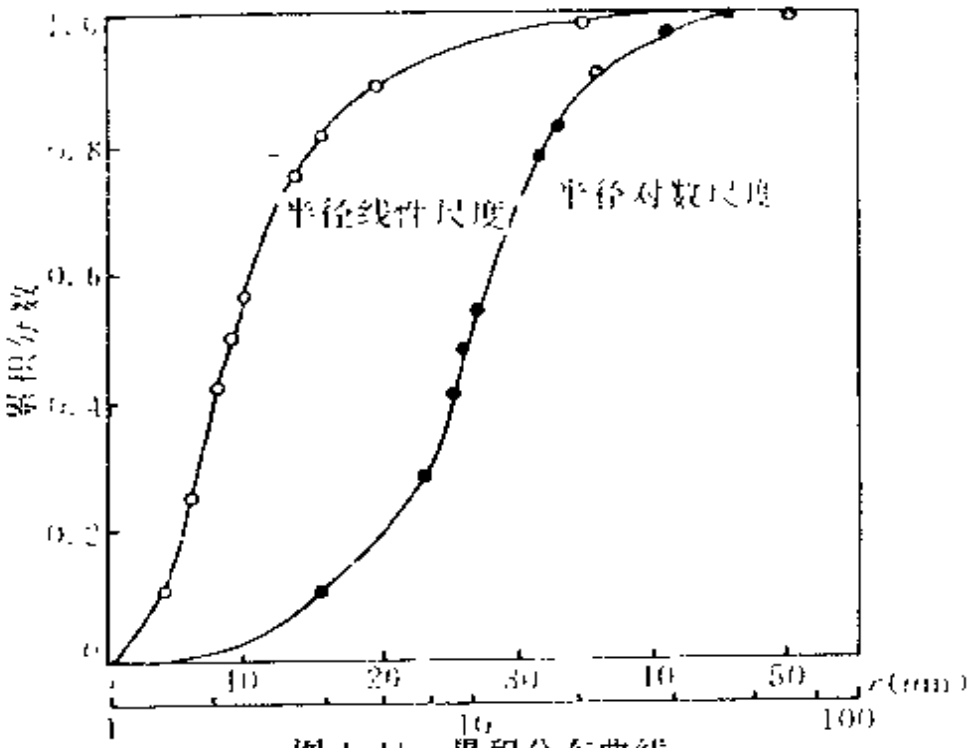


图 1.11　累积分布曲线

径相同，而且对数尺度累积分布曲线比线性尺度相应曲线变得曲率减小，有趋于直线的征兆。为此我们可在对数概率纸上直接用对数正态分布拟合实测资料。对于对数正态分布来说，以百分数表示的累积分布，不论其平均值或标准差如何，在概率纸上作图其分布均为一直线或近似为一直线。换言之，若气溶胶实测资料在对数-概率纸上呈线性分布或近似于一直线，则可用对数正态分布来描述其特征，而且在此图上可简便地确定其几何平均半径和几何标准偏差，如图 1.12 所示。r_{gm} 对应于与 50% 累积频率同分布直线的交点，σ_{gm} 由比率

$$\sigma_{gm}=\frac{84.13\%\text{ 相应的半径}}{50\%\text{ 相应的半径}}=\frac{50\%\text{ 相应的半径}}{15.87\%\text{ 相应的半径}}$$

决定。

实际上对数-概率图就是把图 1.11 的累积分数转化为概率尺度，使中值(50%)附近的百分数尺度压缩，两端的百分数尺度扩

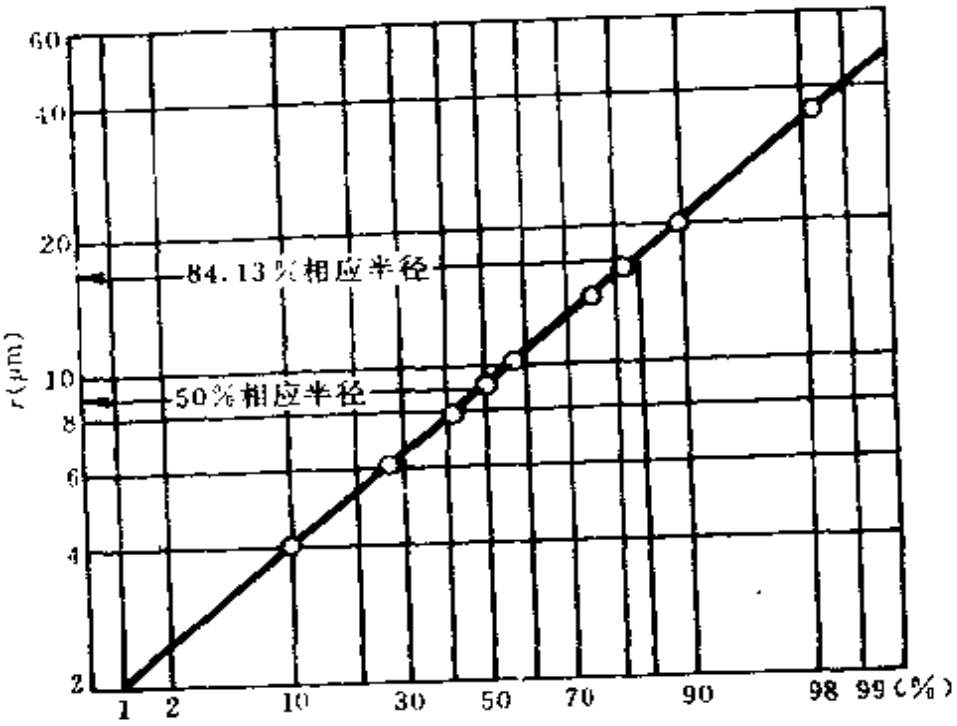


图 1.12　在对数-概率纸上的累积分布

展，促使对数正态分布的累积分布变成一直线。

对数正态分布具有一很重要的性质，即若 $n(r)$ 或 $n(\ln r)$ 为对数正态分布，则其 k 阶矩量分布 $r^k n(r)$ 或 $r^k n(\ln r)$ 也是对数正态分布，说明对数正态分布满足 Whitby 提出的第二项要求。因此若一气溶胶系统的数浓度是对数正态分布，则其表面积、体积或质量分布也是对数正态分布。进而表明对数正态分布是满足上述三项要求的最简函数形式。这正是采用对数正态函数的叠加拟合气溶胶整个尺度范围的分布特征而获得成功的基础。

(4)对数二次曲线分布

赵德山等(1987)仿照按大气气溶胶三个自然模态分段进行模拟的思路，提出了对数二次曲线谱分布经验公式

$$n(d) = ad^b \exp[-c(\ln d)^2] \tag{1.36}$$

以质粒直径 d 表示，a,b,c 为拟合参数。与实测资料的拟合的比较表明，用对数二次曲线经验公式分段拟合，对核模态和积聚模态的拟合度稍优于三参数拟合公式。

若通过探测获得有关气溶胶质粒的尺度分布资料，则可按(1.10)～(1.21)公式计算它们的算术平均值、中值、矩量平均值和权重分布的各种特征参数。但这类计算比较繁杂，如若资料不详尽，计算结果就不精确。假如判定质粒的分布属对数正态型，此时可直接应用对数正态转换方程进行计算。这类方程最初由 Hatch 和 Choate(1929)导出。这里引用 Raabe(1971)得出的一般转换公式

$$d_p = d_{gm}\exp(p\ln^2\sigma_{gm}) \tag{1.37}$$

式中 p 为定义各种直径的参数，如表 1.3 所示。这里必须指出，对于一对数正态分布来说，其对数标准偏差 σ_{gm}，不论对何种直径的定义，都是同一值。

对数正态的数浓度分布的 6 种平均半径在线性尺度坐标图上的相对位置如图 1.5 中的箭头所示。

表 1.3　对各种直径定义的 p 值

从数中值直径 d_{nc} 转换为相应直径		p
众数直径	$\hat{d}$	−1
几何平均直径	d_{gm}	0
数平均直径	d	0.5
平均面积直径	d_a	1
平均质量直径	$d_{\bar{m}}$	1.5
表面中值直径	d_{snc}	2
表面平均直径 *	d_{sm}	2.5
质量中值直径	d_{mnc}	3
质量平均直径 * *	$\bar{d}_m$	3.5

*　定义成 $d_{sm} = \log^{-1}\left[\dfrac{\sum_i n_i(\log d_i)^2}{\sum_i n_i}\right]^{\frac{1}{2}}$

* *　定义成 $\bar{d}_m = \log^{-1}\left[\dfrac{\sum_i n_i(\log d_i)^3}{\sum_i n_i}\right]^{\frac{1}{3}}$

第二章　大气气溶胶的源、产生率和分布特征

§1　大气气溶胶的源

大气气溶胶质粒主要来自地球表面，它既可通过自然和人为机制直接进入大气，也可从地球表面自然过程和人为排放的气体中通过化学或光化学反应，转化为可凝结分子物质再形成质粒，只有少量质粒来自地层深处，通过火山爆发进入大气并可直达平流层，外层空间也有一些入流质粒通量。

气溶胶浓度随地域和时间的变化主要决定于局地源发射率、离源距离、大气中的对流、平流、湍流扩散输送强度以及各种移出过程的效率。观测表明气溶胶浓度随离地表的距离增加而迅速减小，大约80%的气溶胶质量包含在对流层大气最低几千米以下。海洋上空的气溶胶浓度随离海洋距离的增加而减小，因为陆面与洋面相比，它是更有效的气溶胶源地。估计61%的气溶胶总量产生于北半球，而且主要集中于30～60°N，因为此纬带包含约88%的全球人为质粒源。

1. 气溶胶源的分类

①核化过程　主要通过痕量气体氧化的气相化学反应和化石燃料及生物质的燃烧作用，由低挥发性气体凝结而成。但定量讨论气溶胶质粒的核化生成率遇到了各种困难，远洋区发现超量的次微米（$r<0.3\mu m$）的硫酸盐质粒，现在一般认为它源自海洋藻类释放的二甲基硫（DMS），但有关生化反应途径，核化物质类别和核化速率尚未充分了解。在大陆气团有关上述过程的影响因子更为复杂，因其包含潜在的预存气体的含量变化大，组分多，包括自然、

人为产生的有机、无机的痕量气体。同时以燃料消耗量来计算的化石燃料和生物质燃烧过程中的核化率或形成质粒的源强，实际上也并不清楚。

最近对大气中气相化学的了解，匀质异分子核化理论的发展和测量微小质粒的新仪器的研制获得了明显进步，可望不久将来会取得有成效的研究成果。

②注入机制　直接由外界向大气注入质粒，包括海面波浪和气泡的爆破产物、陆面风力抬升输送矿物尘作用、活动火山的喷发、生物活动产物和来自地球以外的陨星物质下落通量。

注入机制的定量讨论，包括海盐质粒的产生率和大陆表面输送的地壳物质颗粒的尺度分布和浓度均比较具体详尽，也具有代表性，已用于模式参数的定量计算。

下面概要介绍火山喷发作用和球外源特征。

2. 火山喷发产生的气溶胶

自70年代以来通过气球携带质粒计数器，飞机滤膜和碰撞取样技术和地面、飞机及卫星的激光探测，对火山喷发的气体和质粒的研究有了突破性进展。大的火山爆发，向大气喷射的物质及其主要效应概括于图2.1中。大量的以硅酸盐为主的火山灰很快降落至地表(尺度从10^1～$10^2\mu m$)，而由硫的氧化物、氯化物和水汽组成的火山蒸汽可进入平流层。其中二氧化硫通过气粒转化形成长生命期的硫酸气溶胶，其它痕量气体促使平流层臭氧分布产生变化，气溶胶的辐射效应造成平流层加热，对流层和地表冷却。

一般火山爆发后，平流层中凝结核迅速增加，主要是硫酸水合物，在130℃～150℃汽化，约40～50天后升达峰值，随后通过扩散和聚合逐步衰减，但几年内不一定能恢复到火山爆发前的背景浓度。平流层硫酸气溶胶的生命期还同平流层加热条件有关。火山灰可在一、两个月降落至地表。

火山爆发期间在平流层直至32km高度，收集到的气溶胶质

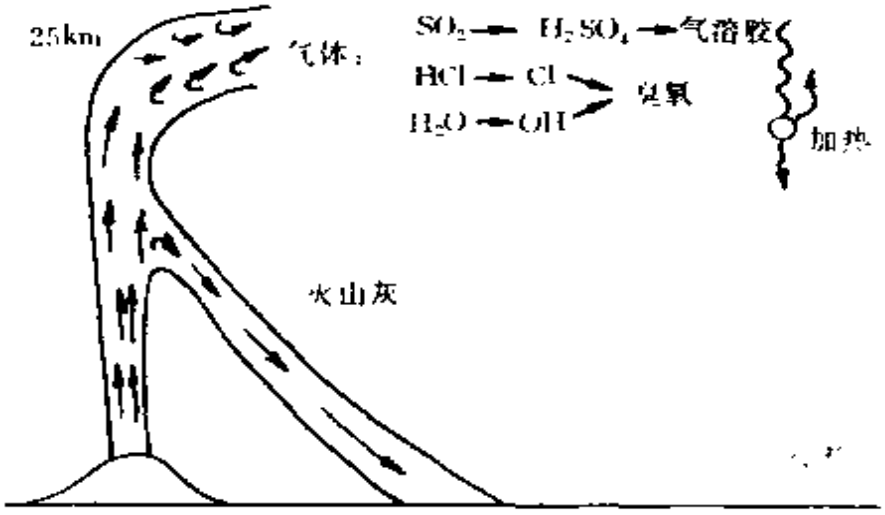


图 2.1 强火山爆发的喷射物及其主要效应

粒，其中约三分之一为不可溶粒状物，其化学组分为 Si、Fe 和其它重元素，应归结为火山直接喷射物，说明火山爆发期不仅有大量气体进入平流层，也有一些地球内部熔岩、以硅为主的地壳碎片（次微米至微米尺度）直接进入平流层。它是变化最大的气溶胶源，年发射率为$(4\sim150)\times10^9$kg。对对流层气溶胶的影响，具有明显的局地性和短时性，但对平流层的影响变幅很大，维持时间很长。

3. 球外陨星物质

太阳系中存在着大量的流星体，当它们进入地球引力范围时就形成陨星现象。出现陨星的平均高度为 95km。约在 80km 高度绝大多数陨星因高速运动产生强烈摩擦生热而燃烧消融。很少一部分可落至地面称为陨石，大的可达十几吨，但平均质量仅几克。

大多数陨星非常小，只有那些经燃烧迅速减速达到燃烧点温度以下的才能残存，这类质粒称为微陨石。它们大多来自位于黄道平面上的行星际尘，呈透镜状群体，按类似于地球公转轨道绕太阳运行，以较小的地心速度进入大气，其直径约 1～1000μm。陨星蒸汽影响电离层 D 区和 E 区，对夜光云的形成有贡献，表明中层的大气尘具有表面反应的可能性。由陨星蒸汽凝成的烟粒更小，在

10^{-2}～1μm 之间。

通过对地面陨石、高空截获的行星际尘和陨星雨的金属离子组成的研究，认为行星际尘、陨星和球粒状陨石的元素组成具有相似性，与太阳的元素组成相对应，主要由铁、锰、氧化硅组成，偶而也含有一定的碳，但硫的含量不足 10%。

到达地球的陨星通量约 1.6×10^7kg/a，与火山宁静期进入平流层的总气溶胶通量 3×10^8kg/a 相比，陨星注入仅占百分之几。但在某些情况下，陨星残骸仍为一部分环境气溶胶的主要成分。例如 20km 高度以上的 $r<0.01\mu m$ 质粒，对整个平流层来说，它也是 $r>1\mu m$ 质粒的重要来源。

陨星尘作为平流层气溶胶的可变源，可直接影响其中气溶胶层的性质，表现为增强总质粒浓度，减小平均质粒尺度，增加总的硫酸盐质量，还表现为增加 0.15μm/0.25μm 质粒的浓度比。

自然陨星尘极少到达对流层，一般也起不到自然成冰核的作用。因为小的陨星尘（<0.1μm）常被较大气溶胶质粒收集，中等尺度陨星尘（0.1～1μm）其表面凝结有硫酸盐层，成冰效率很低，真正能穿过气溶胶层而不受该层沾污的微陨星（>1μm）罕见。

§2 地表源气溶胶质粒的形成机制

地表源气溶胶质粒包括土壤和矿物质粒、洋面海盐质粒、气粒转化产物、生物过程和燃烧过程产生的质粒。

1. 裸地表面通过机械作用形成的质粒

陆面覆以岩石和土壤，通过风力、水蚀和温度变化以及氧、二氧化碳和其它气体参与化学反应的风化作用，可以形成大量的直径大于 1μm 以硅为主的颗粒。它们被风吹起向上输送，其中尤以粘土最易被风化碎裂，它们的主要成分是 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO。许多研究者发现来自撒哈拉沙漠的大气尘可越洋输送，主

要出现在大气中 1.5～3.7km 的高度的范围内。硅质粒半径范围为 0.3～20μm，最可几半径在 2～5μm 间。

对由粘土或其它土质、砂粒形成大气尘的机制进行了大量的研究，发现当风速低于一临界值时，贴近光滑表面将出现一层流边界层，而当不规则的土壤、砂粒构成粗糙表面时，湍流运动几乎可达地面。在湍流作用下，稍大的土壤颗粒或砂粒被风吹动，开始是滚动，当风力加大时质粒滚动加快，并有更多的质粒参与运动，质粒在滚动中碰撞其它质粒并发生弹跳。较大质粒跳跃运动可轰击粗糙地面，使包壳碎裂而分离出较小质粒。Gillette(1980)认为由风蚀作用促使较大质粒对土壤表层的跳跃式碰撞是产生大气尘的主要机制，如图 2.2 所示。

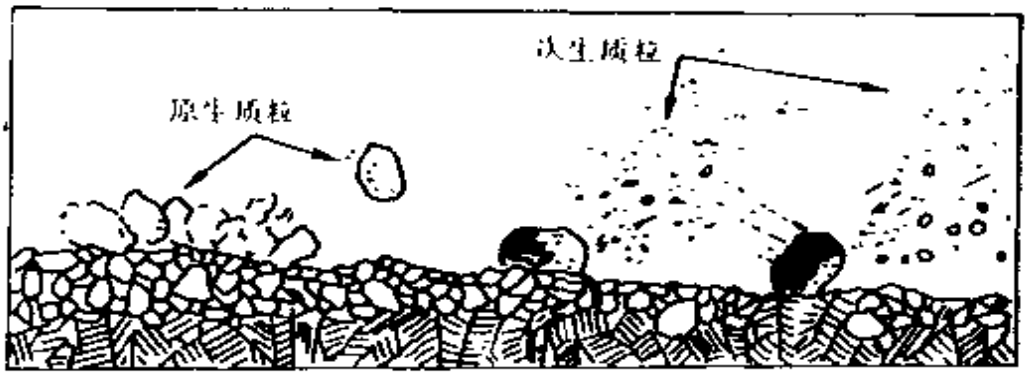


图 2.2　风蚀作用引起的土壤质粒运动和向上输送

当质粒的摩擦力矩与风作用的流体动力矩相等时，可确定启动质粒的风速阈值。此时摩擦力矩与 $\rho_p \cdot (\pi/6) \cdot d^3 \cdot g \cdot (d/2)$ 成正比，而流体动力矩与 $\rho_a \cdot u_*^2 \cdot (\pi/4) \cdot d^2 \cdot (d/2)$ 成正比，这里 ρ_a、ρ_p 分别为空气密度和质粒密度，u_* 为摩擦速度，它与空气的动量通量 τ 的关系为 $u_* = \sqrt{\tau/\rho_a}$，即

$$u_* = C\sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_a} g d} \sim d^{\frac{1}{2}} \tag{2.1}$$

u_* 的值可通过中性层结大气中近地面层中的水平风速廓线求得

$$u_* = ku_z \ln \frac{Z_0}{Z} \tag{2.2}$$

式中 $k = 0.38 \sim 0.41$，Z_0 为地表粗糙度。

不同土壤产生大气尘的风速阈值（以摩擦速度 u_* 表示）如表 2.1 所示。临界 u_* 值决定于土壤表层的松散性，受侵蚀程度和砂粒尺度。由于粘土和盐分的粘结性，将使其风速阈值增大。

一旦土壤质粒形成大气尘后，以硅成分为主的土壤质粒将同其它气溶胶质粒聚合，使质粒成分改变，表现为大陆气溶胶物质的尺度和密度的变化范围较宽。

表 2.1　各种土壤风起尘的风速阈值

u_* (cm/s)	土　壤　类　别
20～40	受侵蚀的土壤、粘土<50%，小卵石(d<1 cm)覆盖<20%
25～40	耕作的裸沙土
40～65	受侵蚀的卵石状土
40～150	具高盐分或>50%粘土的受侵蚀土壤
140～200	带硬皮和细砂砾的未受侵蚀的土壤
>150	表面硬结有>50%粘土的未受侵蚀的盐渍土壤

工业生产中通过机械粉碎过程产生大量的工业粉尘，常通过通风道向大气排放或自然沉降，如冶炼、化工、化肥、材料、建筑等工业部门的生产现场。这种人类生产活动产生的质粒一般大于 1μm，为典型的粗模态。机械研磨粉碎作用，一般不可能产生次微米质粒，这是因为机械粉碎需消耗大量的功，而且摩擦生热将使质粒局部表面达到很高的温度，足以引起熔化或惰性的不挥发性物质升华，使质粒汽化或重新粘结在一起。

2. 洋面海盐质粒的形成

喷雾器可以产生小水滴，其原理为在气流切应力作用下液流被拓展成细柱或薄膜，然后崩裂或断裂成碎滴，其大小由柱径或膜厚决定。在喷雾过程中需要做相当大的功，以克服液体的粘滞力。Monk(1952)计算得到若以 $1cm^3/s$ 的流量把液体喷射成 1μm 的细柱所需的功率为 $8.4\times10^{11}W$，显然通过这种方法要产生微米或

次微米尺度的微滴是很困难的。自然界大规模的喷射见于瀑布和风起拍岸浪中，但它们主要产生较大的滴，因而大部分在离源不远的地方落回水面或附近地面，故该机制仅为局部现象。

洋面气泡的破裂是形成海盐质粒的重要来源。Woodcock 等多人先后对洋面气泡的形成、崩裂、气泡再生进行了实验和计算，基本过程如图 2.3 所示。水中气泡一旦形成，因浮力作用而上升同时不断膨胀，当它升达水面，气泡上部凸出海面而变成帽状液膜。海水从液膜不断下泄，膜帽变得不稳定，当液膜的表面张力不能维持时，膜帽爆破，以两种方式形成小水滴：通过膜帽振动形成膜滴；爆破后原泡的下半球为低压区，膜帽边缘的海水回流冲激，在原泡底喷射水柱，水柱上升时因压差减小而断裂形成柱滴。

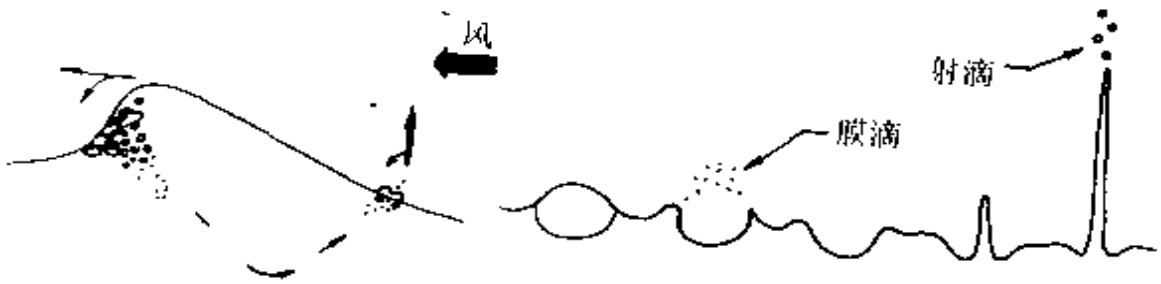


图 2.3　海面气泡形成和膜帽爆破

促使原始气泡产生的一些过程是：海面被风吹起的波浪，浪涛头部可包裹气泡，涛头变白就是含大量气泡的标志，涛头下落至海面，包括上述可能包容空气的下落柱滴，可把所包裹的空气下压至水中。但风速小于 3m/s 时将不产生气泡。

Resch(1986)对去离子水的实验研究发现，膜滴为次微米尺度，个数随气泡尺度增大而增加，达每泡几百个。柱滴的尺度约为气泡直径的 10%，可被射至气泡直径的 100 倍高度，柱滴形成率少于每泡 10 个。Resch 和 Afeti(1990)用莱塞全息技术和光散射法检测发现 $d=2$mm 的气泡，可产生直径高达 500μm 的柱滴，并建立如下形式的膜滴数 n_f 和柱滴 n_j 随气泡直径 d_b 的统计关系

$$n_f=(\frac{5}{3})d_b^{\frac{5}{3}}$$

$$n_j=7.5\exp\left(-\frac{d_b}{3}\right) \tag{2.3}$$

上式相应于 0.8～500μm 的水滴直径范围

当气泡直径大于 1.8mm 时，$n_f > n_j$，反之相反，如图 2.4 所示。虽然当气泡小时，$n_j > n_f$，因柱滴尺度大、落速大，很多柱滴返回海面，其实际数浓度远小于膜滴。

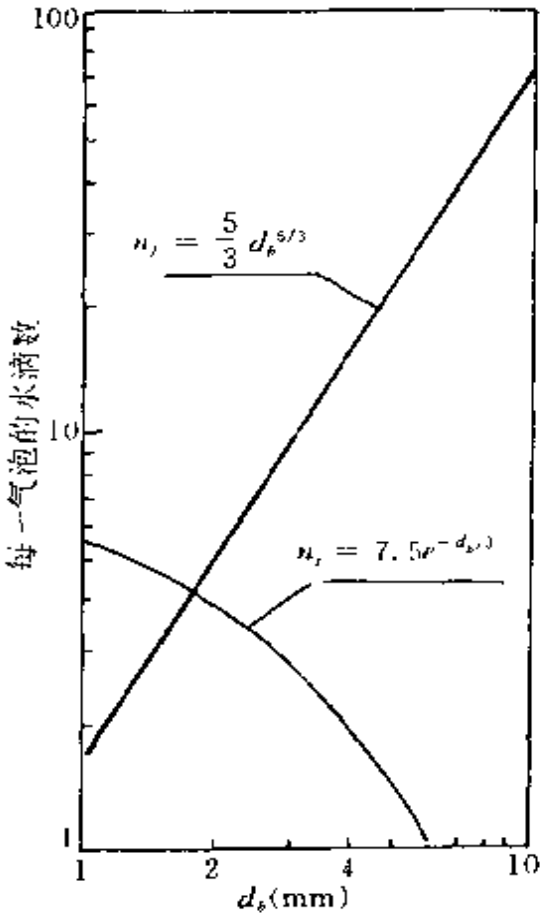


图 2.4 单个气泡产生的膜滴和柱滴数随气泡直径的关系

膜滴和柱滴在湍流大气中迅速蒸发形成盐核，并向上输送，Blanchard 和 Woodcock (1980)估计全球海盐核产生率约 3×10^{11}kg/a。

海盐核的主要成分是 NaCl，但也含有 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、K^+，Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子。Junge 认为这是气泡爆破时离子分馏的结果，而且由于海面常残留一些有机物质，包括海洋微生物，它们也可通过气泡爆破而悬浮于空气中，有些则成为海盐核的组成部分。空气中的盐核常与痕量气体或其它气溶胶质粒产生化学反应或并合，故实际海洋气溶胶具有较宽的尺度和密度变化范围就不足为奇了。

3. 生物过程产生的质粒

地表植物向大气散发各种有机质粒，如孢子、花粉、种子等，其

直径范围在 3～150μm 之间。

Wenr 研究发现在大气霾层中，含有超微质粒，其尺度小于光的波长，它们就是由植物释放到空气中的有机挥发性物质形成的，包括萜烯$(C_5H_8)_n$，倍半萜烯$(C_{15}H_{24})$、酸、胺、酯以及一些芳香化合物等。植物每年释放到大气中的挥发性物质，全球可达1.75×10^{11}kg。它们在近地面层中仅维持几小时，然后被气流带至上空。

热带雨林是向大气散发大量有机物的主要生物源。这类有机物常为树枝、叶残留物被嗜氧细菌衰变后的产物。Parhin 发现由植物变成的腐植质、深色植物残渣及真菌，随西风带由南美洲东部横渡大西洋。Went 认为在植物残留物迅速腐败衰变期间大气中有机质粒浓度最高。

表 2.2　生物质粒的空气动力学直径

类　　别	d_{ae} (μm)
病毒	0.015 ～ 0.45
细菌	0.3 ～ 15
真菌	3 ～ 100
藻类	～ 0.5
原生动物	2 ～ 10000
苔孢子	5 ～ 30
羊齿孢子	20 ～ 50
花粉	10 ～ 100
植物碎片、微小动物	> 100

Kesterrides 等对大气气溶胶中的有机成分进行了大范围的野外研究，他们在欧洲大陆不同空气污染程度的三个地区上空和大西洋上空的三种类型的气团中进行取样。把能溶于乙醚的气溶胶质粒的样本分为五组有机化合物：有机酸、有机碱、链烃、芳香烃和中性化合物。样本中气溶胶所含的有机成分很复杂，但相对于上述五组有机成分却保持不变。同时在背景气溶胶中的有机物质浓度也保持定常，在标准状态下，平均值约为 $1\mu g\cdot m^{-3}$。Kesterrides 提出两种解释：其一，大多数气溶胶有机成分形成于严重污染的大陆上空，当这些污染物在大气中分散稀释时基本维持不变，意即背

景大气中不存在有机质粒形成机制；其二，有机质粒不仅在大陆上空形成，也可在大陆之外的背景大气中形成，即通过气粒转化；其中包括有机痕量气体，故认定气溶胶中的有机成分与大陆污染地区上空的样本空气无明显区别，至今尚无定论。

生物质粒的比重一般为0.5～1.5，大部分小于1。各类生物质粒的空气动力学直径如表2.2所示。

4. 燃烧过程产生的质粒

全球陆面每年约2%～5%面积发生森林和草原火灾，一旦大面积生物质燃烧，常在其上空形成云。一般归结为动力作用和增加云凝结核(CCN)，而后者的作用常被忽视。1987年5月6～22日我国东北大兴安岭森林火灾期间远在美国怀俄明州的拉勒米(Laramie)在5月29日观测到从地面开始通过10km附近的对流层顶进入平流低层约14km范围内，$r \geqslant 0.15\mu m$气溶胶浓度廓线的异常增加，浓度为$10cm^{-3}$(参见第八章图8.17)，而其上一直到20km的范围内仍为正常的平流层浓度($1cm^{-3}$)。这种异常情况在弗吉尼亚、夏威夷、德国和日本的光雷达探测中也发现在平流层低层有间断性的质粒层讯号。但在7月末的探测中就不再出现。由此说明森林火灾产生的宽广的烟云可输送至数千公里，并进入平流层。

以1982年加拿大阿尔伯塔西北的一次森林火灾为例，7月末至8月初卫星(NOAA-7)装载改进的甚高分辨率辐射仪(AVHRR)跟踪，从源区向下游输送几千公里对其辐射特征遥感的计算表明(Ferrare，1990)，烟云的光学厚度从小于0.1至大于3.7，质粒的平均质量半径0.3～0.9μm，随离源距离增加而减小，但$r_e > 0.9\mu m$在源区和400km以外均能观测到。烟云的单次散射反照率0.9～1.0。抵达美国东部的烟云总质量(用质粒尺度和光学厚度计算)约10^5～5×10^5kg，烟云的生命期约15～20天。

林木燃烧的烟中质粒尺度分布，特别是体积分布其形态随不

同的林火或不同燃烧阶段很少变化，当然质粒的浓度变化较大，三种林火的平均质粒尺度分布如图 2.5 所示(Radke，1988)，其中核模态变化最大，数和体积浓度均以积聚模态为主，而且对光散射的影响也最严重。当浓度增加时，烟羽时间增长，峰值向较大尺度移动，主要由煤胶、碳氢化合物的冷凝物以及一些水溶性的无机盐(SO_4^{2-}，NO_3^-)组成，常呈球形，可作为有效的云凝结核。烟羽中的粗模态变化也较大，众数约在 10μm 附近，并可产生一些超巨核。

林木燃烧分三阶段：①燃料加热分解部分有机质挥发；②有机蒸汽在火焰区燃烧；③在第一阶段产生的碳缓慢氧化，此时要求温度较高，该阶段称为熏烧。三个阶段均释放质粒，即机械作用产生的碳粒、有机蒸汽凝结物，燃灭后的碳物质可被热气流携带至上空。

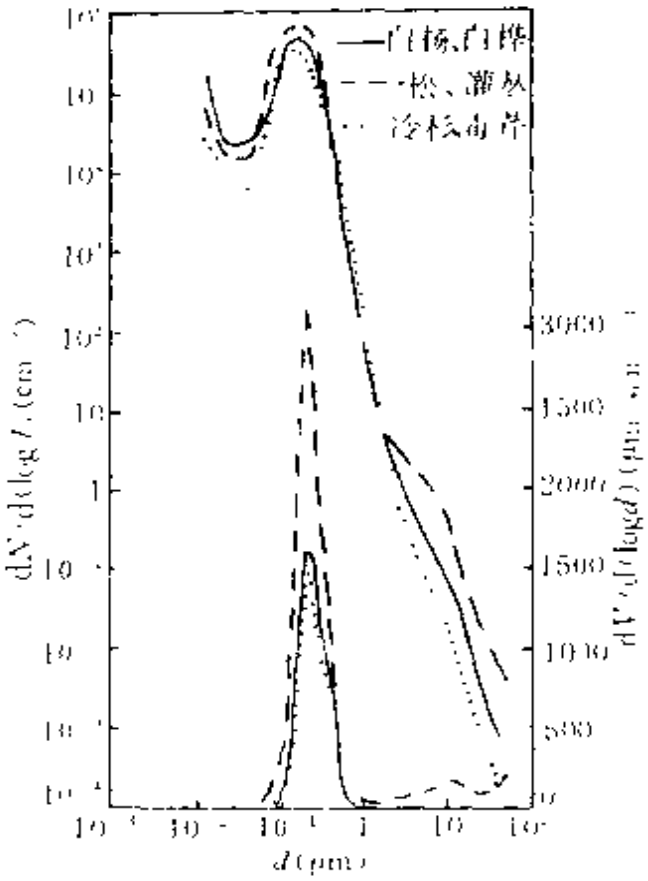


图 2.5　在三种林火源附近的烟羽中测量的平均质粒数和体积分布

对明火产生的质粒的分析表明。50%的重量为可溶于苯的有机化合物，40%为元素碳，10%为矿物。明火的烟粒集中于次微米，质粒谱的数和体积峰值分别为 0.1μm，0.3μm，即以积聚模态为主，这一结论与 Hidy 和 Brock(1971)假设为以核模态为主不同。林火质粒为长生命核，它们虽不是完全可溶的，但增大了核的尺度，成为更有效的云凝结核。

Dinh 和 Lacux(1992)在 160m³ 的燃烧室内用 25g 热带长草(Savannah 产于象牙海岸)点火燃烧，其中水含量 7.5%～8.3%，灰和未烧尽的残存物 11.6%～13.0%。结果表明当过饱和度(S-1)～0.1%时，CCN 平均发生率高达 1.5×10^{11}/g(干物质)，与 Warner 和 Twomey(1967)燃烧干蔗叶在(S-1)～0.5%下得到的 CCN 发生率 5×10^{12}/g 相一致。图 2.6 表示 Lodetia-1(草名)燃烧气溶胶产生的水滴尺度的过饱和谱，由此说明生物质燃烧质粒具有较强的吸湿性。估计非洲热带长草燃烧的 CCN 通量约 300/(cm²s)，与 Squires 和 Twomey(1966)估计的美国草原火灾的值具有相同量级。

森林火灾、草原大火和其它生物质的燃烧，年发射率达 1～2×10⁸kg，其中 CH_3Cl、CH_4、NO_2 占全球总量的 5%～30%，类似于化石燃料燃烧产生的对大气痕量气体的贡献。

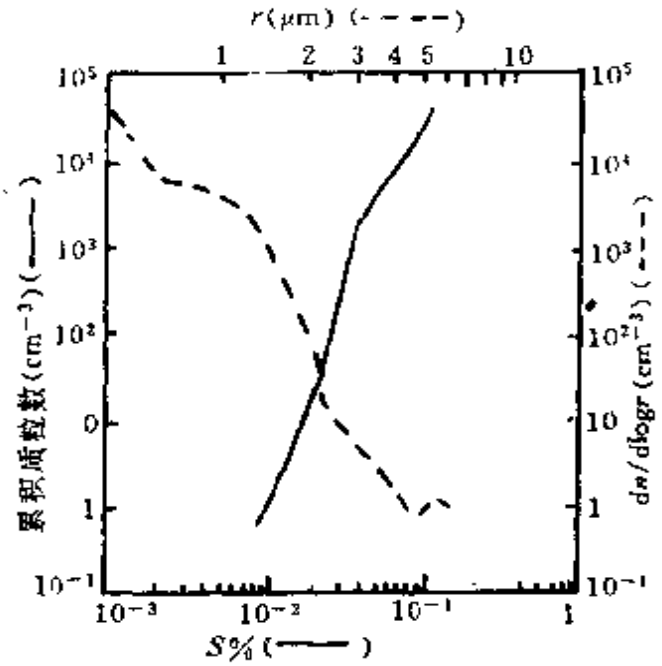


图 2.6 Loudetia-1 燃烧气溶胶水滴尺度的过饱和谱

化石燃料燃烧除排放一部分飞灰、碳黑以外，大部分为有机热分解形成的低沸点蒸汽，凝结成烟炱、焦油、沥青、树脂等质粒。同时在热加工中产生的金属、矿物质蒸汽，通过与空气混合冷凝核化成次微米质粒。

在公路隧道内测量汽车发射的气溶胶源是一有效方法。多年来认为铅(Pb)溴(Br)是汽车发射的主要气溶胶源。Stechmann 和

Dannecker(1990)通过取样和元素分析发现，汽车源气溶胶浓度峰值与交通繁忙程度密切相关。除 Pb、Br 外最大负荷元素为铬(Cr)、铁(Fe)、锌(Zn)锰(Mn)和钡(Ba)，同时镁(Mg)和铜(Cu)也不可忽略。这些元素实际上代表两种不同过程，即汽车直接排放和路尘再悬浮。中等负荷为地壳元素钛(Ti)，说明街尘和矿物化合物通过卡车携带气流产生再悬浮。

Pb 呈典型的双峰分布，一为 70nm，另一为 2.5μm。其中核模态的峰值由引擎内的燃烧过程引起，而粗模态的峰值可能在排废系统中由聚合产生。Br 也表现出类似的情况，但主要是核模态。Cu 和 Sb 密切相关(相关系数 $r=0.98$)，Cu/Sb 的比值为 5.6，主要为粗模态、单峰峰值为 2.5μm、属机械磨损的产物。卡车携带再悬浮主要是 Mn、Zn、Ba、Cr、Fe，尤其是前两种元素。

燃烧过程产生的痕量气体相互之间、及与空气、水汽和其它污染物产生化学反应，太阳紫外辐射对有些气体间的化学反应起促进作用，引起光化学反应，此即光化学烟雾形成的主要途径。通过气粒转化过程，主要形成硫酸、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐以及其它有机物。

以硫酸雾为例，先驱物质为气体 SO_2，其转化形成过程可分为三个阶段：

氧化水合过程：$SO_2 \xrightarrow{h\nu, O_2, OH, HO_2, RO_2} SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$

核化形成过程：$\xrightarrow{mH_2SO_4, nH_2O}$ 胚胎$(H_2SO_4)_m(H_2O)_n$

质粒增长过程：$\xrightarrow{SO_2, SO_3, H_2SO_4, H_2O, 胚胎}$ 硫酸滴

其中 $h\nu$ 为光量子，$h=6.626\times10^{-34}$ Js 为普朗克数，ν 为辐射频率(s^{-1})，R 为大分子碳氢自由基。

Maroulis 和 Bandy(1977)最早发现海洋藻类和浮游生物释放大量有机硫气体，主要是二甲基硫(DMS)，分子式为$(CH_3)_2S$，全球气相硫从海洋注入大气的发射率约 $1.7\sim4\times10^6$kg/a，占全球自然硫总通量的 1/4～1/2 。通过与 OH 自由基氧化，经由三种气

粒转化方式，形成非海盐硫酸盐气溶胶。三种转化方式为：匀质异分子核化；在新形成的质粒和预存质粒上凝结，如硫酸甲烷磺酸(MSA)和其它低挥发性气相反应产物；在云滴内 SO_2 通过 O_3 和 H_2O_2 的液相氧化。非海盐硫酸盐气溶胶的尺度峰值分别出现于 $r = 0.03$ 和 $r = 0.1\mu m$。

5. 气粒转化过程中的主要化学反应

有关气粒转化的核化理论将在第五章详细讨论，这里仅列举一些气粒转化过程中的主要化学反应。

在污染空气中，SO_2 可通过三体碰撞形成 SO_3：

$$SO_2 + O + M \longrightarrow SO_3 + M \tag{2.4}$$

其中 M 为中性气体分子(例如 N_2)，同时 SO_3 也可在含有 O_3 的污染空气中形成：

$$SO_2 + O_3 \longrightarrow SO_3 + O_2 \tag{2.5}$$

或 SO_2 在吸收太阳辐射后形成激发态 SO_2^*，经过链锁反应而形成 SO_3：

$$\begin{aligned} &SO_2 \xrightarrow{h\nu} SO_2^* \\ &SO_2^* + M \longrightarrow SO_2 + M \\ &SO_2^* + O_2 \longrightarrow SO_4 \\ &SO_4 + SO_2 \longrightarrow 2SO_3 \\ &SO_4 + O_2 \longrightarrow SO_3 + O_3 \end{aligned} \tag{2.6}$$

SO_3 一旦形成则很快水化产生硫酸：

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \tag{2.7}$$

当有海盐质粒存在时，即可形成硫酸钠：

$$H_2SO_4 + 2NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow \tag{2.8}$$

大气中有相当一部分硫酸盐是在云内通过液相化学反应形成的。在 SO_2 与水维持平衡时发生下列反应：

$$\left.\begin{array}{l} SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O \\ SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \\ HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \end{array}\right\} \quad (2.9)$$

$SO_2 \cdot H_2O$ 表示 SO_2 溶于 H_2O 中。SO_3^{2-} 的浓度受溶液酸度(pH)控制，若溶液中同时存在重金属离子(Me^{n+})，诸如 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 时，可作为触媒剂，SO_3^{2-} 转化成 SO_4^{2-} 的比率决定于溶液中 SO_3^{2-} 的浓度，溶入的分子氧和金属离子的类别，可归纳成如下反应式：

$$SO_3^{2-} \xrightarrow{O_2, HO_2, Me^{n+}} SO_4^{2-} \quad (2.10a)$$

氨(NH_3)在水滴中也起催化作用，当存在 CO_2 时，必须考虑下列反应：

$$\left.\begin{array}{l} H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \\ CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-} \\ SO_3^{2-} \xrightarrow{O_2} SO_4^{2-} \end{array}\right\}$$

(2.10b)

NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 在水溶液中可形成硫酸铵，即

$$2NH_4^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 \quad (2.11)$$

当硫酸铵水溶液蒸发后，残留的 $(NH_4)_2SO_4$ 构成固态气溶胶质粒。

当存在海盐质粒时，可由下列反应形成硝酸和硝酸钠：

$$\begin{array}{l} 2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \\ 2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3 \\ HNO_3 + Nacl \longrightarrow NaNO_3 + Hcl\uparrow \end{array} \quad (2.12)$$

光化学烟雾是城市污染大气在特定条件下气相物质经光化学反应迅速转化成质粒的现象。光化学烟雾的主要成分是硝酸铵、有机硝酸盐(酯)和其它复杂的有机化合物。气相反应物主要是氮氧化物和碳氢化合物，由 OH 自由基和臭氧起氧化作用，其形成过程可分为两个阶段：即臭氧浓度增长和光化学烟雾形成。

高浓度 NO 在太阳辐射作用下缓慢氧化：

$$NO + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,NO_2 \tag{2.13}$$

NO_2 一旦发生，在紫外辐射作用下产生臭氧：

$$NO_2 + h\nu \rightleftharpoons NO + O \tag{2.14}$$

$$O + O_2 + M \rightleftharpoons O_3 + M \tag{2.15}$$

但 O_3 会迅速与 NO 反应产生 NO_2，即

$$NO + O_3 \rightleftharpoons NO_2 + O_2 \tag{2.16}$$

故(2.13)～(2.16)式并不能使臭氧浓度增加，而大气中的碳氢化合物的氧化在光化学烟雾形成初期起主要作用。它们的种类较多，氧化过程很复杂。对烷烃来说仅以 C_4H_{10}为例，其反应步骤如下：

$$C_4H_{10} + OH \rightleftharpoons C_4H_9 + H_2O$$

$$C_4H_9 + O_2 \rightleftharpoons C_4H_9O_2$$

$$C_4H_9O_2 + NO \rightleftharpoons C_4H_9O + NO_2$$

$$C_4H_9O + O_2 \rightleftharpoons C_3H_7CHO + HO_2$$

$$HO_2 + NO \rightleftharpoons OH + NO_2$$

净效应为

$$C_4H_{10} + 2NO + 2O_2 \rightleftharpoons C_3H_7CHO + H_2O + 2NO_2 \tag{2.17}$$

其中 C_3H_7CHO 易分解一OH 自由基，使上述反应步骤重复进行，不断把 NO 转化为 NO_2。

烯烃的反应稍有不同，其净效应是

$$C_4H_8 + 2NO + 2O_2 \longrightarrow (CH_3)_2CO + CH_2O + 2NO_2 \tag{2.18}$$

即 C_4H_8 氧化，使 NO 转化成 NO_2。

芳香族化合物的反应与烯烃类似，其净效应是

$$CH_3CHO + NO + 2O_2 \longrightarrow CH_2O + CO_2 + NO_2 + H_2O \tag{2.19}$$

即 CH_3CHO 氧化，把 NO 转化成 NO_2。

在 NO 大量转化成 NO_2 后，反应式(2.13)和(2.14)将导致臭氧大量产生，此为第一阶段。

在 O_3、HO_2、OH 的强氧化作用下，引发下列反应，促使光化学烟雾形成：

$$NO + HO_2(RO_2) \longrightarrow NO_2 + OH(RO_2)$$

$$NO_2 + OH \longrightarrow HNO_3$$

$$(CH_3CO)O_2 + NO_2 \rightleftharpoons (CH_3CO)O_2NO_2(PAN)$$

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$$

$$NO_3 + NO_2 + M \longrightarrow N_2O_5 + M$$

$$NH_3 + HNO_3 \rightleftharpoons NH_4NO_3(\text{气体}) \xrightarrow{\text{转化}}$$

$$(NH_4NO_3)_g(\text{晶体}) \xrightarrow{\text{增长}} (NH_4NO_3)_n(\text{晶粒})$$

硝酸铵晶粒和过氧酰基硝酸盐(PAN)组成了光化学烟雾的主体。

以预存气体 SO_2、NO、碳氢化合物为先驱的气粒转化模式如图 2.7 所示。

6. 气溶胶形成过程中的自然分布模态基本特征

大气气溶胶由三个分离模态组成：核模态(平均众数直径约 0.01μm)，积聚模态(平均众数直径约 0.2μm)和粗模态（平均众数直径约 10μm)。

核模态：质粒尺度小于 0.1μm。先驱气体转化为可凝结蒸汽，通过匀质和(或)异质核化形成质粒。例如海洋生物发射二甲基硫(DMS)，在大气中氧化，经由气粒转化形成硫酸盐质粒，它是气溶

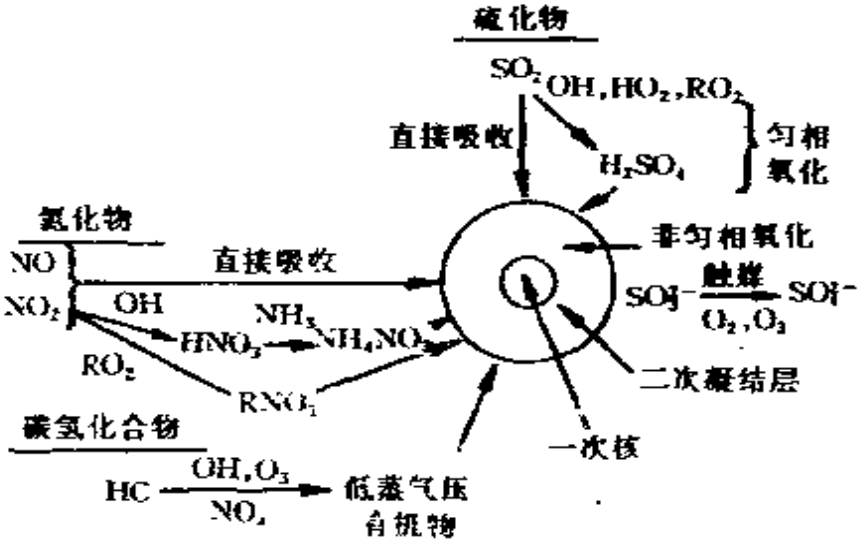


图 2.7 大气中主要气粒转化模式

胶质量的重要源。硫产生率约 5×10^{10}kgS/a (Junge,1987),质粒形成率 50 $cm^{-3}d^{-1}$,平均尺度约 0.04μm(Hoppel,1988)。核模态质粒具有两个重要特征:一是数浓度大,城市污染空气中,浓度高达 $10^5\sim10^6cm^{-3}$,占气溶胶总浓度的 95%以上。其表面积浓度也占有一定比重,但体积浓度和质量浓度的份数甚低;另一是在大气中处于瞬变状态,属最不稳定的质粒,常通过增长和聚合转化为积聚模态,是积聚模态质粒的源。

积聚模态:质粒尺度在 0.1～1μm 之间。质粒的布朗运动较弱,因而聚合率也小,沉降可忽略,可作为云凝结核,通过湿沉降移出,是大气气溶胶中最稳定的尺度范围。主要由核模态通过碰并、聚合、吸附而增长,常含有害元素和化合物,且能被肺吸入,是直接危害人体健康的气溶胶质粒,是核模态质粒的汇。它的大气光学效应最明显,在大气中的滞留时间在三个模态中最长,依其出现的高度而异,近地面层约 5 天,对流层顶附近可达三个月,易于在大气中积累,并可作长距离输送。积聚模态质粒的表面积浓度最大,对气溶胶质量浓度的贡献也比较显著。

粗模态:质粒尺度大于 1μm,一般小于 100μm,由整体通过各

种自然和人为的机械作用或燃烧分离而成的原生质粒组成，通过湍流输送，在大气中的滞留时间一般仅几天或更短。只有在尘暴天气背景下才能长距离输送，主要通过干、湿沉降移出。全球产生率约 2×10^{12}kg/a，主要集中于大气边界层，它是气溶胶体积浓度或质量浓度的主要贡献者。

§3 大气气溶胶的化学组成

1. 气溶胶中的主要元素和粒径分布

大气气溶胶含有许多金属元素和非金属元素，尤其是城市污染空气气溶胶，几乎包含涉及整个周期表中的元素，其中基本上可区分为两类：即地壳元素和污染元素。

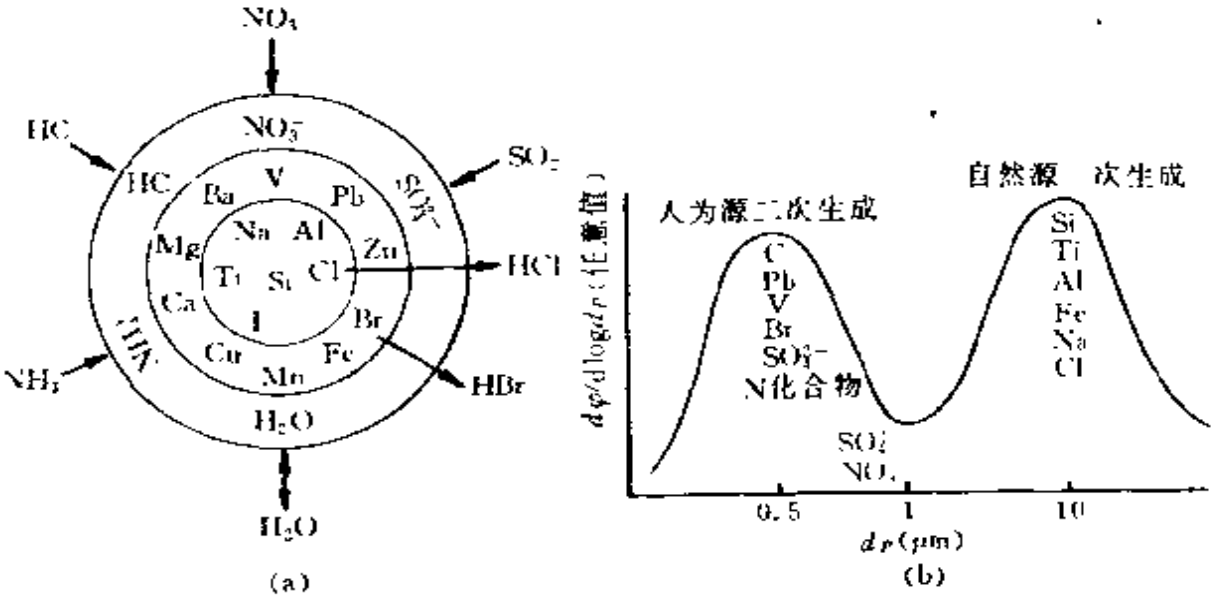


图 2.8 气溶胶的元素组成(a)和城市气溶胶质粒的粒径与化学组成(b)

地壳元素指地壳物质中所含的丰度最高的几种元素，如铝、硅、钙、铁、钛等，它们占地壳物质的 40%以上，若包括它们的氧化物，则可占地壳物质的 80%～90%。污染元素通常包括硫、碳、氮(NO_x和 NH_3 除外)、铅、锌、铬、镍、砷等微量元素，主要由人为过

程产生的向大气释放的气溶胶所含的元素。

大气气溶胶中化学元素的组成及粒径分布可概括如图 2.8。圈外为气相，圈内为质粒，其中内圈为自然源，主要是地壳元素，内圈与中环内的元素均为一次气溶胶成分，外圈为二次气溶胶成分。箭号表示不稳定成分的转移方向。土壤尘、海盐常为粗质粒，二次过程和含碳物质常为细质粒。例如化石燃料的不完全燃烧形成的无机碳元素——碳黑和光化反应从碳氢化合物中二次生成的有机碳，当然土壤尘和生物气溶胶中也含有机碳。

2. 欧洲大陆气溶胶的不同成分和可溶性

Winkler（1974）把欧洲大气气溶胶总体分为水溶性无机盐（电解质）、水不溶性矿物（地壳源）和有机化合物（包括可溶与不可溶）。用水和几种有机溶剂（甲醇、乙醚、丙酮和环乙烷）进行试验，结果如表 2.3 所示。分别以 A（美因茨，德）和 B（Deuselbach，德）代表城市和乡村的背景气溶胶特征。城乡两地的气溶胶中水溶性成分比例甚高，分别由差不多相等的无机和有机成分组成。水不溶性矿物约占 30%，其中有机部分很少。但单个气溶胶质粒变化范围较宽，总质量的 30%～80%为水可溶性。加热至 150℃时常引起质量减少，说明有挥发性有机物和一些无机盐（如 NH_4HSO_4）。可溶性与不可溶性随粒径的变化，如图 2.9 所示。

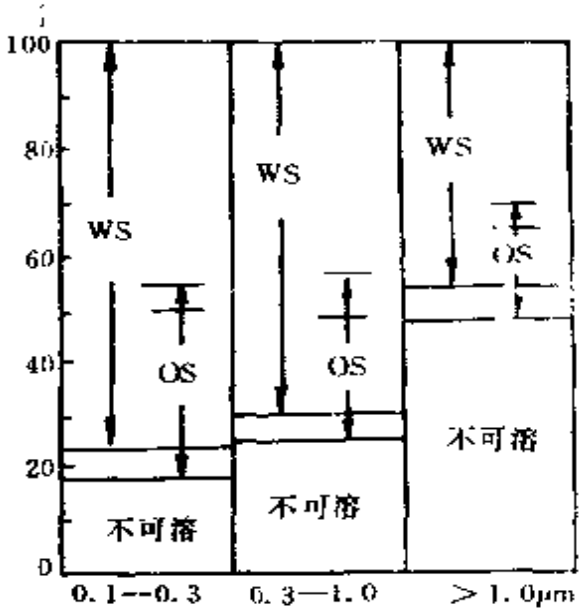


图 2.9 气溶胶质粒的可溶性随粒径的变化
（WS——水可溶性；OS——有机溶剂可溶性）

粗模态中水溶性和水不溶性各占约50%，随着质粒尺度减小，可溶性增加，即以牺牲矿物成分为代价。外推至核模态，约90%为水溶性物质。

表 2.3 欧洲大陆气溶胶的化学组成

成分	质量份数(%)	
	A	B
不可溶矿物	35	25
水溶性化合物	58	68
有机溶质中的可溶成分	40	42
水溶性有机成分	28	25
水不溶性有机成分	5	6
水溶性无机盐	30	13

3. 我国城市气溶胶中的元素

我国城市都以燃煤为主要能源，气溶胶的主要污染成分是烟尘和硫酸盐。现以X射线萤光光谱分析得到的17种元素为例，分析我国典型煤烟型污染城市太原的气溶胶元素含量特征。其中日平均质量浓度超过1μg/m³的元素有8种，按其含量大小排列为Si、Al、Ca、S、Fe、K、Mg、Ti。这8种元素的质量浓度之和约占17种元素总质量浓度的97.7%，其中细质粒占23.7%，粗质粒占76.3%，由此说明在太原的大气气溶胶中，上述8种元素是含量最丰富的元素，大部分(除S以外)出现于粗模态。

在17种元素中，Si、Al、Ca、Fe、Ti、V等6种元素主要出现于$d>2.5\mu m$的粗质粒中，此为地壳元素，它们约占17种元素的86.3%，在$d>2.5\mu m$的粗质粒中含量占81.8%，在细质粒中占18.2%。

17种元素中，S、Pb、Zn、Cu、P、Cr、Co、Ni等8种元素主要出现于细质粒中，而且在细质粒中的富集因子(定义见后)均大于10，此为污染元素。太原的这8种元素的质量浓度之和只占17种元素总质量浓度的8.9%，其中细质粒中的含量占79.7%，在粗质粒中的占20.3%。

此外在17种元素中还有些元素在粗、细质粒中含量相差不多，可把它们称为双重元素，如K、Mg、Mn等。表2.4列举了我国北京、兰州、渡口和美国纽约、圣路易斯等城市大气气溶胶中的元素含量特征，为了统一比较，在17种元素中去掉Co、Mg两种元素。表中"细"和"粗"分别表示直径小于和大于2.5μm的细质粒和粗质粒中15种元素含量所占的百分数以及其中各类元素含量所占的百分数。由表列资料可概括以下几点：

(1)我国城市大气气溶胶中常见的15种元素的含量，约有75%以上含于粗质粒中。20%左右含于细质粒中，与美国城市相比有明显差别，如纽约，这些元素在细质粒中的含量反而大于粗质粒中的含量，在工业城市圣路易斯，这些元素在细质粒中的含量所占百分比也明显高于我国。

(2)从地壳元素和污染元素来看，我国城市气溶胶中15种元素的总含量中约有80%～85%以上为6种地壳元素所占，7种污染元素仅占20%以下，而美国城市气溶胶中同样的7种污染元素含量百分比就明显增大，在纽约甚至高于6种地壳元素的含量百分比。

(3)两国城市气溶胶的共同特征是地壳元素、污染元素在粗、细质粒的含量百分比具有一致性。

为了讨论不同地区气溶胶中元素浓度的变化特征，可定义一元素的富集因子E_f

$$E_f = \frac{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{质粒}}{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{参考}} \tag{2.20}$$

式中C_x是所研究的元素浓度，C_r为参考元素浓度，下标"质粒"表示气溶胶，"参考"表示参考物质。为使富集因子能反映出所研究的元素在人为污染贡献中所占的份量，参考元素和参考物质的选择很关键。一般选择在地壳物质中含量丰富，受人为污染影响小的元

素，常用的有 Al、Ti、Fe 等。参考物质最好选择所在地区的大气本底气溶胶。但要获得本底气溶胶元素组成资料很困难，一般选择全球平均地壳物质或当地土壤作为替代。以地壳平均为参考物质计算的富集因子称为相对于地壳的富集度，以土壤为参考物质计算的富集因子称为相当于土壤尘的富集度。

表 2.4　我国和美国城市气溶胶中各类元素的相对含量

城市 \ 各类元素 \ 精度		15 种元素总质量浓度（%）	6 种地壳类元素（%）	7 种污染类元素（%）	K、Mn 双重元素（%）
北京	细	16.9	8.9	5.3	2.7
	粗	83.1	75.2	2.5	5.3
太原	细	24.6	15.9	7.2	1.5
	粗	75.4	72.0	1.8	1.6
兰州	细	14.0	8.3	4.7	1.0
	粗	86.0	81.3	1.9	2.8
渡口	细	20.3	11.2	2.9	6.2
	粗	79.7	74.8	1.0	3.8
纽约	细	59.7	10.2	47.4	1.6
	粗	40.3	34.0	4.8	1.5
圣路易斯	细	28.4	11.4	16.0	1.0
	粗	71.6	65.2	5.0	1.4

由于不可能找到一种完全不受污染的元素作为参考元素，参考物质又难以代表所在地区的气溶胶不受污染的本底，因而富集因子实际上只能定性地表征所研究元素对污染的相对贡献。尽管如此，因富集因子计算简单，一目了然，目前仍广泛应用。

表 2.5 给出以 Al 为参考元素，地壳平均物质为参考物质，计算北京气溶胶中各元素相对于地壳的富集度。为了便于比较，表中也列出煤烟尘各元素的富集因子。由表可以看出，北京粗质粒元素的富集因子与煤烟元素富集因子比较接近，而且城郊相差不大，只有 Ca 比较特殊，它在煤烟中含量低，而在粗、细质粒中含量均较高，同时城区比郊区大一倍。Ca 的直接来源是石灰和水泥，说明建筑粉尘在城区比郊区高。Pb 和 Br 在气溶胶中的富集度远大于煤

烟，它们主要源自汽车尾气，但远低于纽约。其中粗质粒中城郊相对含量均较大，与煤烟中的差不多，说明一部分 Pb 源自煤烟。

细质粒中 Si 富集度高，且郊区大于城区，可能源自京郊炼钢厂。细质粒中 K、Ca、V、Cr、Mn 等元素在气溶胶中富集度很高，而煤烟中不高，说明这些元素来自除煤烟以外的其它工业污染源。细质粒中 Cu、As、Se 的富集度比煤烟高得多，而且城区远大于郊区，表明这些元素除煤烟外，还来自城市的其它污染源。

表 2.5　北京气溶胶各元素相对于地壳的富集度（参考元素 Al）

元素	细质粒			粗质粒		
	城区	郊区	煤烟	城区	郊区	煤烟
Si	2.12	5.26	0.32	0.87	0.85	1.46
S	1523.00	82.00	—	47.30	52.00	74.00
Cl	645.30	36.70	75.00	31.10	22.50	11.50
K	10.44	13.88	0.39	1.34	1.47	0.02
Ca	4.58	2.36	0.40	3.82	1.82	0.34
Ti	2.78	4.30	0.55	1.35	1.28	3.60
V	11.69	10.[illegible]0	1.75	4.12	3.48	0.75
Cr	235.30	51.70	1.46	0.63	0.64	0.49
Mn	5.48	5.20	0.70	1.17	1.01	1.27
Fe	1.73	2.00	0.97	0.75	0.74	0.46
Ni	6.50	8.90	9.70	0.89	0.91	0.14
Cu	36.58	19.50	5.30	3.12	2.79	3.93
Zn	628.40	88.00	6.10	11.40	7.90	0.77
As	1211.00	1260.00	420.00	43.04	35.30	24.80
Pb	2302.00	96.00	—	40.02	35.30	17.50
Se	40000.00	30000.00	240.00	1225.00	1000.00	900.00
Br	3356.00	1253.00	112.00	43.20	44.00	20.60
Sr	5.54	3.80	1.51	3.10	1.54	0.47

为了研究气溶胶的环境和生态效应，必须了解其化学组成与分布特征的关系，并利用相关的资料分析，推断污染源的类型及相对贡献，为判定大气质量标准和确定科学的经济的大气污染治理措施提供依据。在早期大气污染研究中，主要依据排放率统计资料，用扩散模式估算气溶胶的空间分布，进而判断各种源对目标区气溶胶的贡献。但这种方法仅适于小尺度范围内化学稳定的原生质粒的弥散问题。它不能考虑从源到目标区较长距离输运中的气相化学反应和气粒转化过程，而且大范围内排放源的资料，包括移

动、变化源难以精确统计。

随着气溶胶采样仪器和化学分析技术的进步，使我们能在观测点（相对于各源来说，可称为接受器）同时获得气溶胶中几十种元素的高精确度资料，从而为定量分析各种源对观测点气溶胶的化学成分和质量浓度的贡献奠定了基础。

实际上接受点获得的气溶胶质粒物理化学特性的系统资料，包含有各类源相对贡献的信息。根据对各类源的特性的了解，通过统计分析可提取这些信息，类似于遥感探测反演问题。必须指出，逆问题求解往往不收敛或不唯一，应借助于各种优化方法求得最优解。

对大量质粒的元素资料，可以求得不同元素浓度之间的相关系数。具有较大相关系数的元素往往来自共同的源。用相关分析可得元素间的相关性。根据多个相关联的富集元素进行聚类分析，可判断源的类型。如美国按相对地壳富集因子，把 V、Ni 作为石油燃烧排放污染物的指标元素；Pb、Br、Ba 归因于汽车尾气；Zn、Sn、Cd 归因于废弃物燃烧；As、Br、Sb、Cd、Se、S 作为燃煤指标元素；Na、Cl 归因于海盐；Al、Ce、Mg、Ti、Ca 作为土壤的指标元素。

设某地区有多个源 j，接受点采样分析后可得元素 i 的浓度为 x_i，此时各类源质粒的元素组成与接受点环境空气中质粒的元素组成间存在下列关系

$$x_i = \sum_j \alpha_{ij} a_{ij} S_j \tag{2.21}$$

其中 a_{ij} 表示源 j 发射的质粒中 i 元素的份数，α_{ij} 是联系源、大气和接受点之间的一比例系数，表征从源发射后，在到达接受点途中发生的稀释、沉降、化学反应和转化使元素 i 发生的变化，事实上这种变化难以确定，故常假设 $\alpha_{ij} = 1$。S_j 为源 j 对接受点的影响比率。

若已知源状态 a_{ij}（通过对源发射物分析获得），以 S_j 为媒介，可求得接受点的质粒状况 x_i，此即源扩散模式。从 x_i 的测量值，通

过统计分析求出 S_j，此即接受器模式，或称为受体模式，a_{ij} 可在计算中同时确定。

先后发展了多种利用方程(2.21)定量求解源对环境空气中气溶胶质粒的贡献。如化学元素质量平衡法，因子分析和目标转换因子法、多元线性回归和多元逐步回归分析法。比较简单的还有富集因子、时间序列分析法可提供定性的结果。

接受器模式的基本假设是气溶胶化学组分的守恒和特性平衡，各源对接受点气溶胶相应特性贡献的可加性。其中化学元素平衡法(CEB)假设 a_{ij} 无误差，x_i 的测定误差遵从正态分布，观测值 x_i 可能同时出现的最高概率组合是使下式

$$\phi^2 = \sum_i \left(\frac{x_i - \sum_j a_{ij} S_j}{x_i} \right)^2 \tag{2.22}$$

成为最小的 S_j。

因子分析法(FA)应用统计数学中的经验正交函数法，对大量样本(n)的元素分析资料，例如 k 种元素，从中组合出 l 个正交向量，将 $k \times n$ 个数据，在 l 个正交向量上分解(因 l 个正交向量来自资料，故称为经验正交函数)，从这 l 个向量各自在 k 个元素的坐标值，可分析各自代表的源的类型，由原 k 维元素坐标系变成 l 维源坐标系，当 $l > k$ 时，可抓住主要因子，使坐标维数降低，故称为主成分分析法(PFA)。

以矩阵表示

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{AS} \tag{2.23}$$

其中 $\boldsymbol{X} = [x_{k,n}]$，$\boldsymbol{A} = [a_{kl}]$，$\boldsymbol{S} = [S_{ln}]$。当 a_{kl} 未知时，其计算顺序为由成分分析决定 a_{kl}(因子载荷量)，求 S_{ln}。

元素平衡法判断气溶胶来源是把有关源特性的信息，用于单个环境气溶胶样品，此时需事先确定源的类型、个数及其化学组成。对源至接受点之间的变化很难估计和订正。但因子分析为多元模式，其依据来自同一源的不同化学成分在接受点测得的随时

间的变化(或同一时间随空间的变化)是相同的假设,通过多个样品检验这种共同变化性,并按照与共同变化有关的化学成分和与特定源有关的化学成分之间的比较来判别源的贡献。因这方面的内容已超出本书的范围,这里不再展开讨论,有兴趣的读者可参考有关文献。

§4 全球气溶胶产生率及其分布的一般特征

1. 全球气溶胶产生率

对来自地球和外层空间在全球范围内气溶胶质粒总产生率的估算,出现了明显的分歧,遇到了探测资料不足、精确度不高和代表性差的困难,主要是地域与时间的限制。其中对大气中因化学反应、气粒转化和聚合过程产生的质粒的估算难度更大。

自 70 年代以来,许多学者提出了有关全球气溶胶产生率的不同估算,其方法和数据基本上都是根据局部地域和少数国家取样分析和遥感探测的资料,外推至全球范围内的,它的精确度和可靠性相对差些,但仍对各类源的发射率、转化率概量和相互之间的比例,具有重要的参考价值。

近年来,随着探测技术和手段的提高,探测范围和能力的扩大以及较长期遥感资料的积累,有些源项的产生率数据有明显的变化,而且大气气溶胶总量有明显的增加。可以肯定最新估算资料的准确性和代表性已有了明显的改善。

海盐产生率基于 Eriksson(1959)关于 Na 和 Cl 的地球化学循环,由垂直涡动扩散模式和海洋上空存有的海盐浓度测量值得出海盐的干沉降率,即全球海盐干沉降率为 5.4×10^{11}kg/a。Eriksson 认为海盐的湿沉降率也与此相当。现在已知湿沉降对质粒的移出效应比干沉降有效得多。

矿物尘通量既决定于局地地表特征,也受风力控制。Peterson

和 Junge 采用 Wadleigh(1968)对美国风吹尘(包括自然和农业源)的估计,并考虑冰川沉积(Windom,1969)和深海沉积(Goldberg,1971)。但前者产生低估,因冰川大多在 2～3km,矿物尘浓度远低于大气低层;而后者又造成高估,因假定累积的沉积物全由降尘产生。Schütz(1980)对撒哈拉沙漠尘通过大西洋向西输送进行了详细研究,得出年输运率为 2.6×10^{11}kg/a,其中 80%在大西洋沉积,其余的 5×10^{10}kg/a 抵达加勒比海,故出现从撒哈拉向几内亚湾的附加输运量。因此上述估计的数值又可作为下限。类似也存在从戈壁通过太平洋向北极盆地输运沙漠尘。故可把全球源强取为 5×10^{11}kg /a。

Peterson 和 Junge 对火山的估计是根据平流层的长期质粒负荷量,并考虑了在平流层内滞留时间为 14 个月而作出的,其下限为 3.3×10^{9}kg/a。若平均有 10%的火山尘到达平流层,则总发射率应为 3.3×10^{10}kg/a。Goldberg(1971)把深海沉积的高岭石累积率作为火山平均活动性的标志,估计火山尘发射率的上限为 1.5×10^{11}kg/a。根据 Rosen(1969)把向平流层注入的陨星残骸取为 1×10^{10}kg/a。

Seiler 和 Crutzen(1980)根据对发射因子的实验研究,结合全球各种物质消耗率的统计资料,认为单纯森林火灾的质粒发生率为 10^{11}kg/a,若包括生物质燃烧应提高到 2×10^{11}kg/a,此值远高于早期所有的估计值,已与矿物尘的产生率相当。

对 SO_2 人为源的气粒转化的估算,Peterson 和 Junge 认为有 66%转化为硫酸盐,其余通过干沉降移出。另外假定硫酸完全中和成硫酸铵,化石燃料燃烧释放的 SO_2 为 1.6×10^{11}kg/a,故产生的硫酸盐质粒为 2.2×10^{11}kg/a。1971 年对自然释放的硫化物的了解,远不如今天这样清楚。Peterson 和 Junge 根据 Robinson 和 Robbins(1970)得到的硫的自然产生率 9.8×10^{10}kg/a,估计出自然源硫酸盐质粒的产生率为 2.44×10^{11}kg/a。目前对这两种估算值均需修正。

在陆地上空 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 的比率为 47%，海洋上空二甲基硫的转化率为 75%，SO_2 的人为产生率已增至 2×10^{11}kg/a，而自然产生率约 5×10^{10}kg/a，其中 3.6×10^{10}kg/a 为海洋二甲基硫，相应的硫酸盐人为产生率为 $(2.17\sim2.53)\times10^{11}$kg/a，而自然产生率为 $(2.8\sim3.8)\times10^{10}$kg/a。

NO_2 转化成气溶胶的具体情况很不确定，因 HNO_3 大部分为气相，又受干沉降的影响。Peterson 和 Junge 采用 Ludwig 等(1970)对美国 217 个城市和非城市测站收集的资料的分析，硫酸盐对硝酸盐的比率平均为 5.5，据此估算硝酸盐的产生率。更不确定的是气粒转化中的有机化合物，Went(1960，1966)估计从植物释放的自然源碳氢化合物为 1.54×10^{11}kg/a，主要是萜烯和半萜烯。Peterson 和 Junge 估计气粒转化效率为 50%，故质粒产生率为 7.5×10^{10}kg/a。其后 Zimmerman 等(1978)估算自然源碳氢化合物产生率为 9.4×10^{11}kg/a，说明 Peterson 和 Junge 估算的值仅可作为下限，人为源碳氢化合物质粒产生率具有类似的不确定性。

综上所述，整个气溶胶全球产生率约 $(2\sim5)\times10$kg/a，其中人为源(包括直接发射和气粒转化)约为全球产生率的 15%～20%。而人为源中的直接发射仅占人为源总量的 20%～25%，意即人为源气溶胶质粒主要来自气粒转化。自然源中直接发射与气粒转化近似相当，直接发射比率稍大一些。

必须强调的是人为源气溶胶总负荷虽然所占比例不高，但主要局限于城市和工业区，它可在局部地区上空造成严重的空气污染，明显削弱太阳辐射，影响当地的天气和气候，危及人类的健康和生态环境的平衡，而且随着世界人口递增和能量消耗增长，人为源气溶胶所占比例还将不断增高。在全球范围内若不采取必要的有力措施，其影响更为严重而且有些效应将是不可逆转的。

2. 全球范围气溶胶分布特征

有关气溶胶的分布，一般可涉及其数、表面积、体积或质量的尺度分布，在对流层中的垂直分布以及全球范围内的水平分布。

对流层中的自然气溶胶，亦称为背景气溶胶，一般分为海洋、远陆和极地，如图 2.10 所示。图中还表示平流层气溶胶以及沙漠尘暴，人为影响的城市和乡村气溶胶。尺度范围为 10^{-3} ～$10^{2}\mu m$，浓度变化范围为 $10^{-8}cm^{-3}$ ～ $10^{6}cm^{-3}$，其中 0.1～10μm 范围内的质粒的数浓度均随尺度增加而迅速减小。各类气溶胶在较小和较大尺度的差异甚大，而在 0.3μm 附近差异最小。

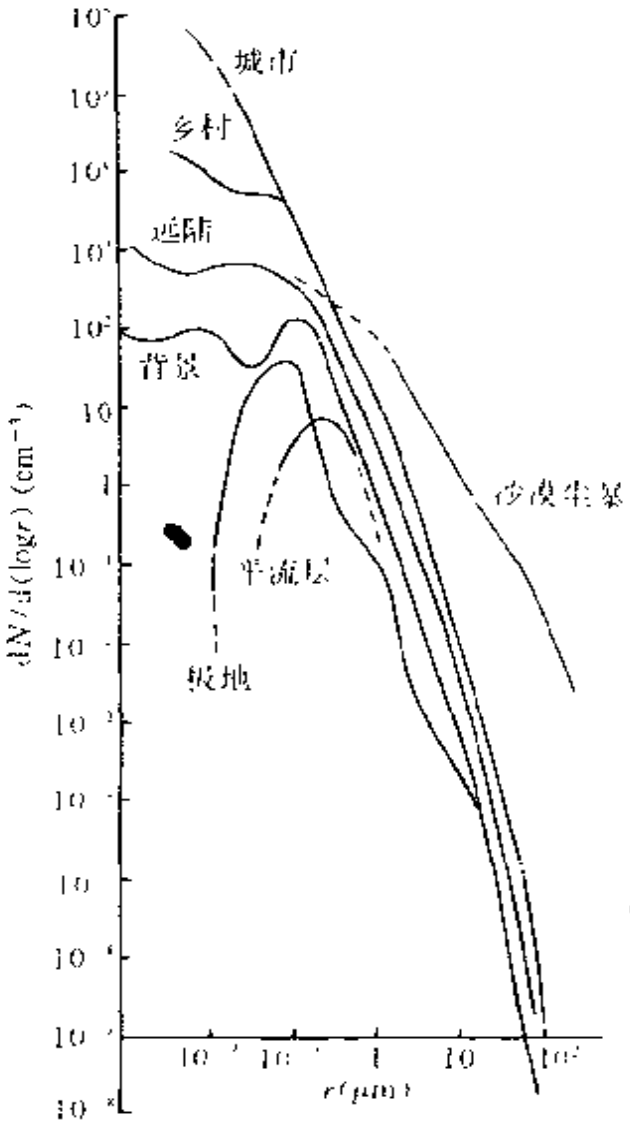


图 2.10　全球范围气溶胶分类及其数浓度的尺度谱

背景气溶胶指的是大气环境中自然气溶胶的稳定分布，它涉及气溶胶质粒在大气中的滞留时间的概念。有关滞留时间的严格定义和详细讨论，可参见第六章 §4，这里仅介绍滞留时间的经验公式及其概量。

Jaenicke(1978)根据早期气溶胶资料，总结出气溶胶滞留时间的经验公式

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{C}\left(\frac{r}{R}\right)^{2}+\frac{1}{C}\left(\frac{r}{R}\right)^{-2}+\frac{1}{\tau_{w}} \qquad (2.24)$$

其中 τ 为滞留时间，r 为质粒半径，$R=0.3\mu m$ 为标准半径，$C=1.28\times10^{8}s$ 为时间常数，τ_{w} 表示与湿沉降有关的滞留时间，它与对流层各高度的水汽含量有关，可取为 $\tau=6.91\times10^{5}s$(中等降水，

对中等尺度质粒)。

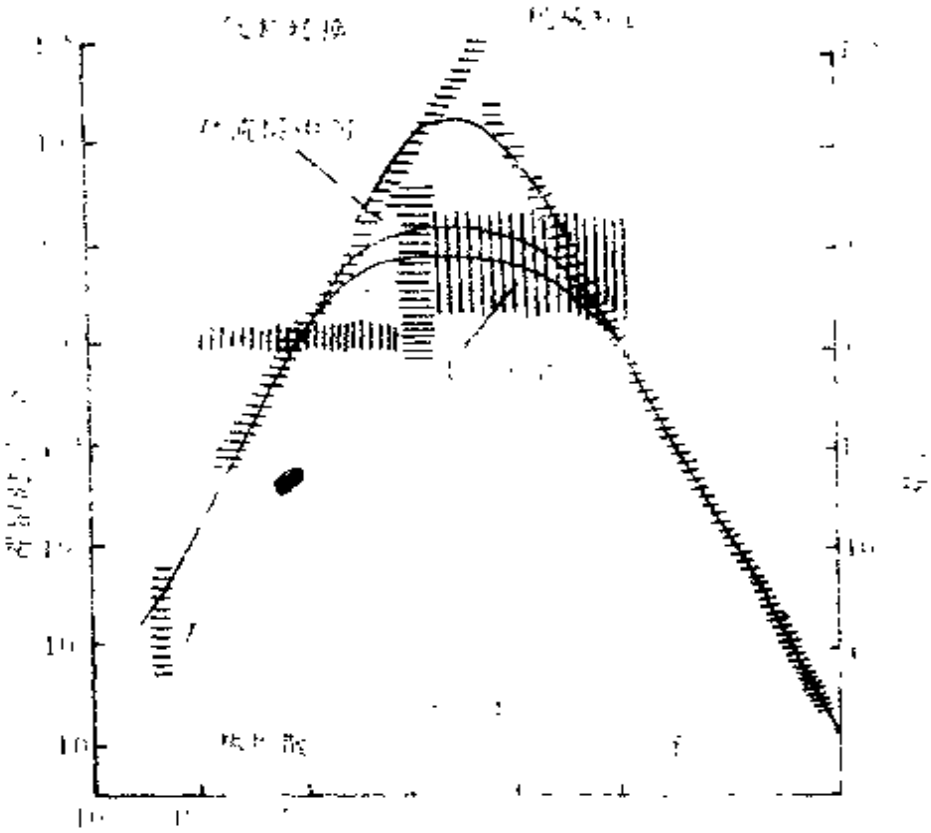
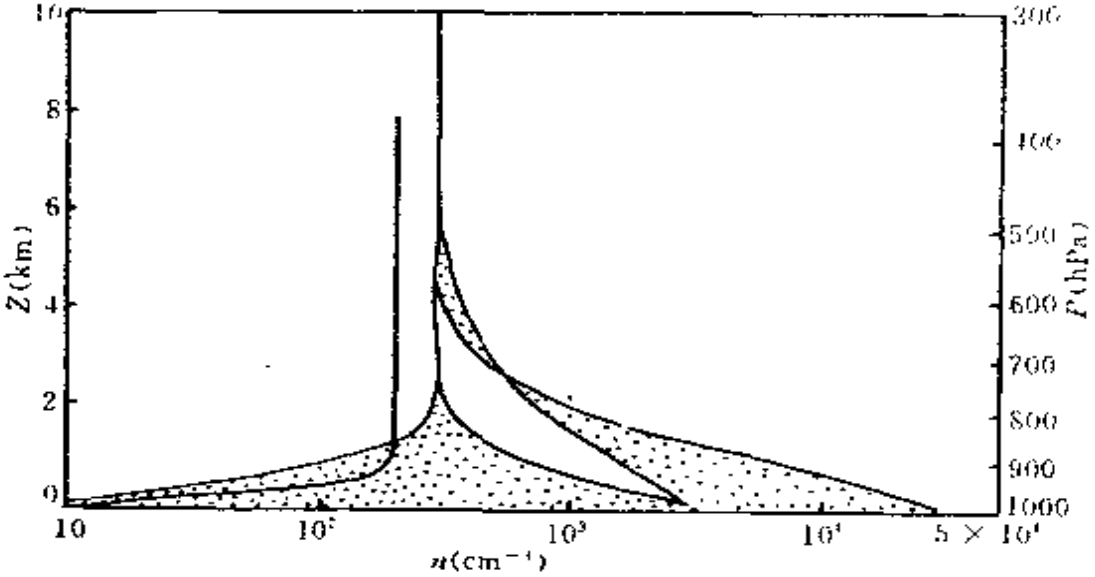


图 2.11　对流层气溶胶滞留时间随质粒尺度的变化

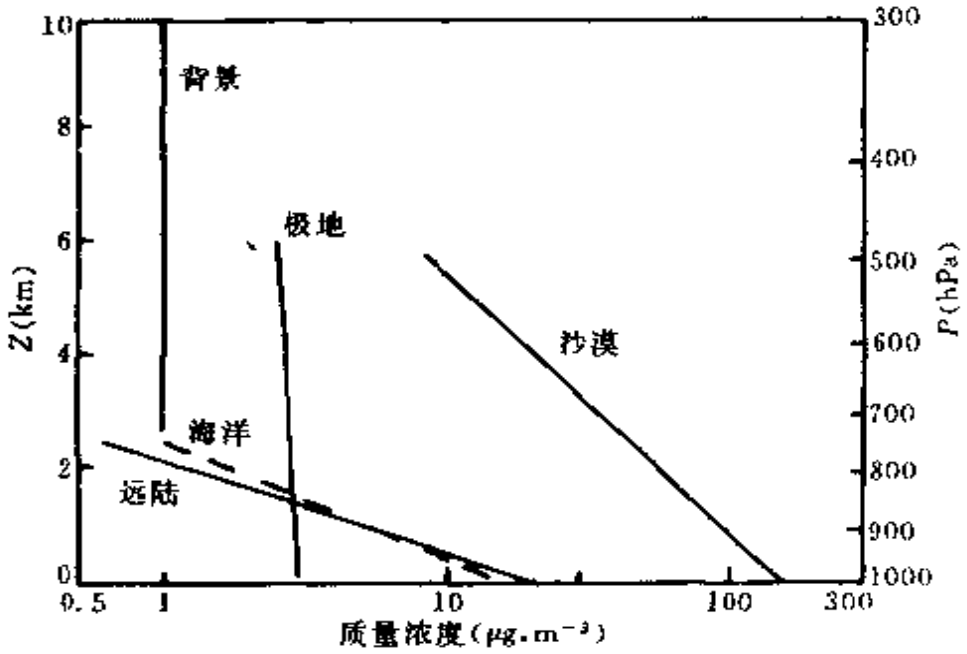
图 2.11 表示对滞留时间的各种估算值，与上述经验公式基本一致。在 0.3μm 处为最大值，而且变化幅度小。$r>10\mu m$ 和 $r<0.1\mu m$ 的质粒仅能在大气中保存一天，而且变化幅度很大，达 6 个量级。前者沉降速度高，后者通过布朗聚合而流失。要维持稳定浓度，必须不断新生补充。

气溶胶数浓度随高度增加而迅速递减，5km 以上变化平缓，而且海陆差异基本消失。由此说明全球背景气溶胶占据了约 80% 的对流层范围。在海洋上空 3km 和大陆上空 5km 即属于老化的大陆背景气溶胶。

气溶胶数浓度平均廓线模式如图 2.12(a)所示。背景气溶胶从混合层向上直至对流层顶数浓度范围为 300～2000cm^{-3}，几乎



(a)



(b)

图 2.12 对流层质粒数浓度垂直分布(a)和质量浓度垂直分布(b)模式

为定常廓线，而且发现背景气溶胶有时可直达洋面。极地气溶胶地面数浓度很小，混合层以上至对流层顶较稳定，维持在 200cm^{-3}。远陆气溶胶数浓度在混合层内随高度增加迅速减小，而且变动范围大，递减率决定于地面数浓度值。在混合层中海洋气溶胶数浓度

有时可观测到类似于极地的低于上空背景浓度的情况。此时若以类似于压高方程的形式 $n = n_0 e^{-\frac{Z}{H_n}}$ 表示气溶胶数浓度廓线，则对应于极地混合层和某些情况下的海洋混合层，标高 H_n 为负值，式中 n 为高度 Z 处的数浓度，n_0 为地表数浓度（见表 2.7）。

气溶胶质量浓度平均廓线模式如图 2.12(b)所示，随高度增加呈指数递减，即 $m = m_0 e^{-\frac{Z}{H_m}}$，$m$ 为高度 Z 处的质量浓度，m_0 为地表的质量浓度，H_m 为标高，其各种参数值也列于表 2.7 中。

表 2.7　气溶胶平均垂直分布廓线模式参数

参数	气溶胶	高度范围(m)	H_n (m) H_m (m)	n_0 (cm^{-3}) m_0 (μgm^{-3})	文　　献
数浓度	海洋	至 1000	−290～440	10～3000	Gras(1991), Bigg(1984)
	远陆	至 2500	1100～550	3000～30000	Junge(1963), Rosen(1978)
	极地	至 500 500 至对流层顶	−130 ∞	10 200	Rosen(1978) Heintzenberg(1991)
	背景	至对流层顶	∞	300～200	Rosen(1978), Gras(1991)
质量浓度	海洋	至 2400	900	16	Kristameut(1992)
	远陆	至 2400	730	20	Junge(1958), Gilette(1971)
	沙漠	至 6000	2000	150	Wefers(1991) 模式计算
	极地	至 6000	30000	3	Leaitch & Isaac (1991)
	背景	至对流层顶	∞	1	Leaitch & Isaac (1991)

滞留时间短的气溶胶主要表现为局地性特征。在大气环流输运作用下，滞留时间较长的气溶胶可出现区域性分布，在一定条件下可产生越洋输送。如撒哈拉沙漠尘向西输送至加勒比海，源自欧洲、北美的工业污染转化的凝结核可在北极形成北极霾。这类输运作用形成了各种气溶胶的混合型过渡产物，如大陆、海洋、背景、极地等的交叉混合，而且随源、大气环流、季节而变化，难于定量表征其水平分布特征，至今仅有讨论单项气溶胶质粒的水平分布的资料，如巨盐核(3×10^{-12}～10^{8}g)数浓度的水平分布特征，主要随风

速变化，最大值出现于西风带（1.6cm^{-3}），最小值（0.6cm^{-3}）发生在赤道无风带。也有讨论撒哈拉沙漠尘的水平输运和浓度随距离的变化等。

第三章　单个气溶胶质粒动力学

最重要的气溶胶质粒运动，当数稳定的直线运动。此时气溶胶质粒受到两种力的作用，即外力（如重力、电力等）和分散介质与悬浮质粒之间的相互作用力（包括阻力和介质分子轰击力）。后一种力的作用直接与作为大气气溶胶分散介质的空气的宏微观特性密切相关。为此先概要介绍气体的微观分子动力理论和宏观流体属性。然后着重讨论悬浮质粒在空气中所受的粘滞阻力和质粒的布朗扩散运动。最后介绍因介质的分子能量、速度差异引起的泳移效应。

§1　气体及其作为分散介质的有关性质

1. 分子速度和平均自由程

气体分子理论的基本假设为：①气体含有大量的分子；②分子的尺度与分子间距相比很小；③分子可视为刚性球体，作直线运动，分子间的碰撞为弹性碰撞。为了确定气体的分子速度，按气体分子动力理论，导出气体状态特征量的微观表达式。

考虑边长为 b 的立方体箱，内含 N 个分子，每个分子的质量为 m。设沿 x 轴方向运动的分子的速度分量为 C_x，则它将沿 x 方向来回碰撞垂直于 x 轴的两个箱的内侧面。一次碰撞的动量变化为 $2mC_x$。单位时间内对其中一个箱内侧面相继碰撞的次数应为 $C_x/2b$，则相应的动量改变为 $C_x/2b \times 2mC_x = mC_x^2/b$。

按牛顿第二定律，分子作用在该侧面上的力 F，等于该侧面在单位时间内的动量变化率 $\mathrm{d}(mc)/\mathrm{d}t$，即

$$F = \frac{mC_x^2}{b}$$

该力在相应面上产生的压强为

$$P_i = \frac{F}{b^2} = \frac{mC_x^2}{b^3} = \frac{mC_x^2}{V}$$

其中 $V = b^3$ 为立方体箱的体积。总压强为

$$P = \sum_i \left(\frac{mC_x^2}{V}\right)_i = \frac{m}{V}\sum_i (C_x^2)_i$$

即对所有分子求和，其中 $\sum_i (C_x^2)_i$ 可表示成分子数乘以均方速度 $N \cdot \overline{C_x^2}$，则

$$P = \frac{mN\overline{C_x^2}}{V}$$

由于每个分子的速度 C，可表示成分量之和的形式：$C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$，而且各分量都是等价的，即 $\overline{C_x^2} = \overline{C_y^2} = \overline{C_z^2}$，故 $\overline{C^2} = 3\overline{C_x^2}$。所以

$$P = \frac{mN\overline{C^2}}{3V} = \frac{1}{3}\rho\overline{C^2}$$

ρ 为气体的密度，这样分子的均方根速度 C_{rms} 为

$$C_{rms} = (\overline{C^2})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3P}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3.1)$$

由此可按气体的压强和密度来计算气体的均方根速度，而且气体分子的均方根速度仅决定于温度 T，式中 R 为通用气体常数，M 为气体的分子量。在一个大气压、20℃ 时空气分子的均方根速度 $C_{rms} = 502.4\text{ms}^{-1}$。

虽然气体均方根速度仅决定于温度，但气体中单个分子速度在较宽的速度范围内变化，可用 Maxwell-Boltzmann 速度分布律表示，即处于 C 与 $C + dC$ 间的概率为

$$f(c)dc = 4\pi C^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(\frac{-mC^2}{2kT}\right)dC \qquad (3.2)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数。由于(3.2)式给出的是速度分布，故计算平均速度的不同方法将给出不同的值。如算术平均速度 $\bar{C}$ 为

$$\bar{C} = \int_0^\infty Cf(C)\mathrm{d}C = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.3}$$

气体分子的平均动能

$$E = m\frac{\bar{C}^2}{2} = m\frac{C_{rms}^2}{2} = \frac{3}{2}kT \tag{3.4}$$

说明状态参数温度即为分子平均动能的宏观表现。

在质粒与气体相互作用的许多场合，不能把气体作为连续介质来处理。往往要考虑质粒尺度与气体分子之间距离的相对大小，而平均自由程 λ 的概念比分子间距更有用。λ 的定义为气体分子相继碰撞的平均距离。

若单位时间内分子碰撞 Z 次，分子行径为 $\bar{C}\times 1$，则 $\lambda = \bar{C}/Z$。为此必须首先确定 Z。设分子直径为 d_m，则单位时间内该分子将同以 d_m 为半径，长为 $\bar{C}$ 的圆柱体内的所有分子发生碰撞，故 $Z = \pi d_m^2\bar{C}n$，n 为分子数密度。

当考虑分子按各种方向运动时，可引入订正因子 $\sqrt{2}$，如图 3.1 所示。故

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n} \tag{3.5}$$

n 与气压、温度有关，故 λ 也是气压和温度的函数。干空气分子的典型直径 $d_m \approx 3.7\times 10^{-4}\mu m$。在一个大气压和 20℃ 条件下，$\lambda \approx 0.066\mu m$，而分子间距仅为 $0.004\mu m$。分子平均自由程不能直接测定，但可通过测定气体的宏观属性，如粘性、热传导或分子扩散率来推测。

在大气气溶胶的研究中，当考虑气体分子与质粒的相互作用时，为了区分不同的运动特征，常引用无量纲数

$$K_n = \frac{\lambda}{R_p} \tag{3.6}$$

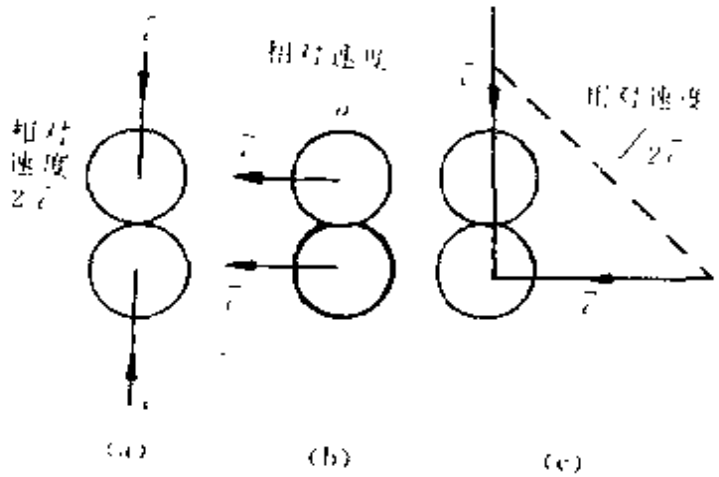


图 3.1　分子运动的相对速度

(a)迎碰；(b)擦碰；(c)直角碰，可代表综合平均情况

即空气分子平均自由程与质粒半径 R_p 之比，称为努森(Knudsen)数。一般按 K_n 的范围不同把质粒的运动特征分成四种运动方式：当 $K_n \ll 1$ 时(一般取 $K_n < 0.1$)，质粒按连续方式(Stokes)运动，把空气视作连续介质；当 $K_n \gg 1$(常取 $K_n > 10$)，质粒的运动类似于自由分子，也称为按动力学方式运动；K_n 介于上述两者之间以 0.3 为界，$K_n \leqslant 0.3$ 时，质粒按滑动方式(Cunningham)运动；而 $10 \geqslant K_n > 0.3$ 时，质粒按过渡方式运动。

2. 粘性、热传导和扩散

气体动力学理论除了描述温度、气压等状态参数外，还可用以讨论气体的粘性、热传导和扩散。它们分别表示气体分子对动量、能量和质量的传输特征。下面着重介绍对质粒运动的研究有重要作用的粘性和扩散。

气体的粘性表示从移速较快的气层向邻近移速较慢的气层传输分子动量的特征。而这种动量传输是由气层间的分子随机热运动产生的，它与气层间的速度梯度成正比，其系数定义为粘性系数 η，可写成

$$\eta = \frac{1}{3}nm\overline{C}\lambda = \frac{1}{3}\rho_g\overline{C}\lambda = \frac{2(mkT)^{\frac{1}{2}}}{3\pi^{\frac{3}{2}}d_m^2} \tag{3.7}$$

粘性系数决定于分子的直径和质量以及介质温度，与气压无关。但由于对分子作刚性球的假设太粗糙，η 随温度的实际变化关系在 $-50 \sim 700$℃ 之间为 $\eta \sim T^{0.74}$，在 15℃ 和 20℃，η 分别等于 1.78×10^{-5} 和 1.82×10^{-5} Pa·s 或 1.78×10^{-5}和 1.82×10^{-5}kg·m^{-1}·s^{-1}。

气体分子扩散发生于存在浓度梯度条件下，由分子的随机运动引起，从高浓度向低浓度的质量输送，扩散系数 D 写成

$$D = \frac{1}{3}\overline{C}\lambda = \frac{2}{3\pi^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{nd_m^2}\left(\frac{RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.8}$$

在 20℃时空气的扩散系数 $D = 0.19\ cm^2 \cdot s^{-1} = 1.9\times10^{-5}m^2 \cdot s^{-1}$。

§2 质粒的粘性运动

1. 斯托克斯(Stokes)定律

为了了解气溶胶质粒的动力学特征，应考虑它在流体中运动时所受到的阻力作用，而阻力的计算必须求解流体运动方程组，以决定质粒周围的速度场和压力场。但是一般描述运动的不可压缩 Navier-Stokes 方程组成的方程组和连续性方程是不能求解的非线性偏微分方程组。为此最早 Stokes 限于考虑质粒所受的惯性力比起流体的粘滞力可以忽略，即作为表征流体特性的雷诺数 $Re = \rho U d/\eta \ll 1$，其中 U 表示流体元的速度，ρ 为流体的密度，d 为流体元的特征长度，如管道或质粒的直径。当写成质粒的雷诺数时，为 $Re = \rho v d_p/\eta \ll 1$，此时质粒在流体中的运动属于低雷诺数层流。相应的方程组可进一步简化成为如下的稳定的线性粘滞流动方程

组：

$$\begin{cases} \nabla p = \eta \nabla^2 \vec{v} \\ \nabla \cdot \vec{v} = 0 \end{cases} \tag{3.9}$$

其中 v 为流体的三维速度矢量。为了求出(3.9)式的分析解，进一步假设：①流体介质为无限的；②流体中的质粒为刚性球体；③在质粒表面流体无滑动。在此情况下，刚性球体质粒在流体中缓慢运动时所受的阻力为

$$F_D = 3\pi\eta v d \tag{3.10}$$

此即表示质粒速度与所受阻力之间的关系的斯托克斯(Stokes)定律。按方程(3.10)的流型称为 Stokes 流。说明小刚性球所受的粘滞阻力与其速度和直径成正比。这样 Stokes 阻力，可表示成质粒的迁移率 B，或单位力的质粒速度，即

$$B = \frac{v}{F_D} = \frac{1}{3\pi\eta d_p} \tag{3.11}$$

迁移率的单位为 $m \cdot (sN)^{-1}$ 或 $s \cdot kg^{-1}$，常称为机械迁移率，以与电迁移率相区分。

实际上 Stokes 流就是在粘性流体中的落球运动或给定无限远处，来流速度均匀的流体，绕固定球的流动。有关其基本方程组的化简及求解，可参阅流体力学教科书①。

在 Stokes 定律推导中所作的一些假设，限制了它对气溶胶质粒在气体介质中运动的应用。只要相对速度远小于声速(20℃，$V_s = 343.6m/s$)，很容易满足不可压缩性的条件。当质粒直径的 10 倍距离处出现墙体时，将直接影响质粒所受的粘滞阻力，这在一般取样设备的设计中应充分注意。但由于气溶胶质粒很小，只有很少一部分处于离容器或管道的上述距离范围内，一般影响不大。质粒为非刚性球时，如液滴，由于表面受阻力影响可产生环流，从而使质粒运动加速，但与 Stokes 定律的偏差仅 0.7%，一般也忽略。

---

① A.Д. 朗道，E.M. 栗弗席兹，连续流体力学，人民教育出版社。
余志豪、王彦昌编著，流体力学，气象出版社，1982。

2. 牛顿(Newton)阻力方程

考虑到整个雷诺数范围内的不同阻力特征，实际应用中常引入经验的阻力系数 C_D。牛顿推导球体在气体中运动的阻力方程概述如下：

球体在空气中高速通过时，将气体排开，单位时间内排开的空气体积，等于球体投影面积乘以球体速度 v，故单位时间排开的气体质量为

$$\dot{m} = \rho_g \frac{\pi}{4} d^2 v$$

同时排开的气体的加速度同球体与气体的相对速度成正比，故单位时间内的动量变化

$$\dot{m}v = \rho_g \frac{\pi}{4} d^2 v^2$$

按定义上述动量变化率等于球体在气体中移动的力，即气体的阻力

$$F_L = K\rho_g \frac{\pi}{4} d^2 v^2$$

K 为比例系数。牛顿原先认为 K 不随速度和球体尺度变化，实际上仅当 $Re > 1000$ 时，才近似满足前述条件。一般写成阻力系数 C_D 的形式，即

$$F_D = C_D \frac{\pi}{4} d^2 \frac{\rho_g v^2}{2} = C_D \frac{\pi}{8} d^2 \rho_g v^2 \tag{3.12}$$

C_D 表示单位截面气体阻力与单位体积气体动能之比。比较 Stokes 定律与牛顿阻力方程，即

$$F_D = 3\pi\eta d v = C_D \frac{\pi}{8} \rho_g v^2 d^2$$

$Re \ll 1$，解出 C_D 可得

$$C_D = \frac{24\eta}{\rho_g v d} = \frac{24}{Re} \tag{3.13}$$

C_D 是质粒雷诺数的函数，即 $C_D = f(Re)$，如图 3.2 所示。为了说明不同质粒尺度，在空中按稳定速度下落所相应的雷诺数，可取 $P = 1\text{atm}$[①]，$T = 20℃$ 时，相应的有

$d(\mu m)$	20	60	100	300
Re	0.02	0.4	2	20

对空气污染的主要质粒尺度相应的 Re，一般小于 0.1。

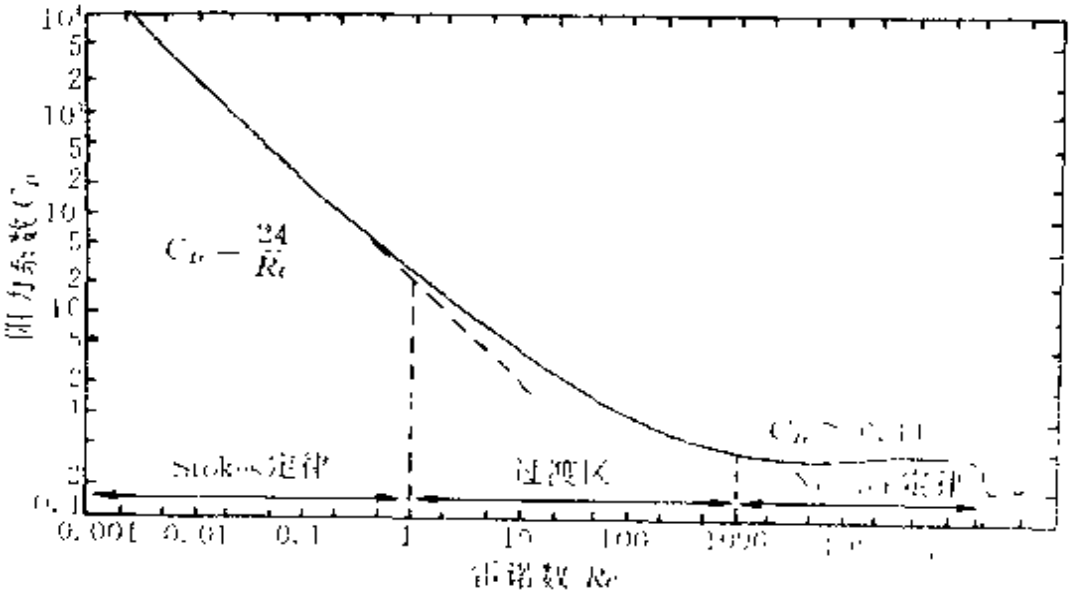


图 3.2 刚性球质粒的阻力系数与雷诺数的关系

流体阻力系数随雷诺数的变化特征，一般可分为三种区域：① 斯托克斯区，当 $Re \ll 1$ 时，流动处于层状流状态，C_D 与 Re 呈直线关系，$C_D = \frac{24}{Re}$；② 过渡区，$0.1 < Re < 500$，从层流向湍流过渡，C_D 与 Re 呈曲线关系

$$C_D = \frac{24}{Re}\left[1 + \frac{3}{16}Re + \frac{9}{160}Re^2\ln(2Re)\right] \quad 0.1 < Re < 2 \tag{3.14}$$

$$C_D = \frac{24}{Re}\left[1 + 0.15\,Re^{0.687}\right] \qquad 2 < Re < 500 \tag{3.15}$$

① 1 atm = 101325Pa

③牛顿区，$500 < Re < 2 \times 10^5$，流动处于弱湍流状态，$C_D = 0.44$。若 Re 进一步增大，即 $Re > 2 \times 10^5$，进入奥欣区(Oseen)，流动处于强湍流状态，$C_D \approx 0.10$ 。

3. 奥欣方程，半经验处理，数值解及实验结果的比较

对于质粒附近的流动区域内，由于 $\rho v d/\eta \ll 1$，斯托克斯解是适用的，但对远离质粒的流动区域，由于 $\rho v l/\eta \gg 1$，l 为流动区域的线长度，惯性项仍不能忽略。奥欣考虑绕刚性球流场表示成 $\vec{V} = \vec{U} + \vec{V_1}$，即在原来的均匀流场 $\vec{U}$ 上，再叠加因刚性球的影响引起的附加的流场 $\vec{V_1}$，在远离刚性球处，其影响甚微，即 $|\vec{V_1}| \ll U$。将 $\vec{V} = \vec{U} + \vec{V_1}$ 代入方程组(3.9)，并略去含 $\vec{V_1}$ 的二次项。为使符号一致，可取 $P = P_1$，则得

$$\begin{cases} U \dfrac{\partial \vec{V_1}}{\partial x} = -\nabla P_1 + \eta \nabla^2 \vec{V_1} \\ \nabla \cdot \vec{V_1} = 0 \end{cases} \tag{3.16}$$

此仍为线性化的 Navier-Stokes 方程，但已部分地考虑了惯性项 $U \dfrac{\partial \vec{V_1}}{\partial x}$ 。(3.16)称为奥欣方程组，其二级近似的阻力系数为

$$C_{D,0} = \frac{24}{Re}\left(1 + \frac{3}{16}Re\right) \tag{3.17}$$

陈景尧(1975)把奥欣解作为 Navier-Stokes 方程的一级近似解，然后用迭代法，依次求出逐次近似解，其三级近似的阻力系数可展成 Re 很小时的幂级数

$$C_D = \frac{24}{Re}\left[1 + \frac{3}{16}Re + \frac{9}{160}Re^2\left(\ln Re + r + \frac{2}{3}\ln 2 - \frac{323}{360}\right) + \frac{27}{640}Re^3 \ln\left(\frac{Re}{2}\right) + \cdots\cdots\right] \tag{3.18}$$

其中 $r = 0.57721$，为欧拉常数。显然(3.13)式和(3.17)式分别为(3.18)式的近似式，可综合成

$$C_D = \frac{24}{Re}[1 + f(Re)] \tag{3.19}$$

图 3.3 给出了(3.19)式的理论值与实验结果的比较。由此说明按三级近似解求出的阻力系数公式，在 $0 \leqslant Re \leqslant 6$ 范围内，与实验结果吻合甚好。

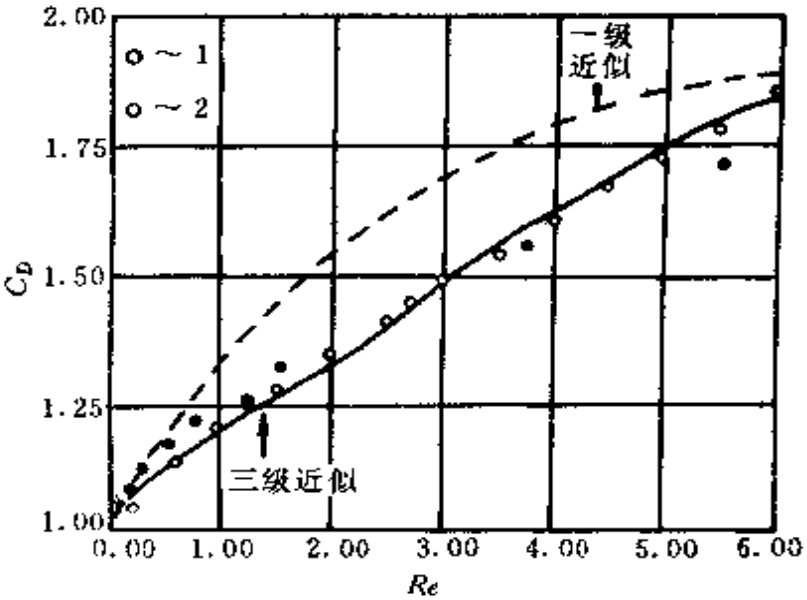


图 3.3 绕小球流动时 C_D 随 Re 变化的关系的改进及与实验的比较

(1. Maxwarthy; 2. Pruppacher)

Carrier 提出半经验修正，他认为 Stokes 在远离刚性球时忽略了惯性项的作用，而 Oseen 又过高地估计了球体附近的惯性项的贡献。因此可代之以 $C\vec{v}\nabla\vec{V}_1$，系数 C，位于 0～1 之间，并从流体流过平板的分析中取 $C = 0.43$，结果对于球和圆柱体，在 $Re \leqslant 20$ 条件下，与实验结果相符。由此也表明：流动的一般特征并不强烈地依赖于障碍物的几何形状。Carrier 把阻力系数写成

$$C_{D,c} = \frac{24}{Re}\left(1 + \frac{3}{16}cRe\right) \tag{3.20}$$

近年来不少研究者探讨对非线性方程求其数值解，并同实验测定的阻力系数比较，在 $0.005 \leqslant Re \leqslant 200$ 范围内很吻合，如图 3.4 所示。显然分析解仅限于小雷诺数流动。对 $Re < 10$ 来说，形式

最简单，效果较好的是(3.20)式，即使在 $Re=10$ 时，偏高约13%。若限于 $Re\leqslant 2$，则误差小于10%。此时在空气中已相应于半径50μm的球体了，基本上能满足计算要求。

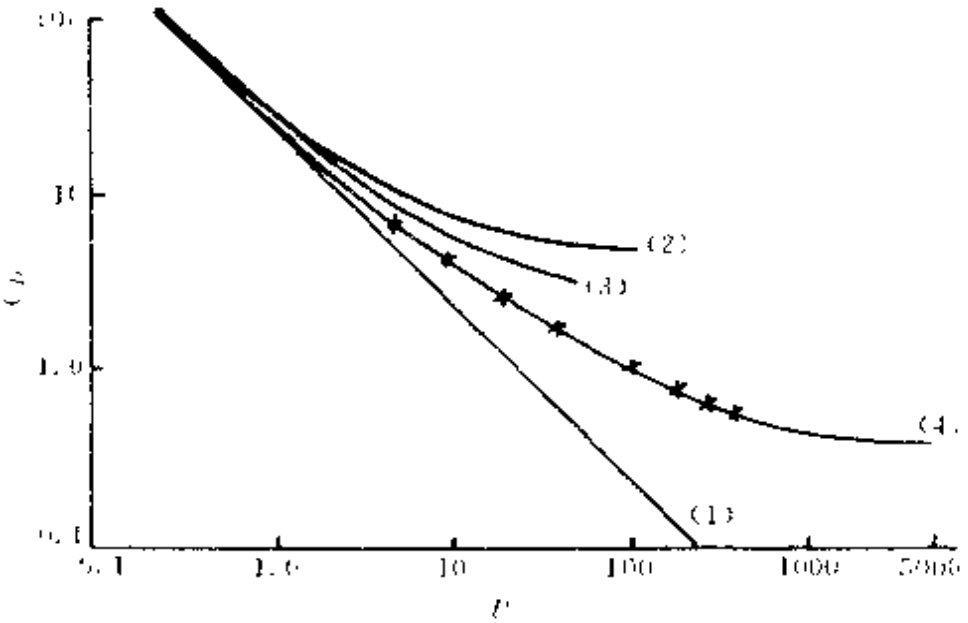


图 3.4　流体绕刚性球流动时 C_D 随 Re 的变化

①Stokes	理论	④Clair(1970)	实验
②Oseen		xClair(1970)	理论
③Bourot(1969)		Hamielec(1967)	

4. 滑动订正因子

Stokes 定律基于连续介质力学，但当质粒尺度趋于气体分子平均自由程时，即 $K_n\leqslant 0.3$，气体分子在质粒表面将按滑动方式流动，从而使阻力减小，为此必须引入滑动订正。

当质粒很小时，气体属性包括流体速度在质粒表面将产生跃变。一般跃变值等于属性在表面的梯度值与气体平均自由程的乘积。若以 p/d_p 表示质粒表面附近气体属性的梯度，其中 p 为属性参数相对于质粒表面与周围(离质粒无穷远处)气体的差异，属性参数跃变等于 $A\lambda/d_p$，系数 A 取决于质粒表面对气体分子的反射特性。由于跃变的影响，质粒附近的参数的实际差异由 p 代之以

$\eta(1-A\lambda/d_p)$ 从而变小了。因此质粒表面跃变造成的在迁移过程中的速度变化，可通过订正系数 $(1-A\lambda/d_p)\cong(1+A\lambda/d_p)^{-1}$ 来表示。相应的需对阻力进行订正。订正因子 C_c 最早由 Cunningham 导出，故称为 Cunningham 订正因子。根据实验研究，可建立如下的 Stokes-Cunningham-Millikan 经验订正公式：

$$F_D = 3\pi\eta d_p V\left(1+\frac{A\lambda}{d_p}+Qe^{-\frac{bd_p}{\lambda}}\right)^{-1} \tag{3.21}$$

Millkan(1923)对油滴的实验取经验系数 $A=1.728$，$Q=0.29$，$b=0.625$，而按 Davies(1945)，$A=2.514$，$Q=0.800$，$b=0.55$。两者所得的订正值差别不大，通常取后一组系数。有时还表示成 K_n 数的形式，即

$$C_c = 1+K_n\left[2.514+0.800\exp\left(-\frac{0.55}{K_n}\right)\right] \tag{3.22}$$

实际一般只考虑方程中的线性，因在大气气溶胶的研究中，对于较小的质粒，早在指数订正项显示其作用之前，质粒扩散就已变成主要过程了。一般取

$$C_c = \begin{cases} 1+2.514\dfrac{\lambda}{d_p} & d_p \gg \lambda \\ 1+3.314\dfrac{\lambda}{d_p} & d_p \ll \lambda \end{cases}$$

由于气体分子平均自由程随气压减小而增大，故滑动订正随气压减小而增加。因此考虑气压变化的影响时，C_c 还可以表示成

$$C_c = 1+\frac{2}{Pd_p}[84.27+26.8\exp(-0.0082Pd_p)] \tag{3.23}$$

式中 P 以 hPa 为单位，d_p 以 μm 为单位。此时 $C_c=f(Pd_p)$，直接由图 3.5 求出，不同的质粒尺度范围，采用不同的曲线。

5. 考虑非球形质粒的动力形状因子订正

有不少类别的气溶胶质粒并非球形，如立方体海盐粒，柱状细菌和纤维，单晶，链状聚合物以及不规则的碎裂质粒。它们因不同

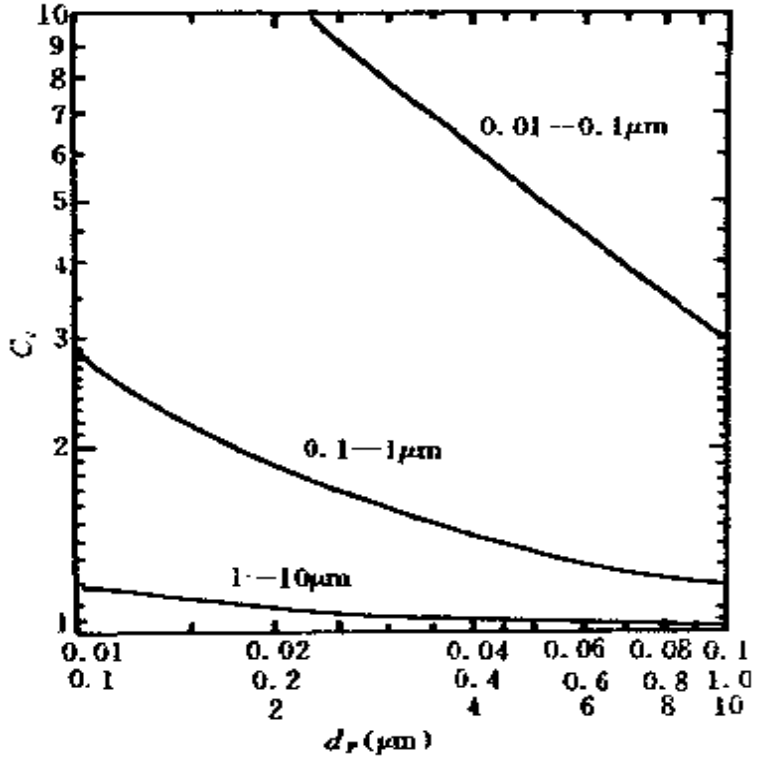


图 3.5　在 1 个大气压下、20℃时动力形状因子的滑动订正

于球形而影响阻力。为此可对 Stokes 定律引入动力形状因子订正 χ，可定义成非球形质粒实际阻力与具有相同体积和速度的球形质粒的阻力之比，即

$$\chi = \frac{F_D}{3\pi\eta V d_e} \tag{3.24}$$

d_e 为等效体积球直径(与不规则形状的质粒具有相同体积的球体直径)，可由对质粒的显微测量进行计算。对形状不规则的质粒的 Stokes 定律可写成

$$F_D = 3\pi\eta V d_e \chi$$

各种形状的动力形状因子如表 3.1 所示。

表 3.1　动力形状因子订正 χ (Davies，1979)

形状	立方体	柱体($L/D=4$)		球状聚合体				煤烟	石英	沙	云母
		水平轴	垂直轴	2 球链	3 球链	4 球链	4 球密合				
χ	1.08	1.32	1.07	1.12	1.27	1.32	1.17	1.05～1.11	1.36	1.57	2.04

6. 外力场中气溶胶质粒的运动

建立和求解质粒的运动方程以了解质粒在流体中的运动特征是动力学的基本任务。由牛顿第二定律，对质量为 m_p 的运动质粒

$$m_p \frac{d\vec{V}}{dt} = \sum_i \vec{F}_i \tag{3.25}$$

一般外力包括重力、电力等。而一旦质粒产生运动则立即出现流体阻力。为了简化起见，仅讨论在重力和阻力作用下，静止流体中质粒的运动特征。此时方程(3.25)可写成下列标量形式

$$m_p \frac{dV}{dt} = m_p g - \frac{3\pi\eta d_p}{C_c} V \tag{3.26}$$

v 为质粒重心的速度。

质粒的弛豫时间 $3\pi\eta d_p/C_c$ 同除以方程(3.26)两端各项，得

$$\tau \frac{dV}{dt} = \tau g - V \tag{3.27}$$

$$\tau = \frac{m_p C_c}{3\pi\eta d_p} \tag{3.28}$$

参数 τ 把质粒的特征与流体的特性联系在一起，它具有时间量纲。表征质粒运动的时间特征，称为气溶胶质粒的弛豫时间。后面将要说明它表示质粒调节其速度以适应新的受力状况所需要的时间。由(3.28)式可知，弛豫时间仅决定于质粒的质量和尺度以及流体的粘性系数，与外力的大小无关。

对于球形质粒，由于流体密度 ρ 的浮力作用，$m_p = \pi/6 d_p^3(\rho_p - \rho)$，故

$$\tau = \frac{1}{18} \frac{d_p^2(\rho_p - \rho)C_c}{\eta}$$

对空气介质来说，由于 $\rho_p \gg \rho = \rho_a$，故通常 τ 表示成

$$\tau = \frac{d_p^2 \rho_p C_c}{18\eta} \tag{3.29}$$

由于阻力为线性项，用分离变量法，得

$$\int_0^t \frac{\mathrm{d}t}{\tau} = \int_0^v \frac{\mathrm{d}V(t)}{\tau g - V(t)}$$

$$\frac{t}{\tau} = -\ln[\tau g - V(t)] - \ln \tau g$$

两端乘以－1 并取指数

$$\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{\tau g - V(t)}{\tau g}$$

由此可得

$$V(t) = \tau g[1 - \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}] \tag{3.30}$$

沉降末速 当 $t \gg \tau$ 时，质粒具有稳定速度，称为沉降末速，以 V_{TS} 表示，即

$$V(\infty) = \tau g = \frac{\rho_p d_p^2 C_c g}{18\eta} = V_{TS} \tag{3.31}$$

经滑动订正后，(3.31)式可用以决定直径为 0.001～75μm 范围内具有单位密度的质粒的沉降末速。

若 $V(0) = 0$，当 $t = \tau$ 时，由(3.30)式，$V(\tau) = V_{TS}(1 - 1/e) = 67\% V_{TS}$，此即弛豫时间 τ 的物理意义，它表示质粒由速度为零，加速到沉降末速的 67% 时所需的时间。显然 τ 值愈小，气溶胶质粒达到稳定下落的时间愈短。例如对 $d = 1\mu m$ 的单位密度球，在 20℃ 时，$t = 3.4\mu s$。若取 $t = 4\tau$，即 $t = 13.6\mu s$，$V(4\tau) = 98\% V_{TS}$。由于该时间很短，这样我们就完全可以忽略方程(3.26)中的惯性项 $m_p \mathrm{d}V/\mathrm{d}t$，此时直接由 $F_G = mg = 3\pi\eta d_p V$，从而直接得到 $V_{TS} = \tau g = \rho_p d_p^2 g C_c/(18\eta)$。因而沉降末速还可表示成重力与迁移率的乘积，即

$$V_{TS} = mgB \tag{3.32}$$

当质粒的 $d_p < 1\mu m$ 时，必须对 B 施加滑动订正，即

$$B = \frac{C_c}{3\pi\eta d_p} \tag{3.33}$$

故质粒的弛豫时间 τ 还可以写成

$$\tau = mB \tag{3.34}$$

(3.30)式是沿固定坐标轴作用于质粒的定常外力所产生的质粒速度变化的一般方程的特殊情况。若 $t=0$，质粒的初始速度为 V_0，当作用于质粒上的力维持平衡时的最终平衡速度，即末速度为 V_f，此时速度变化的一般方程可写成

$$V(t)=V_f-(V_f-V_0)e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{3.35}$$

说明任一时刻的质粒速度，等于末速度减去与初终速度差成正比、并按所耗时间同弛豫时间之比的指数衰减的项。

显然当 $t=\tau$ 时，由(3.35)式可得

$$V_f-V(t)=\frac{1}{e}(V_f-V_0)$$

说明经过时间 $t=\tau$，实际速度差减小至初终速度差的 33%。这从另一方面表征了弛豫时间的物理意义。

末速度的概念还可推广至其它外力，如离心力 F_c。若质粒的切向速度为 V_T，运动轨迹半径为 R，则对局地质粒离心力所产生的离心加速度 a_c，可表示成

$$a_c=\frac{V_T^2}{R}$$

在一定条件下 a_c 可超过重力加速度 g，此时 a_c 取代(3.31)式中的 g，可产生在较大的离心力场中形成的稳定末速度

$$V_{TC}=\frac{\rho_p d_p^2 a}{18\eta} \tag{3.36}$$

并可直接应用于离心取样器和旋风空气净化器。

即使对外力可变的情况，只要外力变化 1/e 所需的时间 t_F，远大于质粒的弛豫时间 τ，仍可认为质粒能作瞬时调节，其在任何时间的速度可表示成

$$V(t)=\tau\frac{F(t)}{m_p} \qquad \tau \ll t_F$$

上式可应用于气溶胶的离心取样器中，此时随着气溶胶径向距离的增加，离心力将不断增大。

停止距离 在(3.35)式中，以 dx/dt 取代其中的 $V(t)$，并沿 x 轴取积分，求得质粒沿 x 轴的位移 $x(t)$

$$\int_0^{x(t)} dx = \int_0^t V_f dt - \int_0^t (V_f - V_0) e^{-\frac{t}{\tau}} dt \tag{3.37}$$

$$x(t) = V_f t - (V_f - V_0)\tau\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

由(3.37)式可确定具有初始速度 V_0 的质粒，当无外力作用时，在静止空气中所移动的最大距离 S，把它称为停止距离或惯性变程。此时 $V_f = 0, t \gg \tau$，由(3.37)式可得

$$S = V_0 \tau \tag{3.38}$$

停止距离 S，既可应用于质粒惯性捕集设备的效率计算，也可应用于质粒的曲线运动特征研究以及确定像锯或磨等机械设备抛撒质粒的范围。

由(3.34)式，S 可表示成质粒的迁移率与初始动量的乘积

$$S = BmV_0 \tag{3.39}$$

显然质粒的弛豫时间，还可看成是单位初始速度的停止距离。

由于 τ 很短，故停止距离很小。例如直径为 1μm 的质粒，以 $10m \cdot s^{-1}$ 的初速射入空气中，其停止距离仅 36μm。即使对具有高速度的大质粒，其运动特征虽已超出 Stokes 区，它的停止距离也是很小的。此时由于阻力同速度的比例关系随速度而变化，因此很难进行理论分析。

Mercer(1973)给出的可精确计算质粒停止距离的经验公式，其初始 Re 数的范围为 1～400。

$$S = \frac{\rho_p d_p}{\rho_g}\left[Re_0^{\frac{1}{3}} - \sqrt{6}\,\mathrm{arctg}\left(Re_0^{\frac{1}{3}}\sqrt{6}\right)\right]$$

其中 $Re_0 = \rho_p V_0 d_p/\eta$，arctg 以弧度表示。因此气溶胶质粒不可能人为地远射，它主要通过运动流体携带。

质粒的曲线运动和 Stokes 数 气溶胶质粒经常出现曲线运动特征，它可以由质粒受不同方向外力作用引起，也可因气流的辐散辐合或通过障碍物产生绕流而造成。前一种情况处理比较简单，

在 Stokes 区，沿不同坐标轴的力的作用是互相独立的，可分别处理，并可进行力和运动的合成计算。

例如以初速 V_0，把质粒水平地射入静止空气中，此时沿 x 和 y 方向的运动方程为

$$x(t) = V_0\tau\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

$$y(t) = V_{TS}t - V_{TS}\tau\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

可在 $t = \tau, 2\tau, 3\tau, \cdots$ 等对 $x(t), y(t)$ 求解，以决定质粒的轨迹，如图 3.6 所示。

但当沿任一坐标轴的质粒运动，其 $Re > 1$ 时，沿该坐标轴的质粒运动将影响沿另一坐标轴的阻力，此时有关运动的分析就比较复杂。而更复杂的是绕障碍物周围的流动。由于惯性质粒不可能遵从障碍物附近迅速弯曲的流线，此时既要分析流场，又要计算质粒轨迹，仅对具有非常简单的几何形状的障碍物，如球体或柱体，才可能求其分析解。对形状较复杂的障碍物，一般只能对其流场进行分段数值计算合成。

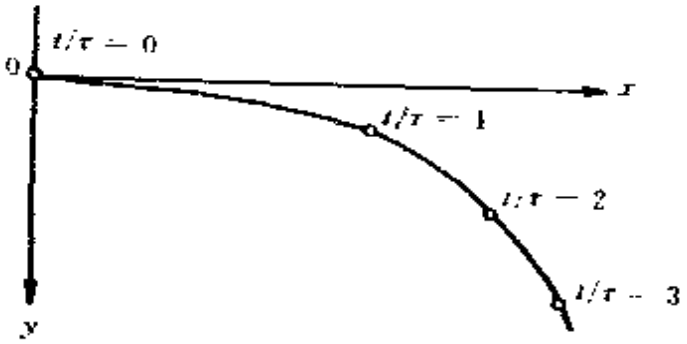


图 3.6　具有初始水平速度的气溶胶质粒的沉降轨迹

质粒的曲线运动可以用无量纲数——斯托克斯数 Stk 来表征。它的定义是质粒的停止距离与障碍物的特征尺度之比。例如垂直于直径为 d 的圆柱体的流动，其斯托克斯数为

$$Stk = \frac{S}{d_c} = \frac{\tau U_3}{d_c} \tag{3.40}$$

U 为远离圆柱体的未受扰动的空气速度，Stk 表征了气流场中质粒的流动特征，可用以讨论碰撞收集器对气溶胶质粒的采集效率。当 Stk 趋于零，说明质粒追随流线运动，而当 Stk 增加时，质粒将因惯

性而对抗流线弯曲引起的运动方向变化。

例：惯性碰撞收集器的工作截面如图 3.7 所示。气溶胶通过矩形喷口流出迎着与此成直角的碰撞板，质粒因惯性偏离于流线运动，并受离心力的作用使之移向碰撞板，其中存在一偏离较小的以此区分碰撞和不碰撞的极限情况。这样碰撞收集器把气溶胶分成两类：质粒大于某个空气动力学尺度的，将从气流中移去；小于此尺度的保留在气流中流过碰撞器。

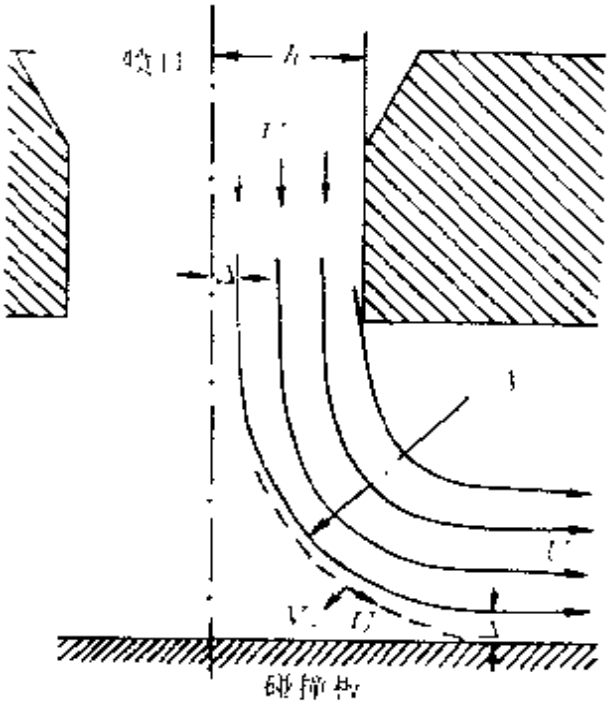


图 3.7　碰撞收集器截面示意图

临界质粒沿曲线运动时所受的径向速度 V_r 可表示成

$$V_r = \tau a_r = \frac{\tau U^2}{r}$$

r 为流线的曲率半径，a_r 为离心加速度，并假定气体流速在弯曲区仍维持不变。该质粒偏离流线的径向距离 Δ，等于径向速度与质粒移过弯曲流线部分（1/4 圆周）所需的时间的乘积

$$\Delta = V_r t = \frac{\tau U^2}{r}\left(\frac{2\pi r}{4U}\right) = \frac{\pi}{2}\tau U$$

显然位于喷口中心线距离 Δ 以内的质粒，将与碰撞板相碰，并粘附其上，而在距离 Δ 以外质粒，虽然也偏离于流线，但仍不能与碰撞板相碰。因此该碰撞采集器的碰撞效率 E_I，即进入喷口的气溶胶质粒被收集的份数，等于距离 Δ 与 h 之比，

$$E_I = \frac{\Delta}{k} = \frac{\pi\tau U}{2k} = \frac{\pi}{2}\mathrm{Stk}$$

在有关碰撞采集器的应用中，Stk 定义中表征障碍物特征的尺度，

常选用圆形喷口的半径或矩形喷口中的半宽，不同于(3.40)式中的 d_c。读者应记住，避免发生不必要的混淆。

上例中的简明分析表明，Stk 确为表征碰撞特征的相关参数，因喷口中气溶胶受扩展较小，而且发生在离碰撞板约一个喷口直径范围内，故流线受喷口至碰撞板距离的影响不大。为此选用喷口的半径或半宽作为碰撞器的特征尺度更合适些。

实际应用中常把碰撞效率表示成 $\sqrt{Stk}$ 的函数，因 $\sqrt{Stk}$ 与质粒的直径成正比，故这样可把 E_I 与 d_p 直接联系起来。在理想情况下，存在一临界碰撞采集直径，大于 $\sqrt{Stk_c}$ 的质粒可被收集，而小于 $\sqrt{Stk_c}$ 的质粒均通过。这样对整个效率范围料只有一个 $\sqrt{Stk_c}$ 与此相对应。

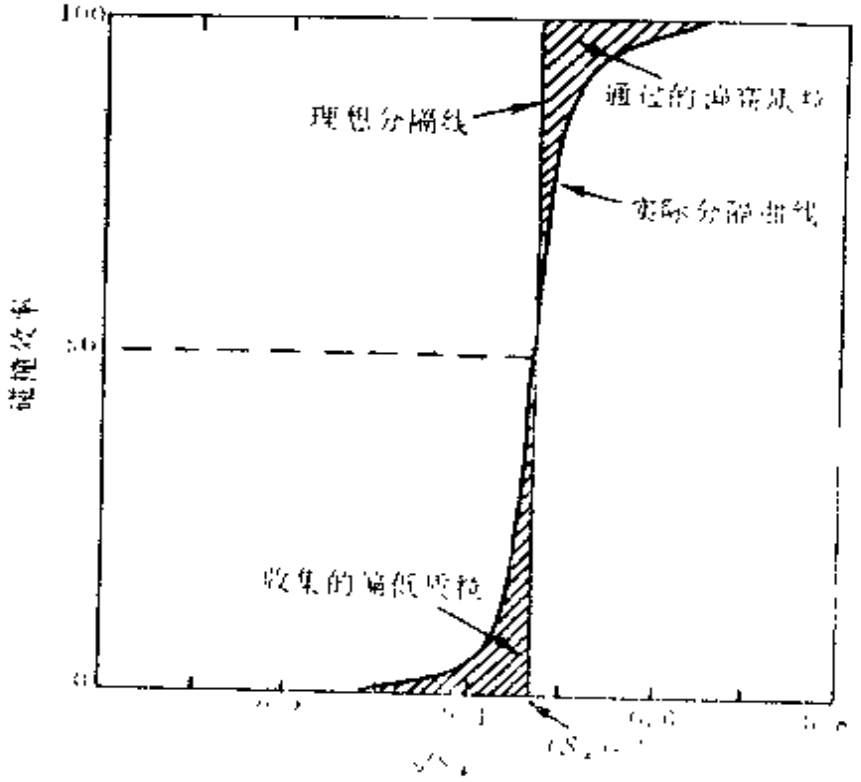


图 3.8　实际的和理想碰撞采集器的分隔曲线

实际的碰撞收集器并非如此理想，必定存在一随碰撞效率而

变化的质粒尺度范围。为了描述碰撞收集器的收集效率特征，常选用 50%的碰撞效率作为分隔尺度，记为 $\sqrt{Stk_{50}}$，如图 3.8 所示。这就相当于假定通过碰撞器的大于分隔尺度的质粒质量(图中上方的阴影面积)，等于被收集的小于分隔尺度的质粒质量(图中下方的阴影面积)。上例中

$$Stk = \frac{\tau U}{h} = \frac{\rho_p d_p^2 U C_c}{18\eta h}$$

则具有 50%碰撞效率的质粒直径，可以用 $\sqrt{\mathrm{Stk}_{50}}$ 表示，即

$$d_{p50} = \sqrt{\frac{18\eta h}{\rho_p U C_c} Stk_{50}}$$

对喷口直径为 D 的碰撞收集器，相应为

$$d_{p50}\sqrt{C_c} = \sqrt{\frac{9\eta D}{\rho_p U C_c}\mathrm{Stk}_{50}}$$

§3 布朗运动和质粒扩散

悬浮于流体中的气溶胶质粒，不断地蒙受周围流体分子的轰击。当悬浮的质粒较小时，因分子轰击的不均匀性，使质粒产生不规则的随机游动，此即布朗(Brown)运动。大量质粒将通过随机游动而偏离平衡位置，尽管它们的平均位移仍为零，这种过程称为布朗扩散。由质粒的布朗运动可以引起质粒间的相互凝聚或粘附于收集器壁。布朗扩散虽然输送的距离不大，但对小质粒来说，却是重要的传输机制。

1. 扩散系数

为了描述布朗运动过程，无需考虑具体的质粒与流体分子的相互作用，只要把质粒的运动假定为独立的相继位移的统计结果，因而在运动方程中仍表现为力的作用，称为布朗力，并具有两方面

的意义：在宏观上表现为阻力，在微观上表现为布朗力。

单个质粒的运动方程，类似于(3.26)式，但作用于质粒上并引起质粒产生随机加速度 $\vec{a}(t)$ 的力为分子轰击的合力和 Stokes 阻力，即朗之万方程

$$m_p \frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t} = -\frac{3\pi\eta d_p}{C_c}\vec{V} + m_p\vec{a}(t) \tag{3.41}$$

方程两端均除以 m_p，得

$$\frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}\vec{V} + \vec{a}(t) \tag{3.42}$$

其中随机加速度 $\vec{a}(t)$ 为一离散项，设想用它来表示流体分子作用于质粒上，使之产生不规则随机游动的力。这样的质粒其运动和轨迹则为一随机过程。为此必须考虑单个质粒的大量历史状态的平均统计行为或多个质粒布朗运动的平均统计行为。例如考虑一个质粒沿 x 轴的位移，在 $t=0$ 时刻位于坐标原点，在时刻 t，可表示成 $x(t)$。若有大量质粒在起始时刻，均从坐标原点出发，并求时刻 t，所有沿 x 轴位移的平均，以 $\langle x(t)\rangle$ 表示。由于 $\vec{a}(t)$ 无任何偏向，故取平均必然为零。另一方面对所有质粒的位移的平方取平均，则 $\langle x^2(t)\rangle \neq 0$，而且可以用它来表示质粒布朗运动的强度。

为推广至一般，以 $\vec{a}(t)$ 表示一位置矢量，我们希望获得平均平方位移的表达式，为此以 $\vec{r}$ 点乘方程(3.42)两端：

$$\vec{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}\vec{r}\cdot\vec{V} + \vec{r}\cdot\vec{a}$$

对所有的质粒求上述方程的平均

$$\langle\vec{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t}\rangle = -\frac{1}{\tau}\langle\vec{r}\cdot\vec{V}\rangle + \langle\vec{r}\cdot\vec{a}\rangle$$

由于已假定矢量 $\vec{a}$ 无任何偏向，故 $\langle\vec{r}\cdot\vec{a}\rangle$，从而

$$\langle\vec{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t}\rangle = -\frac{1}{\tau}\langle\vec{r}\cdot\vec{V}\rangle$$

由于

$$\langle\vec{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t}\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{r}\cdot\vec{V}\rangle - \langle v^2\rangle$$

故

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{r}\cdot\vec{V}\rangle = -\frac{1}{\tau}\langle \vec{r}\cdot\vec{V}\rangle + \langle v^2\rangle$$

右端最后一项可表示与质粒的动能有关的量，而质粒的动能，来自流体分子轰击的动量。可类似于分子动能均分特征，也假定气溶胶系统满足动能均分律，即 $m_p\langle v^2\rangle = 3kT$，则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{r}\cdot\vec{V}\rangle = -\frac{1}{\tau}\langle \vec{r}\cdot\vec{V}\rangle + \frac{3kT}{m_p}$$

取积分 $$\langle \vec{r}\cdot\vec{V}\rangle = \frac{3kT}{m_p}\tau + C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

由于 $$\langle \vec{r}\cdot\vec{V}\rangle = \langle \vec{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{V}}{\mathrm{d}t}\rangle = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle r^2\rangle$$

故 $$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle r^2\rangle = \frac{3kT}{m_p}\tau + C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{3.43}$$

当 $t \gg \tau$ 时，质粒速度所经受的初始扰动都将充分地衰减。由此说明质粒的运动服从准稳态。略去方程(3.43)中的指数项，可得

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle r^2\rangle = \frac{3kT\tau}{m_p}$$

再取积分，得

$$\langle r^2\rangle = \frac{6kT\tau}{m_p}t = \frac{2kTC_c}{\pi\eta d_p}t$$

对布朗运动，可假设其各向同性，即 $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = 1/3\langle r^2\rangle$，故

$$\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \frac{2kTC_c}{3\pi\eta d_p}t \tag{3.44}$$

此结果首先由爱因斯坦[Einstein(1905)]导出，当时他对质粒的布朗运动作了三点假设：①所观测到的气溶胶质粒的布朗运动与气体巨分子的运动等价；②气溶胶质粒的布朗运动的动能，与气体分子的动量一样，$KE = 3/2kT$；③作用在质粒上的扩散力，就是作用在该质粒上的渗透压力。在推导中，他把关于渗透压力的 Van't

Hoff 定律①，应用于流体以及其中悬浮的质粒上，并根据扩散力等于 Stokes 阻力，由 Fick 第一扩散定律② 导出。

质粒的布朗运动可以作为一种扩散过程来描述，由 Fick 第二扩散定律

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n \tag{3.45}$$

说明空间某一点气溶胶质粒数浓度随时间的变化，与该点浓度梯度成正比，比例常数即为 Brown 扩散系数。Fick 第二扩散定律可用于讨论非稳态扩散。

为了确定扩散系数，必须把扩散方程(3.45)与平均平方位移方程(3.44)联系在一起。为此计算 $t=0$，位于坐标原点的 n_0 个质粒的平均平方位移。把方程(3.45)两端乘以 x^2，并对 x 取积分，积分限从 $-\infty$ 至 ∞，则方程两端分别得到

$$\int_{-\infty}^{-\infty} x^2 \frac{\partial n}{\partial t} \mathrm{d}x = n_0 \frac{\partial x^2}{\partial t}$$

$$\int_{-\infty}^{-\infty} x^2 D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \mathrm{d}x = 2Dn_0$$

由此得

$$\frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} = 2D$$

则

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \tag{3.46}$$

由方程(3.44)，可求得扩散系数

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \tag{3.47}$$

扩散系数的单位是 $m^2 \cdot s^{-1}$。在(3.47)式中，去掉 Cunningham 订正因子即为 Stokes—Einstein 公式，相当于 $d_p \gg \lambda, C_c = 1$，此时 D

---

① Van't Hoff 定律表示成 $p_0 = nkT$，即渗透压 p_0 与温度 T 和悬浮质粒的数浓度 n 成正比，k 为 Boltzmann 常数。

② Fick 第一扩散定律是稳态扩散的实验结果，可表示成 $J = -D\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$，即气溶胶质量通量 J 与浓度梯度 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ 成正比，扩散系数 D 为比例常数。负号表示质粒由高浓度扩散到低浓度。

随 $1/d_p$ 变化，但当 $d_p \ll \lambda$ 时，$C_c = 1 + 3.314\lambda/d_p$，此时 $D \approx 3.314\lambda kT/3\pi\eta d_p$，故当质粒按动力学方式运动时，$D$ 随 $1/d_p^2$ 变化。在一个大气压下，20℃ 时，D 和 C_c 随质粒尺度的变化特征，如图 3.9 所示。类似于气体扩散，它随温度增加而增大，但比气体扩散系数小得多。即使直径为 0.01μm 的质粒，其扩散系数只有空气分子扩散系数的 1/365，显然它又比 1μm 质粒大 2000 倍。

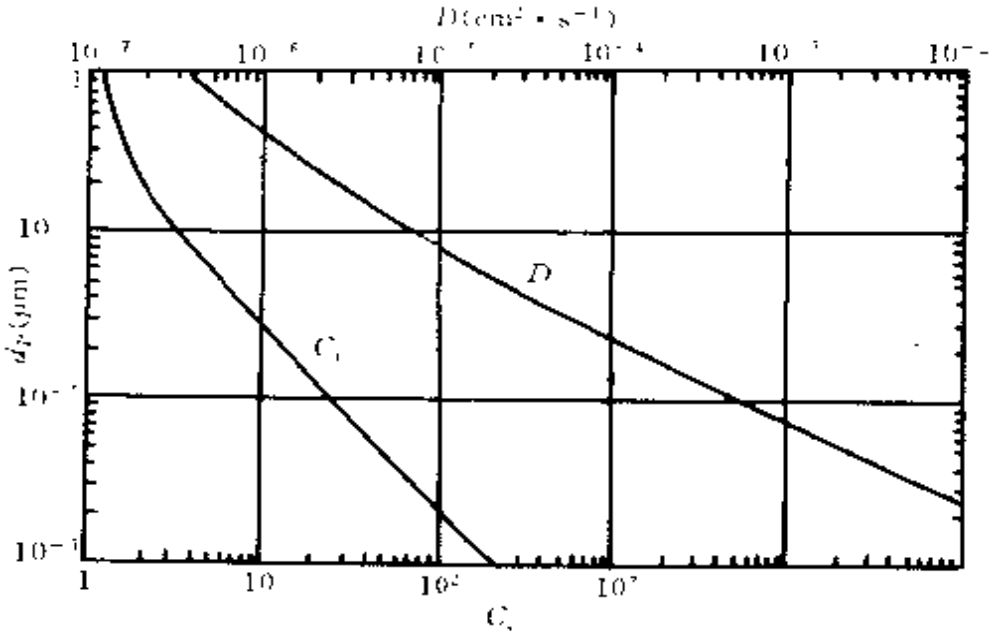


图 3.9　扩散系数和 Cunningham 订正因子随质粒尺度的变化

扩散系数还可以用质粒的迁移率 B 来表示，由方程(3.11)得

$$D = kTB \tag{3.48}$$

布朗运动与扩散之间的关系还可以描绘成：布朗运动处处存在，只有浓度梯度出现时，扩散才能引起质粒的净输送。无浓度梯度，即不产生扩散。

2. 质粒的布朗运动速度和质粒的平均自由程

气溶胶质粒与气体分子类似，遵从能量均分定律，$KE = 3/2kT$，从而对质量为 m，直径为 d_p 的球形质粒可以解出均方根速度

$$C_{rms,p} = \left(\frac{3kT}{m_p}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{18kT}{\pi\rho_p d_p^3}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.49}$$

同时质粒的平均热运动速度为

$$\overline{C}_p = \left(\frac{8kT}{\pi m_p}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{48kT}{\pi^2\rho_p d_p^3}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.50}$$

由此可以看出平均热运动速度与质粒的密度有关，而扩散系数并不决定于质粒密度。两者的差别不能凭直觉判断，但可从其推导中发现。按定义，质粒的动能与质粒质量有关，而斯托克斯阻力与质粒密度无关。同样，平均热运动速度，表示质粒的每一步平均向前运动特征，而考虑质粒的扩散时，质粒的净的运动是多次扭摆运动的统计综合，其中有些沿正方向，有些沿负方向，故空气动力学直径不适于表征质粒的扩散。正是由于净输运与质粒的密度无关，故必须采用物理直径。

气体分子的运动轨迹，在相继碰撞之间为一直线，而质粒运动与此不同，每次与一个分子相碰，对质粒来说表现不出来，只有大量分子碰撞效应的持续积累，才使质粒的运动轨迹呈现出迂回曲折的光滑曲线形状。因此质粒的平均自由程概念就不同于分子，可称为质粒的表观平均自由程，可定义为质粒中心从起始点在其运动方向完全改变（从原先方向偏转 90°）之前所行经的平均直线距离。平均来说，质粒以其平均热运动速度移行，这样平均自由程 λ_p 就是质粒的停止距离，即

$$\lambda_p = \tau\overline{C} = S \tag{3.51}$$

显然质粒改变方向的时间，可表示成其平均自由程除以平均速度

$$t_\lambda = \frac{\lambda_p}{\overline{C}} = \frac{\tau\overline{C}}{\overline{C}} = \tau \tag{3.52}$$

因此质粒运动方向的变化率等价于气体分子的碰撞率，直接与质粒的弛豫时间成反比。表 3.2 给出各种尺度质粒的平均自由程以及其它参数。其中 λ_p 在质粒尺度变化 100 倍的范围内，仅改变 4 倍。而 τ，τ_p 的变化非常大。λ_p 是少数几个不强烈地依赖质粒尺度的

气溶胶特性之一。较大质粒具有较大惯性，但刚好被其较低的平均速度所抵消。故对气溶胶质粒来说，其布朗运动的尺度，对所有大小的质粒近于相同，约为分子平均自由程的 1/5。当然质粒的平均自由程随其密度的增加而增大。

质粒的扩散系数也可用平均速度和平均自由程来表示。由(3.48)、(3.51)、(3.34)和(3.35)式可得

$$D = \frac{\pi}{8}\lambda_p \overline{C}_p \tag{3.53}$$

由于 λ_p 随质粒尺度变化不大，故 D 与 $\overline{C}_p$ 之间关系更紧密。

表 3.2　单位密度球形质粒的平均自由程

$d(\mu m)$	$\tau(s)$	$\overline{C}_p(cm \cdot s^{-1})$	$\lambda_p(\mu m)$	运动方向变化率(s^{-1})
0.00037(空气分子)		46000	0.066	7.0×10^{9}
0.01	6.8×10^{-9}	440	0.030	1.5×10^{8}
0.10	8.8×10^{-8}	14.0	0.012	1.2×10^{7}
1.00	3.6×10^{-6}	0.44	0.016	2.8×10^{5}
10.00	3.1×10^{-4}	0.014	0.044	3.2×10^{3}

3. 布朗扩散在质粒传输中的作用

布朗扩散与重力沉降相比，其重要性可以通过比较质粒在扩散和重力作用下所经历的距离来衡量。重力沉降的距离与时间成正比，而扩散距离同时间的平方根成正比。

对不同尺度的气溶胶质粒，其扩散位移与重力沉降位移的比较如表 3.3 所示。由表可知，对于直径小于 0.1μm 的质粒输送，布朗扩散最重要。当然持续时间长至 1 小时以上时，仍以重力沉降为主。

实际大气中的气溶胶质粒，其传输机制比较复杂，包括大尺度水平运动，垂直对流，湍流涡动扩散，布朗扩散以及重力沉降。一般质粒的浓度变化可以写成

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \nabla n = K\nabla^2 n + D\nabla^2 n + Bmg\frac{\partial n}{\partial z} + Q \tag{3.54}$$

其中 Q 表示气溶胶质粒的源项。K 为涡动扩散系数，在近地面中性