

$u(z_2)$ , 分别为  $z_1, z_2$ , 高度上的平均水平风速,  $n(\bar{z})$  是两高度的平均浓度。这样只要测得不同高度上的平均风速、质粒浓度和动量通量, 便可由(6.4)式计算质粒的干沉降速度。

干沉降速度还随大气稳定度(以  $Ri$  或  $z/L$  作为判别参数,  $L$  为 Monin-Obukhov 长度), 粗糙度  $z_0$  和摩擦速度  $u_*$  而变化, 这些参数可根据

$$\frac{\bar{u}}{u_*} = \frac{1}{\kappa} \ln \left( \frac{z + z_0}{z_0} \right), \quad \kappa = 0.4$$

$$u_* = (\overline{u'w'})^{1/2}$$

$$Ri = \frac{g}{T} \frac{(\frac{\partial T}{\partial z} + \Gamma_d)}{\left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2}$$

$$L = - \frac{u_*^3}{\kappa \frac{g}{T} \frac{H'}{c_p \rho}}$$

直接算出  $H'$  为湍流热通量。

具体的测量举中国科学院大气物理研究所 1989 年 9 月在成都市郊收割后的稻田的观测实例作概要介绍: 选用三分量超声风速温度仪测定动量通量和热量通量, 美制 3030 型 ( $0.003 \sim 1 \mu\text{m}$ ) 测量细粒, FSSP-100 型测量粗粒, 还使用通风防辐射铂电阻温度表和螺旋桨式三分量风速仪测量温度梯度和平均风速。测定结果如图 6.9 所示,  $v_D$  在  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  粒径范围内出现最小值, 在稳定层结下各种粒径尺度的质粒的  $v_D$  均比不稳定或中性层结的  $v_D$  小, 而且  $v_D$  随  $u_*$  增大而增大。在昆明、太原观测的结果与此总趋势基本一致, 但  $v_D$  值均比国外实验室的结果要大。在光滑表面, 实验室与外场测量具有很好的一致性, 数值很小。由此说明地表植被结构对气溶胶质粒沉降有明显影响。Neuberger (1967) 在森林区内外平行试验, 测量豚草花粉(大核)浓度和爱根核浓度, 结果表明有 80% 的大核花粉进入浓度的针叶林中而被移出, 但上风气流的爱

根核浓度仅 34% 被针叶树移出, 其中地面落叶的粘附量还不到次微米质粒移出量的一半。同国外一些实验结果比较如表 6.1 所示。即使在各种条件基本相同的情况下, 差异仍然很大。

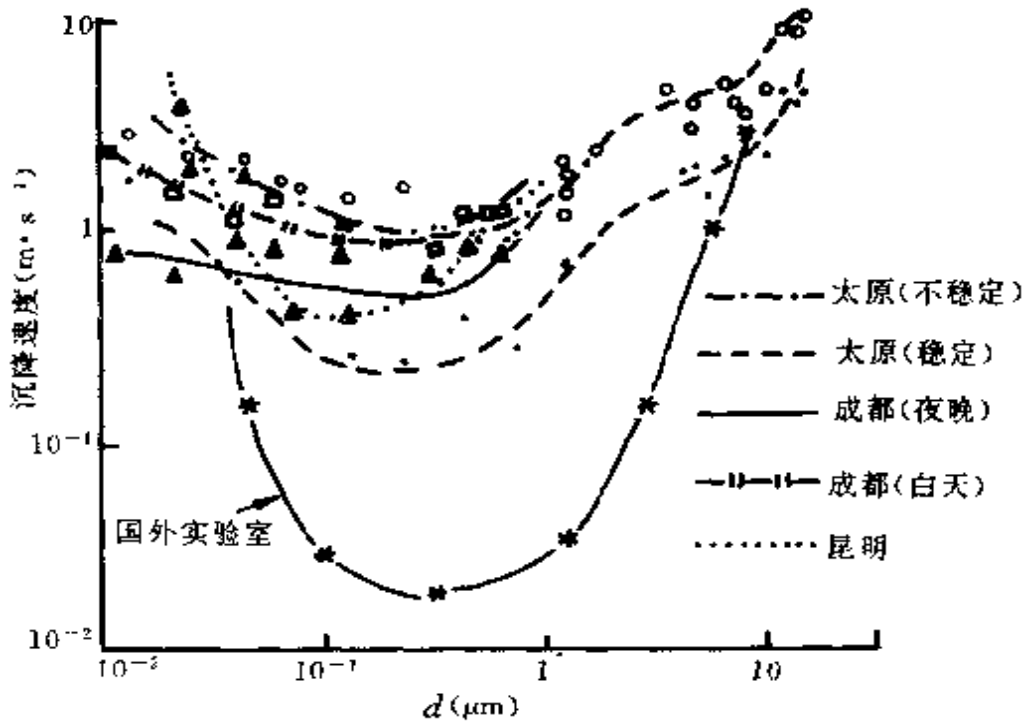


图 6.9  $v_D$  随粒径  $d_p$  的变化

表 6.1 气溶胶质粒干沉降速度的野外测定

| 作者(年份)                      | 质粒类型或尺度 ( $\mu\text{m}$ ) | 表面      | 干沉降速度 ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------------------|---------------------------|---------|---|
| Everett, et. al. (1979)     | 硫酸盐                       | 粗糙草地    | 1~2                                       |
| Sievering (1982)            | 0.15~0.2                  | 小麦/黑麦   | 0.1~1.2<br>(平均 0.5)                       |
| Garland and Cox (1982)      | 0.05~1.0                  | 草地      | <0.1                                      |
| Doran and Sroppo (1983)     | 硫酸盐                       | 草地      | <0.3~0.4                                  |
| 洪钟祥等 (1985)                 | 0.01~10                   | 农田      | 0.74~3.27                                 |
| Nicholson and Davies (1987) | 硫酸盐                       | 粗糙牧场/土地 | 0.07 (平均)                                 |
| 成都 (1989)                   | 0.01~1                    | 稻田 (已割) | 0.3~2.1                                   |

有两个问题尚需进一步实验: 一是自然表面对大质粒的反弹,

如当  $r > 15\mu\text{m}$  时,即使对具较强粘附性的草地,移出率也偏低;另一是当风速超过  $2\text{ms}^{-1}$  时,已沉积的质粒可被吹起或因植物摇动而又进入大气。

由重力、湍流、热运动、惯性力和静电力等的作用,使气溶胶质粒向地面沉降和扩散输送并被地表阻留,形成持续不断的从大气向地表作干性质量转移,它因作用时间长,地域广,就其对整个人气气溶胶质粒的清除来说,总的效果与下面要讨论的清除比较有效、集中的湿沉降基本相当。

### § 3 气溶胶质粒的湿沉降

50年代中期在欧洲开始发现降水对大气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  具有衰减作用,逐步建立大气中的痕量气体和气溶胶质粒的湿沉降概念。气溶胶质粒的湿沉降是指大气气溶胶质粒参与云滴的形成,并在云滴增长和发展为降水的过程中,被云、降水收集而随降水下落至地面,包括云内清除和云外清除两个阶段。早期用雨洗(rain-out)和冲刷(washout)来区分这两个阶段,但常易混淆。Slinn (1974)建议分别改用云内清除(in-cloud Scavenging)和云下清除(below-cloud Scavenging),冲刷也常指降水清除,故我们认为这样定名比较确切。

#### 1. 云内清除

湿沉降直接与降水相联系,全球降水和蒸发的分布与大气水分循环的特征如图 6.10 所示。降水量的峰值出现于赤道和中纬度,两半球近于相等,但蒸发量南半球高于北半球,故有水汽净通量从南半球通过赤道向北半球输送,其量约占半球水分平衡年总量的 5%。水分的柱密度主要是水汽,决定于气柱内的温度分布特征,液水和冰在气柱中占的比例很小,但全年全球水分平均循环约 40 次,故大气中水汽的平均滞留时间约 9 天,图 6.10c)中由于忽

略了水汽从净源区向净汇区的输送,其分布与实际有偏差,在 $0\sim 30^\circ$ 纬区平均为8天, $45\sim 65^\circ$ 纬区为5天,极区大于12天。

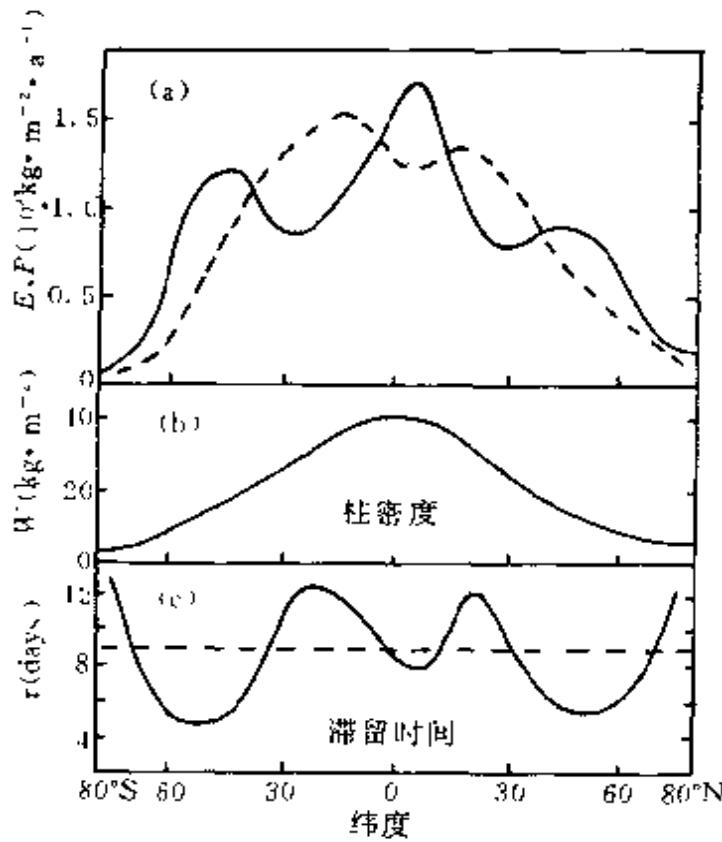


图 6.10 (a)沿纬圈平均的年平均降水率  $\bar{R}$  (实线)和蒸发率(虚线)随纬度的变化;(b)年平均可降落的水汽柱密度  $W$ ; (c)水汽的平均滞留时间,  $\tau = W/\bar{R}$ ,虚线表示全球平均值  $\bar{\tau} = 9$  天

由于云的形成必须通过云凝结核或冰核,故在云的形成中有大量气溶胶质粒嵌入云滴中,一般层状云中最大过饱和度约0.1%,积状云中约0.3~1.0%,只有那些由无机盐可溶性物质组成的半径大于 $0.03\mu\text{m}$ 的质粒或含有无机盐可溶性物质,半径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的可湿性质粒才能充作云凝结核,而且尺度愈大溶解度愈高,愈容易活化。虽然可作为云凝结核的气溶胶质粒不多,大陆气溶胶约占1%,海洋气溶胶占10~20%,但一旦核化凝结增长,即可通过布朗运动、泳移或惯性碰并过程,在云内清除大量气溶胶质粒,主要是半径大于 $0.2\mu\text{m}$ 的较大质粒和爱根核,因在气溶胶

质粒的化学组成中,约有占总质量 60~70% 为水溶性化合物,还有相当一部分可湿性成分。但对  $r \sim 0.1 \mu\text{m}$  的质粒,由于聚集过程很慢,清除效率很低。在云下的降水清除中也出现类似情况。

若以  $m_p (\mu\text{gm}^{-3})$  表示云底  $z_b$  以上的气溶胶质量浓度,即  $m_p = m_{p,0} \exp(-z_b/H)$ , 则因云内清除作用引起的溶于云滴或被云滴清除的质量浓度  $m_w$  为

$$m_w = m_p \epsilon_p = m_p (\epsilon_n + \epsilon_B + \epsilon_c) \quad (6.5)$$

其中  $\epsilon_p$  为云滴清除效率,即被云滴清除的质粒质量占总质量的比率,包括核化  $\epsilon_n$ , 布朗扩散  $\epsilon_B$ , 碰并和拦截  $\epsilon_c$  各项。对大陆性云可取  $\epsilon_p \approx 0.75$ , 海洋性云  $\epsilon_p \approx 0.95$ 。Hegg(1983)对非降水性云(含水量  $0.15 \sim 0.5 \text{gm}^{-3}$ )以硫酸盐作为示踪剂,研究云滴的清除效率,通过 12 次飞机测量发现,云内  $\text{SO}_2$  的氧化作用对形成硫酸盐的平均效率为  $0.68 \pm 0.52$ , 而 Saxena(1983)4 次云内航测得到  $0.56 \pm 0.52$ 。这些值与事先的预计相符,虽然效率不高,但应考虑到硫酸盐质粒主要位于次微米尺度。

为了与云中含水量  $L$  相联系,可定义云滴中气溶胶质粒的混合比  $S_{pw}$

$$S_{pw} = m_p \epsilon_p / L \quad (6.6)$$

必须明确,云内清除只是湿沉降的一个阶段,若为非降水性云,云消失时水份蒸发,原来的云凝结核和被云滴俘获的气溶胶质粒仍悬浮在空气中,在湿沉降移出的质粒中,平均要经历 10 次以上的凝结—蒸发循环,其间质粒尺度谱分布不断变化,而总质量浓度在降水发生前并未变化。

## 2. 云下清除

云下清除是指雨滴在降落过程中,主要通过惯性碰并过程和布朗扩散作用俘获气溶胶质粒,使之从大气中清除。

设下落雨滴的直径为  $D_w$ , 而被收集的气溶胶质粒的直径为  $d_p$ , 以  $V_{Ts}(D_w)$  和  $V_{Ts}(d_p)$  分别表示雨滴和质粒的下落末速,在

$dt$  时段内下落雨滴扫掠的空气体积为  $\frac{\pi}{4}(D_w + d_p)^2[V_{TS}(D_p) - (V_{TS}(d_p))]$ , 该体积内所包含的气溶胶质粒中的一部分, 将被雨滴所俘获, 由于实际下落雨滴附近的流场和对质粒的收集特征很复杂, 为了定量说明雨滴收集质粒的最终结果, 可以引入经验收集系数  $\epsilon(D_w, d_p)$ , 它表示直径为  $D_w$  的雨滴收集在其下落扫掠体积内直径为  $d_p$  的质粒的份数。 $\epsilon$  随雨滴尺度变化的理论和实验结果如

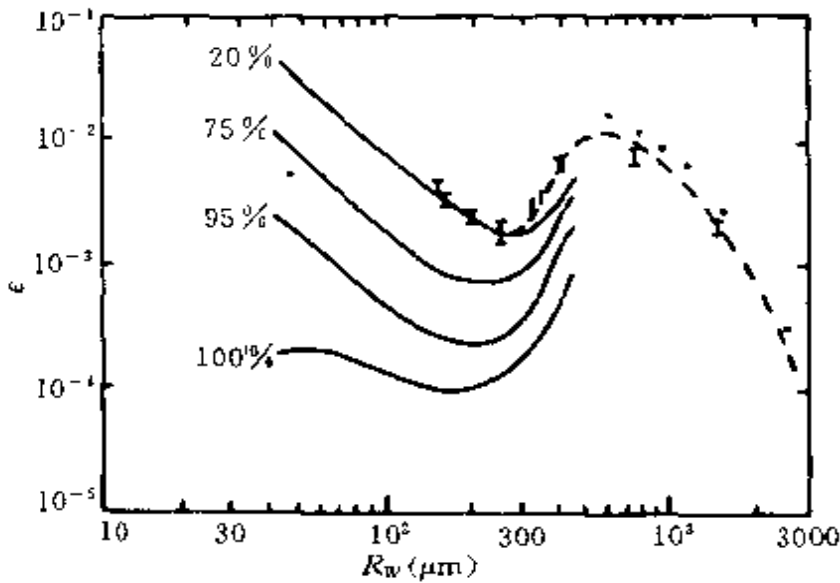


图 6.11 收集系数  $\epsilon$  随雨滴尺度  $R_w$  和环境相对湿度的变化

图 6.11 所示。质粒为单分散  $d_p = 0.5 \mu\text{m}$ , 对  $200 \sim 600 \mu\text{m}$  的大滴, 最大值出现在  $R_w = 500 \mu\text{m}$ , 主要由雨滴后部的尾涡促使质粒在尾流部分被收集, 当  $R_w > 600 \mu\text{m}$  时, 因湍流发展使尾涡破裂, 造成尾流收集效率迅速减小。图中还显示当环境相对湿度较低时, 雨滴因蒸发冷却引起热通量向蒸发面输送, 伴随出现热力泳移现象, 加强了质粒向雨滴的输送, 使收集效率随相对湿度减小而增加。

$\epsilon$  随质粒尺度变化的特征如图 6.12 所示, 可区分三种尺度范围:  $r_p < 0.05 \mu\text{m}$ , 主要通过布朗运动并入水滴;  $r_p > 1 \mu\text{m}$  则通过惯性碰撞作用与水滴融合; 位于上述的中间尺度的质粒, 表现为一个缺口, 由 Greenfield (1957) 发现。前面提到的泳移现象在  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  范围内可促使质粒向水滴位移, 对收集系数稍有增加, 引

起部分填补 Greenfield 缺口的作用。若质粒带有电荷, 可因电力作用提高相应尺度范围内的收集系数, 图中曲线(a)和(b)分别表示 Wang(1978)对荷电质粒和不荷电质粒的数值计算结果( $R_p = 300\mu\text{m}$ ,  $R_H = 75\%$ ), 曲线(c)是 Slinn(1977)得到的  $\epsilon$  的经验公式, 在惯性碰撞区与实验结果基本相符。

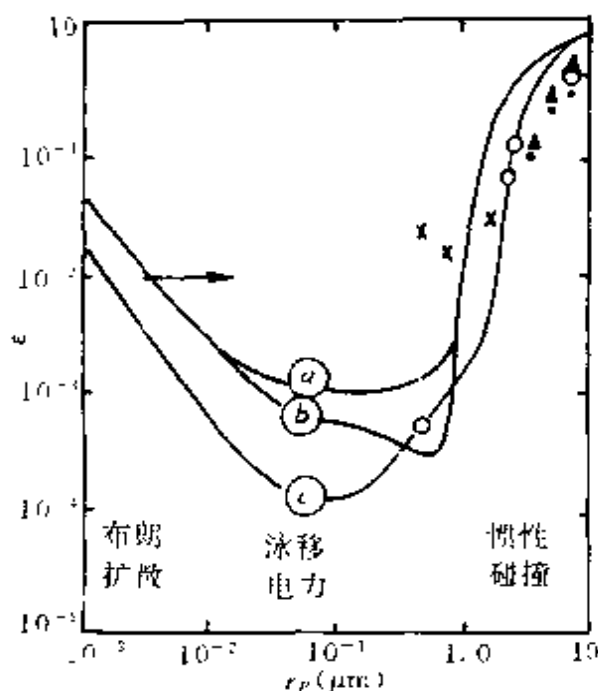


图 6.12 收集系数  $\epsilon$  随质粒尺度的变化

(a)  $r_1 = 0.3$  75%RH  $q = 2r_1^2 \text{esu}$  (b)  $q = 0$  (c)  $r_1 = 1\text{mm}$

单位时间内雨滴收集的质粒数可表示成

$$\frac{\pi}{4} (D_w + d_p)^2 [V_{TS}(D_w) - V_{TS}(d_p)] \epsilon(D_w, d_p) n(d_p) dd_p$$

对整个收集雨滴谱  $N(D_w) dD_w$  进行积分可得总的收集质粒数

$$n(d_p) dd_p \int_0^\infty \frac{\pi}{4} (D_w + d_p)^2 [V_{TS}(D_w) - V_{TS}(d_p)] \epsilon(D_w, d_p) N(D_w) dD_w$$

其中的积分实际上就是云下清除系数  $\Lambda(d_p)$ , 它表示空气中的气溶胶质粒在单位时间内被雨滴收集后移出的比率, 即

$$\Lambda(d_p) = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} (D_w + d_p)^2 [V_{TS}(D_w) - V_{TS}(d_p)] \epsilon(D_w, d_p) N(D_w) dD_w$$

$$- V_{TS}(d_p)] \epsilon(D_w, d_p) N(D_w) dD_w \quad (6.7)$$

因  $d_p \ll D_w$ , 故  $V_{TS}(D_w) \gg V_{TS}(d_p)$ , 故(6.7)式可近似写成

$$\Lambda(d_p) = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_w^2 V_{TS}(D_w) \epsilon(D_w, d_p) N(D_w) dD_w$$

若考虑多分散气溶胶, 则云下清除系数应包括对质粒谱  $n(d_p) dd_p$  的积分, 形式更为复杂

$$\bar{\Lambda} = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_w^2 V_{TS}(D_w) \epsilon(D_w, d_p) N(D_w) n(d_p) dD_w dd_p \quad (6.8)$$

雨滴谱分布  $N(D_w)$  常不易确定, 但降水强度  $P$  ( $\text{mmh}^{-1}$ ) 易于直接测定, 它与雨滴谱的关系为

$$P = \int_0^\infty \frac{\pi}{6} D_w^3 V_{TS}(D_w) N(D_w) dD_w \quad (6.9)$$

$\Lambda(d_p)$  随  $d_p$  的变化类似于  $\epsilon$  如图 6.13 所示。图中的 A 和 B 分别表示按 Zimin(1964)和 Slinn(1971)对两种最大值位于  $R_w = 0.2$  和  $R_w = 1\text{mm}$  的雨滴谱, 计算的云下清除系数随质粒大小的变化, 此时降水强度取为  $P = 10\text{mmh}^{-1}$ 。对给定质粒尺度, 当雨滴谱随时间不变时, 云下清除系数为常数, 虽然这种情况很少出现, 因降水强度通常都在变化, 但为了简化, 仍假设雨滴谱不变, 此时云下清除对雨水中的总质粒浓度的贡献为

$$S_w = 10^{-3} m_{p,0} \bar{\Lambda} H [1 - \exp(-z_b/H)] / P \quad (6.10)$$

$H$  为气溶胶垂直分布的标高,  $S_w$  的单位为 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )。整个湿沉降所产生的雨水中的气溶胶质粒总浓度混合比为

$$S_w = m_{p,0} \{ \epsilon \exp(-z_b/H) / L + 10^{-3} \bar{\Lambda} H (1 - \exp(-z_b/H)) / P \} \quad (6.11)$$

说明雨水中的质粒浓度与  $m_{p,0}$  成正比。(6.11)式中括号内两项的相对重要性如图中曲线 C ~ E, 这些曲线是根据大陆乡村气溶胶的质量密度谱分布点绘的。曲线 C 代表方程(6.11)中右端第一项, 说明云内清除包括对  $r_p \geq 0.2\mu\text{m}$  的所有质粒均很有效。曲线

D 和 E 代表方程(6.11)中右端第二项,分别对应于  $R_w = 1.0\text{mm}$  和  $0.2\text{mm}$ ,说明云下清除仅对  $2\sim 15\mu\text{m}$  的质粒比较有效,即主要针对大气中的矿物气溶胶质粒。积聚模态质粒从大气中移出几乎唯一地通过云内清除机制。对雨滴谱中最大值位于  $R_w = 1\text{mm}$  的分布来说,(6.11)式右端括号中两项的积分值分别为 0.15 和 0.23,说明两种清除机制对雨水中的质粒浓度的贡献是相当的,而当  $R_w = 0.2\text{mm}$  时,括号

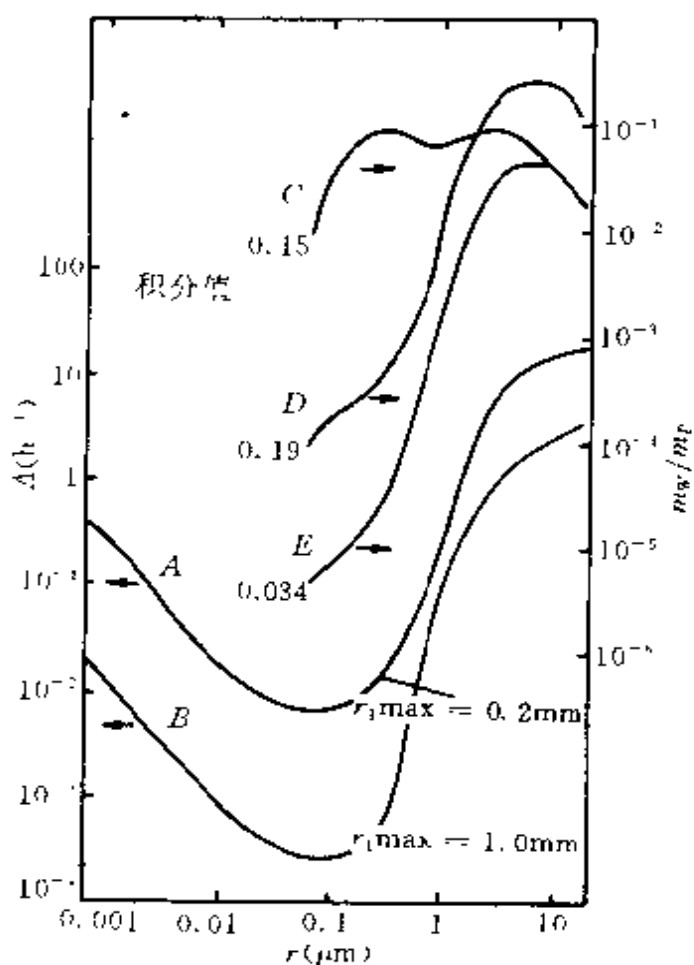


图 6.13 云下清除系数随质粒尺度的变化

内的第二项的积分值仅为 0.034,说明此时云下清除的作用比云内清除小得多。

对形状各异的冰晶和雪晶,因尺度分布和下落速度变化甚大,此时可近似地按 Stokes 等价半径  $d_{se}$  处理,考虑成同降水强度  $p$  相关,如

$$A = \text{常数} \cdot p \epsilon(D_w, d_{se}) / d_m \quad (6.12)$$

常数的量级为 1,  $d_m$  表示水凝物特征截面的长度尺度。Slinn (1981)得到对霰  $d_m = 0.14\text{mm}$ ,平板和枝星状晶为  $0.027\text{mm}$ ,粒雪或空间辐枝状晶  $0.01\text{mm}$ ,平面辐枝状晶  $3.8 \times 10^{-3}\text{mm}$ ,针状晶  $0.019\text{mm}$ 。

若不掌握云内和云下清除过程的基本参数,常可采用半径验

的物质平衡方法来处理气载质粒的清除问题。例如把湿沉降过程看成是质粒反复同云体和下落降水相融合的过程,促使空气中的质粒按指数衰减,可表示成

$$C_t = C_0 \exp(-\Lambda t) \quad (6.13)$$

$\Lambda$  为清除系数( $T^{-1}$ ),  $C_0$ 、 $C_t$  分别为  $t = 0$  和  $t = t$  时质粒的质量浓度。由降水造成的到达地面的气溶胶质粒通量为

$$J_w = \int_0^{z_w} \Lambda \cdot C \cdot dz \quad (6.14)$$

式中  $z_w$  为云顶高度。一般应考虑  $\Lambda$  随地区云系特征而变化,这种处理只适用于瞬时的空间平均浓度场,而且不能应用于多分散气溶胶。

还可以采用定义某参考高度测定的降水中的气溶胶质量浓度  $m_z$  同大气中的气溶胶质量浓度  $C_z$  之比,如

$$\xi = \frac{m_z}{C_z} \quad (6.15)$$

此时因降水造成的气溶胶质粒指向参考高度的通量为

$$J_w = m_z p \quad (6.16)$$

若已知  $C_z$  (直接测定或从烟流模式计算)则

$$J_w = C_z \xi p \quad (6.17)$$

相似地还可定义湿沉降速度

$$V_w = J_w / C_0$$

$C_0$  为气溶胶的地面浓度。Hosker(1980)从清除过程的微物理分析得到下列近似关系

$$\Lambda \approx \xi p / z_w$$

因而清除比也可应用于湿烟流的指数衰减模式计算,即

$$C_t = C_0 \exp\left(-\frac{\xi p}{z_w} t\right) \quad (6.18)$$

有趋势表明  $\xi$  值随降水强度减小而减小,随质粒尺度增大而增加。

## § 4 气溶胶质粒在大气中的 滞留时间和全球平衡

对流层作为大气气溶胶质粒和痕量气体的贮存器,存在着源和汇以及通过其中的通量,它们在贮存器中的滞留时间,其中最重要的特征是主要源汇之间的平衡和稳定状态贮存器模式。本节着重讨论气溶胶质粒的滞留时间和全球平衡。

### 1. 滞留时间的概念和定义

一般定义 若  $G$  表示贮存器中的物质总量,则可建立如下的物质平衡方程

$$\frac{dG}{dt} = P + I - R - O \quad (6.19)$$

其中  $P$  表示总质量产生率,  $I$  为总质量流入率,  $R$  为总质量消失率,  $O$  为总质量流出率。对贮存器中的物质其特征时间  $\tau_r$  定义成

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{G} \frac{dG}{dt} = \frac{P + I}{G} - \frac{R + O}{G} \quad (6.20)$$

同时可定义各个特征时间,即  $\tau_P = G/P$ ,  $\tau_I = G/I$ ,  $\tau_R = G/R$ ,  $\tau_O = G/O$ ,故总增长率为

$$\tau_g^{-1} = \tau_P^{-1} + \tau_I^{-1}$$

总衰减率为

$$\tau_d^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_O^{-1}$$

净增长率为

$$\tau_r^{-1} = \tau_g^{-1} - \tau_d^{-1}$$

在稳定状态下  $\frac{dG}{dt} = 0$ , 则  $P + I = R + O$ ,  $\tau_g = \tau_d$ ,  $\tau_r \rightarrow \infty$  贮存器中的物质的平均滞留时间为

$$\frac{G}{P + I} = \frac{G}{R + O} = \tau \quad (6.21)$$

作为物质在贮存器中的滞留时间  $\tau$ , 它既可以通过物质的输送消

失于边界层中,也可以通过化学反应转化成其它化合物,故此含意更具有概括性。 $\tau$  也称为物质在贮存器中的生命期,此时意指仅通过化学变化而消失,不包括输送消失机制,可应用于对流层中的痕量气体成分。

考虑方程(6.19)中的源、汇或通量项任一产生迅速变化,此时总质量  $G$  将逐步调节至新的平衡, $G$  的变化由方程(6.19)求解,为了简化讨论,可假设流失项与总质量浓度成线性相关,即  $R = k_R G, O = k_O M$ , 则

$$G_t = G_0 \exp[-(k_R + k_O)t] + \frac{P + I}{k_R + k_O} [1 - \exp(k_R + k_O)t] \quad (6.22)$$

上式右端第一项表示起始总质量因衰减过程而随时间变化,第二项描述因新的物质输入而引起  $G$  的变化,经过充分长时间,式中指数项衰减至很小的值,即可达到新的稳定状态。这种调整过程的时间常数就等于该物质在贮存器中的滞留时间。

不同的移出途径叠加在一起,可以给出总的滞留时间。现举两种移出途径为例

$$1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 \quad \tau = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}$$

若  $\tau_1 \gg \tau_2$ , 则  $\tau \approx \tau_2$ 。故总的滞留时间由最短的特征时间或最快移出率的过程决定。

还可以讨论贮存器中不同方向的混合时间,如  $x, y, z$  不同方向,可定义  $\tau_{G,x}, \tau_{G,y}, \tau_{G,z}$ , 对一个充分混合的贮存器来说,必须满足

$$\tau_{G,i} \ll (\tau_P, \tau_R) \quad \tau_{G,i} \ll (\tau_I, \tau_O)$$

同时对充分混合的稳定状态贮存器应满足

$$1/\tau_{G,i} \gg 1/\tau_g = 1/\tau_d = 1/\tau \gg 1/\tau_r$$

若至少有一个途径的混合特征时间并不比滞留时间  $\tau$  小,则此贮存器应被列为不良混合体。显然一个贮存器对其中有些物质属于

充分混合体,对另一些物质却为不良混合体,而且混合时间在不同方向上也是不同的,如对整个大气

$$\tau_{G,z} \simeq 1 \text{ 周}, \quad \tau_{G,x}, \tau_{G,y} \simeq 1 \text{ 年}$$

气溶胶质粒的滞留时间概念比痕量气体具有相当的不确定性,主要原因在于气溶胶质粒的尺度和组分不断改变,尤其是细粒一端因聚合作用迅速变化,缺乏前后一致性。故上述滞留时间的概念不能应用于单个气溶胶质粒,只能应用于悬浮于空气中的质粒总体,或者应用于特定的一种质粒的整体,如海盐或硅粒。

## 2. 干湿沉降的特征时间

下面以对流层大气气溶胶质粒总量和其中的海盐总量为例,讨论它们的滞留时间。

按表 2.5 全球气溶胶质粒源强  $P_A, 1.0 \sim 8.7 \times 10^{12} \text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ; 海盐产生总量  $P_{ss}, 0.2 \sim 2.0 \times 10^{12} \text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ , 而根据 § 1 所述, 对流层质粒总负荷和海盐核负荷分别为  $G_A = 1.52 \times 10^{10} \text{kg}$ ,  $G_{ss} = 5.4 \times 10^9 \text{kg}$  相应的滞留时间分别为

$$\tau_A = G_A/P_A = 0.6 \sim 5.5 \text{ 天}$$

$$\tau_{ss} = G_{ss}/P_{ss} = 1 \sim 10 \text{ 天}$$

用其它决定的方法所得的值也与此类似。由此说明气溶胶质粒的滞留时间就是几天的量级。而且对流层质粒总量的滞留时间与海盐核的滞留时间差别不大,但两者质量、尺度分布不同,海盐核主要位于巨质粒范围,主要原因是海盐核参与云滴核化过程,对  $r \sim 5 \mu\text{m}$  左右的盐核,主要集中于 5km 以下的对流层中下层,它们的滞留时间比较短,约 1~3 天。对较小的质粒,滞留时间就长多了。例如若限于考虑  $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$  的尺度范围,此时干沉降速度与质粒大小无关。对大陆气溶胶,此尺度范围内的气溶胶约占总质量负荷的一半,故

$$\tau_{0.05-1.0} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{N_{AC}}{P_{0.05-1.0}} \right) = \frac{1}{2} \left[ \frac{N_{AC}}{(n_{1,0}/2)v_D} \right] = 86 \text{ 天}$$

上式中取  $N_{AC} = 5.17 \times 10^{-5} \text{kgm}^{-2}$ ,  $n_{1,0} = 45 \mu\text{gm}^{-3}$ ,  $v_D = 1.5 \times 10^{-4} \text{ms}^{-1}$ 。此值可能偏大,为以镭作为示踪剂所得结果的 20 倍,但仍可说明干沉降不是  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  尺度范围质粒的主要消失机制。

对云内清除也可讨论其滞留时间,此时云内清除的质量通量

$$R = 10^{-3} S_w \cdot \rho = 10^{-3} m_p \varepsilon_p / L$$

$P$  为年降水量,对中纬度取平均值  $800 \text{mma}^{-1}$ ,  $L$  为云中含水量,对降水性云取  $2 \text{gm}^{-3}$ 。对气溶胶质粒的垂直分布,采用大陆对流层低层模式(6.1)式,按指数递减的气溶胶质粒垂直分布的标高  $H \approx 1 \text{km}$ ,云凝结高度也位于  $1 \text{km}$  附近,从而得

$$\begin{aligned} \tau_{\text{云内}} = N_{AC}/R &= \frac{n_{1,0}H_1 + n_{2,0}H_2[1 - \exp(-z_T/H_2)]}{P\varepsilon_p n_{1,0} \exp(-z_b/H)/L} \\ &= \frac{5.17 \times 10^{-5} \cdot 2}{800 \cdot 0.75 \cdot 1.7 \times 10^{-5}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{年} \approx 3.7 \text{天} \end{aligned}$$

此值与前述气溶胶质粒整体的滞留时间一致,说明云内清除与云下清除是对流层中质粒移出的主要过程。

联合各种移出过程,滞留时间随气溶胶质粒尺度的变化如图 6.14 所示。图中注明了在不同质粒尺度范围内活跃的移出过程,曲线①和②代表背景气溶胶,其湿沉降的滞留时间分别为 12 天和 3 天。曲线③代表大陆气溶胶,湿沉降的滞留时间为 6 天,虚线为当  $r > 10 \mu\text{m}$  时,由简化模式  $\tau_p = K_z/V_{TS}^{\frac{1}{2}}(r)$  计算得到,考虑到在行星边界层中,一般  $K_z < 20 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,故它可作为滞留时间的上限。

对气溶胶质粒的主要移出过程概述如下:

①爱根核模态主要通过与其它质粒凝聚移出,其滞留时间由浓度值降至  $1/e$  的时间确定。由于凝聚作用为一体积过程,其时间常数相当于质粒的生命期,而且凝聚率决定于爱根核的迁移率和整个气溶胶群的数密度。图示爱根核的生命期主要随质粒的半径平方的增长而增大。由于背景气溶胶数密度低于大陆气溶胶约 2 个量级,故背景爱根核的生命期相应也增大。

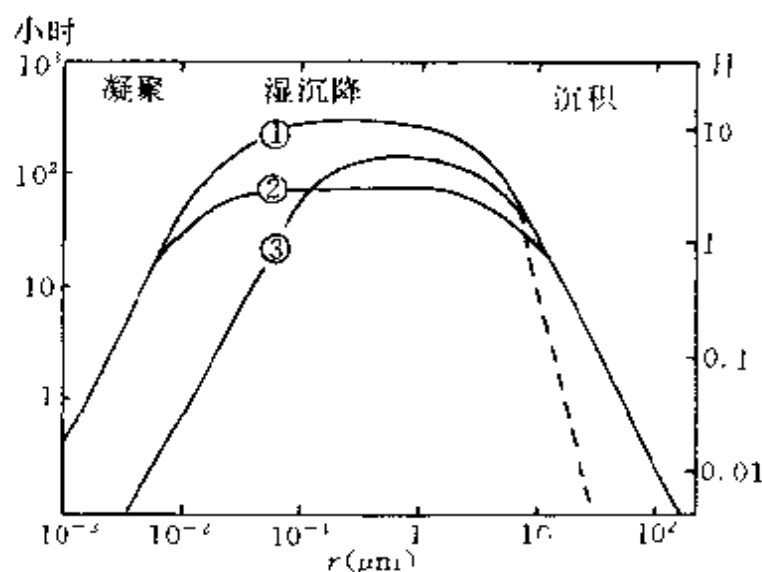


图 6.14 气溶胶质粒滞留时间随质粒尺度的变化

② $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  范围的移出过程主要是湿沉降。作为云核,首先是大质粒活化,随着质粒减小,其核化作用也衰减,下限为 $0.1 \mu\text{m}$ 。但还决定于总的核数浓度,如大陆背景,其截止尺度约 $0.2 \mu\text{m}$ ,而海洋背景可降至低于 $0.1 \mu\text{m}$ 。它复盖了巨核和大核的大部分,占据气溶胶质粒中的大部分质量,代表气溶胶质粒滞留时间的上限。

③ $r > 10 \mu\text{m}$  主要是重力沉降作用。图中的实线部分表示从高度 $1.5 \text{km}$  向下的沉降时间,该高度代表质粒数浓度随高度按指数衰减的标高,但实际上气溶胶质粒的标高,按尺度分档有一定变化,对 $r > 10 \mu\text{m}$  的质粒,其滞留时间要比实线小很多,其重力沉降平衡以虚线表示。

### 3. 大气气溶胶的全球分布和平衡

Pruppacher 和 Klett(1978)对各层次的大气气溶胶质粒的滞

留时间综合列如表 6.2。表中所依据的资料均为 1970 年以后采用放射性同位素示踪测定的结果,与 1970 年以前的资料(SCEP, 1970)相比,滞留时间均有不同的缩短。从表列值可以看出,气溶胶质粒的滞留时间明显地随位于大气中的高度增加而增长,同时还决定于天气气候条件,并带有明显的地域性。美国阿拉斯加的 Barrow 表现出具有异常高的硫酸盐和矾的浓度,这两种物质均为污染物,只能通过远距离平流输送积累,只有在北极冬季当其滞留时间特别长时才能维持如此高的浓度。模式计算表明高纬地区的滞留时间要比中纬度大一个量级,其原因主要有两个:极地的降水量少;气团稳定度高。北极的年平均降水量比中纬度低一个量级,而且相对光滑的雪被其移出率也比中纬度的植被低些。

表 6.2 大气中各层次气溶胶质粒的滞留时间

| 对 流 层   |       |       |         | 平 流 层 |       | 中间层    |
|---------|-------|-------|---------|-------|-------|--------|
| <1.5km  | 低层    | 中、上层  | 对流层顶    | 下层    | 上层    | 下层     |
| 0.5~2 天 | 2~7 天 | 1~2 周 | 3 周~1 月 | 1~2 月 | 1~2 年 | 4~20 年 |

气溶胶质粒滞留时间的概念可应用于质粒的分布和输送的研究。正是由于对流层中痕量物质的滞留时间比湍流混合输送的特征时间来得短,才能在对流层中建立起比较明显的混合比梯度。在对流层中最长的混合时间伴随着两个半球之间的空气交换特征时间约 1 年。虽然两半球各自的痕量物质源、汇分布很不均匀,但两半球内各自的痕量气体分布却比较均匀,这就说明两半球各自的滞留时间远小于 1 年;另一方面半球内又存在着混合比的纬向梯度,说明不同纬区间的滞留时间又小于 1 年。为了计算气溶胶痕量气体和质粒的全球循环,必须把全球处理成南北两个半球为不同的贮存器并把赤道辐合区作为共同的边界。两半球间的交换主要局限于热带辐合区。对有些痕量气体来说,可分别把它们视作完全混合贮存器。同时把对流层和平流层分开,原因很简单,两个半球对流层间的混合比起半球内部的混合要弱,对流层中的混合特征时间比对流层与平流层间的交换要短得多。就对流层中气溶胶整

体的滞留时间而言,足以允许质粒在纬向平均气流作用下向全球范围输送。但经向运输的平均距离必然很小。类似地我们可以得出在对流层中滞留时间与混合比的空间变率成反相关的结论。

沉降于陆地的气溶胶质粒,在风力作用下可出现再悬浮现象,部分质粒将产生长距离输送,例如撒哈拉沙尘可越过大西洋。但沉积于海洋的矿尘则不同,它形成了深海沉积物。据估计有一半以上的非碳海洋沉积物,就是陆地上的粘土矿物。由此说明气溶胶质粒的纬向输送特征。

# 第七章 大气气溶胶取样、测量和分析技术概述

大气气溶胶的基本性质,决定于气溶胶质粒的尺度、形状、组份、数浓度和质量浓度,只有通过观测和实验,才能取得具有代表性的可靠资料。为此应对探测仪器的基本原理、测量精确度以及使用条件有深入的了解,便于在资料的分析研究中能正确应用。本章概要介绍气溶胶的取样,尺度谱和质量浓度的测量方法的基本原理和技术以及组成元素的分析和基本性能的测定。

## § 1 环境空气取样收集

大气气溶胶颗粒物质的浓度很低,而化学组成比较复杂,其物理化学特性随时间和空间变化很大。为了对它们进行精确测量和分析,一般应包括空气样本采集,颗粒物与空气分离,物理化学参数的测量分析等主要步骤。为了确保空气样本具有代表性,样本流速、采样头、管嘴特征以及环境空气温度、湿度条件的控制显得十分重要。

### 1. 采集具有代表性的气溶胶样本

为使气溶胶的探测资料能代表一定地区的基本特征,样本采集应选择在具有代表性的地形和下垫面特征的测点。测点四周视野开阔,无高大建筑物阻挡,风场比较均匀,避开局地气溶胶源和繁忙交通地段。离烟囱的距离至少为其高度的 10 倍以上。取样高度一般为地面以上 3~17m,最好在 5~10m 范围内,在屋顶上采集时,高度至少要高于屋面 1.5m。

在质量浓度测定的采样过程中,必须考虑取样环境的温度和

湿度对样本的吸湿和潮解称重误差。如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的离解常数对温度和湿度非常敏感,可产生几个量级的变化。若探测仪器的温、湿环境与大气环境不一致,将造成资料的明显偏差。一般应同时测量环境温度、湿度参数,使采样器内的样本与环境温、湿条件相平衡,并适当进行重复测量。

当气溶胶质粒包含挥发性强的或易受氧化的有机物质时,采样时间不宜太长,以满足称重和分析的基本要求即可。一旦采样收集完成,应立即进行称重和分析或密封保存,并尽可能及时称重和分析,否则易造成误差。

## 2. 空气采样流量控制

大气气溶胶采样可通过风的携带或采样器的抽吸作用使气溶胶样本进入收集器或测量仪器。由于大气中气溶胶浓度较低,要求有较大的流量,一般采用旋转真空泵作为采样器或测量仪器的抽吸装置。它能提供高真空和较大体积流量( $1\sim 100\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ),而且震动小,便于携带。

当采样头管嘴迎风水平放置时,抽吸管嘴附近的气流将出现三种不同的情况,如图 7.1 所示。图中(c)流线平直,取样速度  $U_s$  等于气流速度  $U_0$ ,这样的采样方式称为等动力学采样,属比较理想的取样,当管壁很薄时,采样头引起的干扰很小;图中(a)流速低于取样速度,为次动力学采样,采样头端面附近的流线发散,因大颗粒扩散进入采样头,而小颗粒仍随气流运动而偏离,使样本中含有过多的大颗粒;图中(b)流速高于取样速度,为超动力学采样,流线向内汇聚,大颗粒因惯性向外甩出,使样本中包含的大颗粒较少。后两者均造成采样偏差。

抽吸采样效率  $A = N_s/N_0$ ,表示进入仪器取样截面气流中的质粒浓度  $N_s$  与环境大气中的质粒浓度  $N_0$  之比,对等动力学采样,  $U_s = U_0$ ,对所有质粒尺度,近似有  $A \approx 1$ ,一般  $U_s$  不等于  $U_0$ ,则  $A \neq 1$ ,可表示成

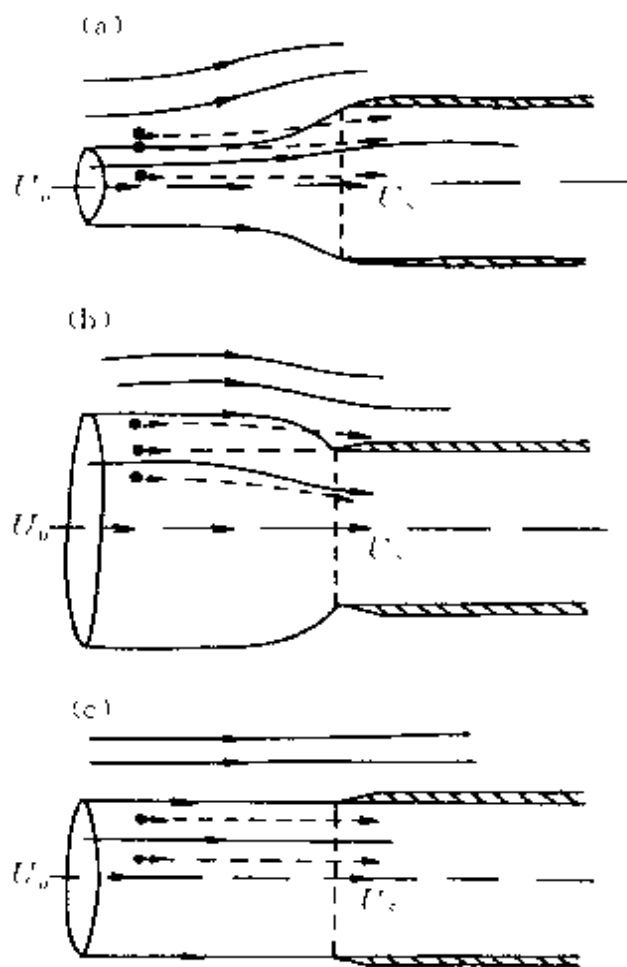


图 7.1 等动力学采样( $U_0 = U_s$ )与非动力学采样( $U_0 \neq U_s$ )示意图

$$A = f(U_0/U_s, d_{ac}, \theta) \quad (7.1)$$

$d_{ac}$  为质粒的空气动力学直径,  $\theta$  表示环境空气风向与采样管嘴的取样截面法向之间的夹角, 称为偏流角。图 7.2 表示当  $\theta = 0$  时, 抽吸采样效率  $A$  随  $U_0/U_s$  和  $d_{ac}$  的变化。对相同  $U_0/U_s$  的值, 质粒愈大, 采样误差愈大。当  $U_0 > U_s$  时,  $N_s > N_0$ , 即样本中的质粒数浓度大于环境空气中的浓度; 当  $U_0 < U_s$  时,  $N_s < N_0$ , 即样本中的质粒数浓度小于环境大气中的浓度。由此可见当  $U_s \neq U_0$  时, 将产生采样误差, 而且偏离等动力学采样愈甚, 采样误差愈大。即使对比较简单的圆柱薄壁采样头, 当偏离于等动力学采样时, 它所产生的采样误差的定量讨论, 从最初提出至今 50 多年来尚未完全解决。一般在气溶胶采样中尽量调节抽吸采样速度, 使之趋于采样头设

计的等动力学采样速度。当与等动力学采样有偏差时,应同时测定环境风速,按最新的理论和实验结果进行相应的采样误差订正。

实验发现  $U_0 > 0$  时,只要  $Stk \ll 1, A \approx 1$ . 说明对很小的质粒取样,不必严格满足等动力学取样条件。

采样截面的速度可使用流量计来换算。常用直读式转子流量计,它是以流动中转子上下方所受的压力差与转子的重量相平衡的原理为依据的,如图 7.3 所示。当转动浮子向上移动时,由于流管成锥形,转动浮子和管壁之间的流动面积增加,当压力差相同时,流动面积增加相应于较大的流量,即转动浮子的高度就是流量的计量。恰当地设计转动浮子和锥形管,可使流量表示成转动浮子高度的线性函数。一般流体密度的微小变化,不会改变流量计的定标。读数应取浮子的最宽位置。

流量计不能直接与真空泵的压力部分连接,因真空泵翼片磨损可污染流量计,导致测量误差。当气溶胶采样和观测仪器中含有像滤器一类的气路阻力元件时,若这类阻力元件所产生的压差事先不知道,则流量计应设置在样本空气入口和阻力元件之间。若采样流程不允许这样配置,则应对位于阻力元件之后的流量计的读数进行压差订正:

$$Q_0 = C_p Q_r \quad C_p = \sqrt{\frac{p_0 - \Delta p}{p_0}} \quad (7.2)$$

式中  $Q_0$  为标定条件下的流量,  $Q_r$  为测量条件下的流量示度,  $p_0$  为流量计设计压强,一般为一个大气压,  $\Delta p$  为阻力元件两端的压力差。

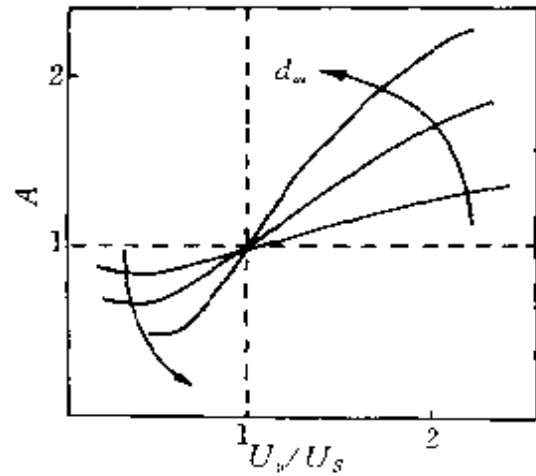


图 7.2 迎风抽吸采样效率随  $U_0/U_s$  和  $d_w$  的变化特征

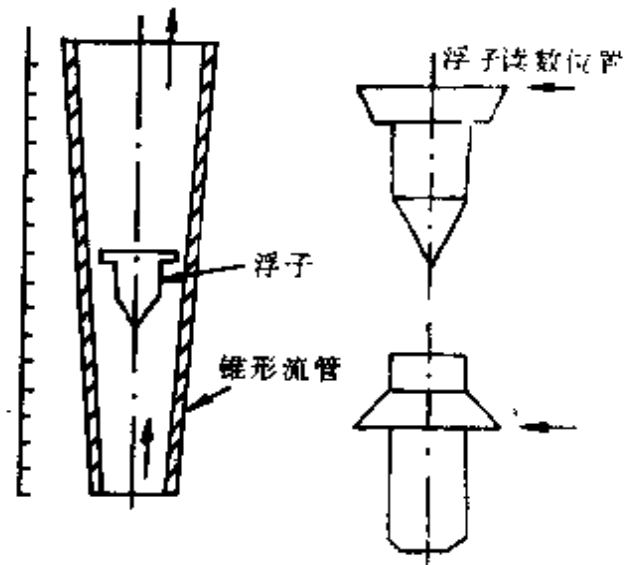


图 7.3 转子流量计截面及转动浮子读数位置

样本空气进入采样器后,还可因重力、湍流扩散和碰撞作用,沉积于管壁而引起质粒流失,如图 7.4 所示。有时误差可达采样抽吸本身的量级,而且很难从理论上考虑并进行适当的订正。为此必须尽量缩短管路,避免弯头。

### 3. 空气分离和气溶胶质粒收集

空气分离和气溶胶收集技术常基于过滤、重力和离心沉积、惯性碰撞和撞击、扩散、拦截以及静电或热沉降。选择哪种方法取决于有关质粒组成和大小、采样目的以及适用的采样流量,可概括如表 7.1。下面概要介绍常用的主要收集器。

#### (1) 过滤收集器

从大气中分离和收集气溶胶质粒的简单、高效和经济的方法是过滤,此法应用最广泛。常把能让大气气体成分通过并把其中的颗粒分离和收集的器件通称为滤器。可分为两类:一类是纤维滤器;另一类是多孔膜滤器。

纤维滤器由纤维物质制成,易制造,价廉,但孔径和叠层不很均匀,也称为厚滤器。收集的质粒尺度范围较宽,通过它产生的压

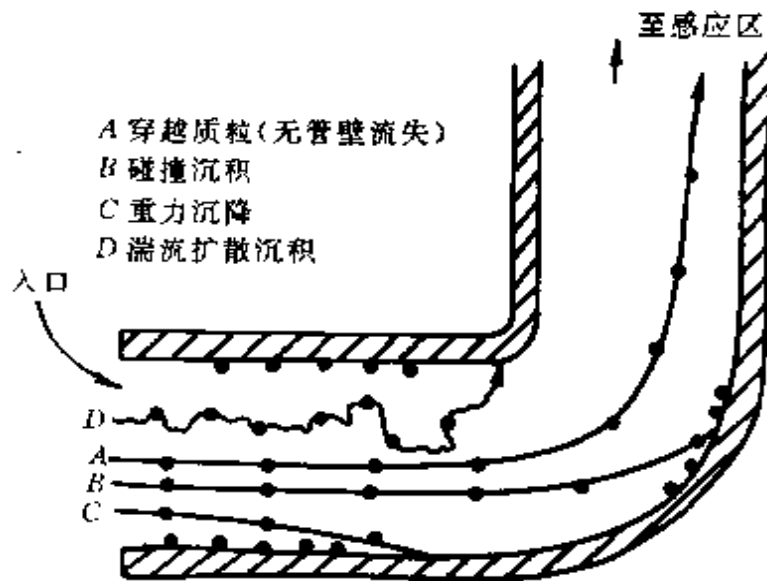


图 7.4 样本空气入口与感应面之间产生质粒沉积的可能机制

力降较低,常用于大容量采样器。缺点是不便于对收集的质粒进行显微分析。

表 7.1 常用的收集环境大气气溶胶质粒的方法

| 方法        | 适用的直径范围( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|--------------------------|
| 滤膜        | $>0.003$                 |
| 沉积收集器,重力  | $\geq 10$                |
| 离心力       | $0.1\sim 10$             |
| 碰撞收集器,大气压 | $\geq 0.5$               |
| 低压        | $\geq 0.05$              |
| 沉降收集器,静电  | $0.05\sim 5$             |
| 热力        | $0.005\sim 5$            |

用于研究气溶胶无机化学组份可采用聚苯乙烯纤维或植物纤维滤器,但在称重时应注意这类滤器均具有较高的吸湿性。植物纤维滤器可通过调节采样抽吸速度来改善收集效率,而且样本可用于中子活化分析。

用于研究气溶胶的有机化学组份,可采用玻璃纤维滤器,它对  $0.3\mu\text{m}$  质粒的收集效率高于 99.9%,但它在采样中会吸收像亚硫

酸这样的酸性气体,并与内含的碱金属形成硫酸盐,造成质粒浓度和质量的观测误差。而石英纤维无此弊病,有取代玻璃纤维滤器的趋势。

多孔膜滤器为具有小的弯曲孔的烧结玻璃纤维、有机薄膜和银薄膜滤片。有两种应用最为广泛,即微孔滤膜和核子孔滤膜,以生产厂命名。其中核子孔滤膜为  $10\mu\text{m}$  厚的聚酯塑料基膜与铀片接触,基膜受慢中子轰击形成微孔,再经过化学刻蚀扩大,可制成不同孔径规格的滤膜。孔形呈圆柱状,孔径大小一致,最小约  $0.1\mu\text{m}$ ,最大达几十微米,分布比较均匀,微孔滤膜具有比前述更为复杂的呈互相连接的扭曲状微孔,由聚四氟乙烯、聚酯、石英、银和醋酸纤维素等不同材料组成。

多孔膜滤器基片薄,质量小,孔径相同,膜面上孔的分布较均匀,吸湿性很低,可用于精密采样分析。因生产工艺复杂,价格昂贵,常制成较小的膜片(直径  $5\text{mm}$  左右),用于流量较小的采样。因多孔膜滤器表面光滑,收集到的大多数质粒,保留在滤膜表面,特别有利于用作样本的光学显微、电子显微、X 射线荧光分析。采样滤器的性质列如表 7.2。

表 7.2 采样滤器的特性

| 材料   | 重量(mg)  | 厚度(mm)      | 充填密度(%) | 吸活性(%)   |
|------|---------|-------------|---------|----------|
| 纤维素  | 172~216 | 0.24~0.29   | 23~30   | 8.4~11.1 |
| 石棉纤维 | 164~250 | 0.42~0.50   | 17~17   | 3.0~8.3  |
| 玻璃纤维 | 135~299 | 0.36~9.97   | 6~8     | 0.1~0.4  |
| 多孔滤膜 | 60~103  | 0.053~0.091 | 18~40   | 1.3~1.8  |

滤器收集质粒的机制,不同于微观筛,虽然质粒大于孔径的肯定被完全收集,同时由于滤器具有一定厚度,微孔对更小的质粒来说,类似于“管道”,质粒还可通过与“管壁”碰撞或布朗扩散吸附于“管壁”。滤器的收集效率决定于通过滤器的压力降,若长时间收集,因质粒沉积覆盖微孔,将引起压力降增大,流量减少,故采样时间应随采样点气溶胶浓度进行调整,采样后期应注意流量变化,要求取样体积满足测量精确度要求。

## (2) 撞击收集器

当携带质粒的气流突然转弯时,由于惯性,质粒将因撞击在不透气的收集片上而被附着,空气则绕过收集片。为防止质粒撞击弹离和被气流带走,收集片表面涂有粘性材料。

撞击收集效率  $E$ , 决定于质粒的空气动力学直径  $d_{ac}$ 、质粒密度  $\rho_p$ 、气流速度  $V$ 、空气粘滞系数  $\eta$  以及采样器管嘴直径  $D_s$ , 可写成

$$E = \frac{d_{ac}^2 V \rho_p}{18 \eta D_s} \quad (7.3)$$

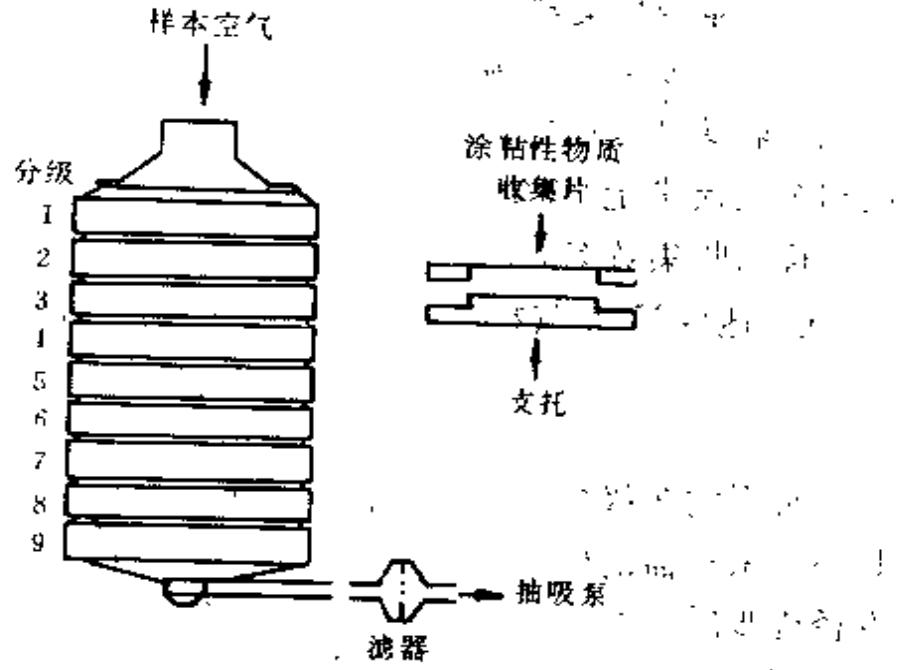
常用的多级撞击收集器按质粒尺度分级收集。图 7.5 为 Andersen 采样器的构造示意。上端为样本空气入口,依次通过一系列直径逐步减小的圆孔网,正对圆孔网为收集片,收集片离孔的距离等于圆孔半径。质粒在随样气行进中,大质粒因其惯性大,首先撞击第一级收集片并被粘住,其它质粒随绕行气流进入第二级,因第二级孔径较小,气流加速,使另一批较大质粒因惯性撞击第二级收集片而被粘住,以此类推,直到最小一批质粒被抽吸泵前的滤膜所收集。收集片为粘在硬塑环上纯度较高的超薄有机膜,背面复以硬塑支托,以增加其机械强度。

20-70p 型 Andersen 采样器共分 9 级,入口处维持恒定流量  $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,各级收集的质粒的空气动力学直径如表 7.3 所示。由于收集片具有一定几何尺度,而且气溶胶质粒除随气流运动外,还附加布朗扩散速度,再加上位于圆孔中心的质粒,撞击在收集片上的可能性很大,故每级总是收集一相当范围的质粒。分级收集的质粒的分布表现为一统计概念。

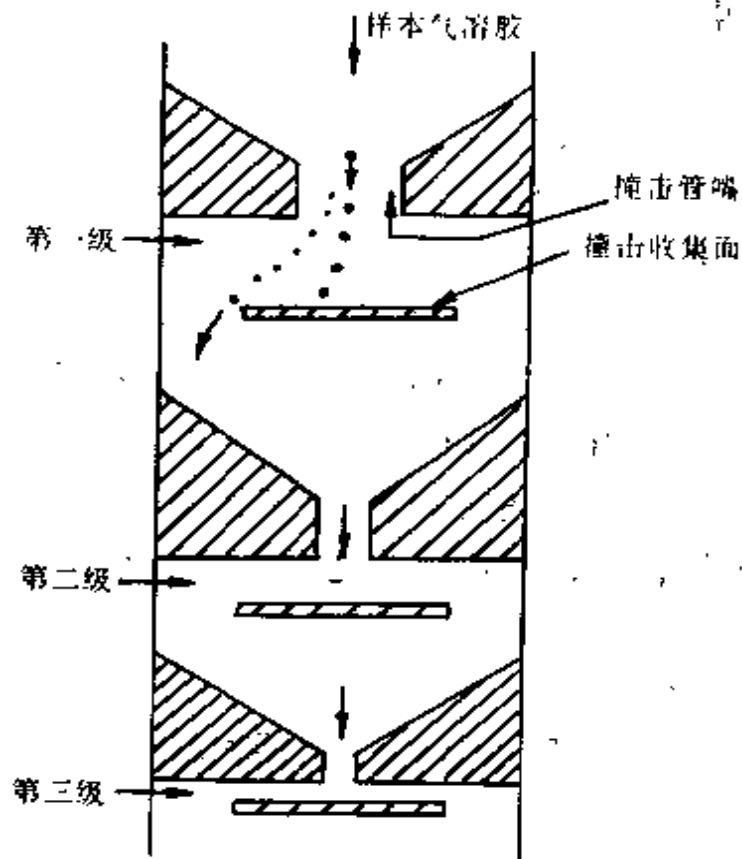
## (3) 沉积收集器

表 7.3 20-70p 型 Andersen 采样器收集的质粒尺度按级分布

| 级 别                       | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7         | 8         | 9         |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 质粒尺度<br>( $\mu\text{m}$ ) | 9.0<br>} | 5.8<br>} | 4.7<br>} | 3.3<br>} | 2.1<br>} | 1.1<br>} | 0.65<br>} | 0.43<br>} | 0.08<br>} |
|                           | 10.0     | 9.0      | 5.8      | 4.7      | 3.3      | 2.1      | 1.1       | 0.65      | 0.43      |



(a) 主要组件



(b) 撞击收集原理

图 7.5 Andersen 采样器

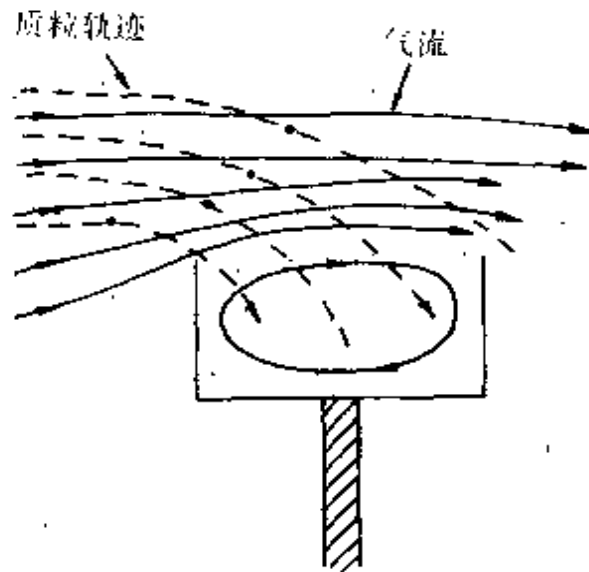


图 7.6 沉积皿

用于收集大质粒 ( $\geq 2.5\mu\text{m}$ ) 的重力沉积收集器 (例如沉积皿), 如图 7.6 所示。大的气溶胶质粒在风力和重力作用下进入沉积皿。收集机制包括重力沉降和与收集皿的撞击。因重力沉降属零采样流量, 不能用抽吸采样效率来描述, 只能讨论其收集效率  $E$ , 它决定于风速, 质粒滞留时间  $\tau$ , 重力加速度  $g$  以及收集皿的几何尺度和形状, 并受湍流、收集皿的二次环流的影响, 可表示成

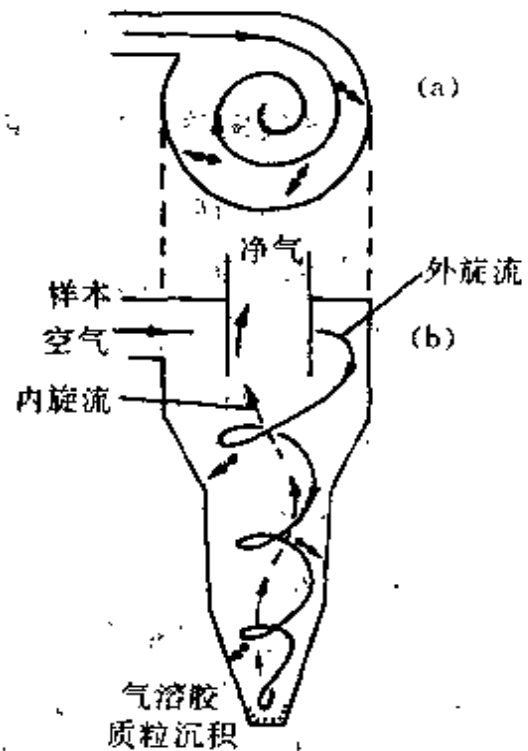


图 7.7 离心式除尘器原理示意图

$E =$  收集皿内单位时间单位面积收集的质粒质量 /  $g\tau n_0$

$n_0$  取作未受干扰的空气中的气溶胶浓度,  $g\tau$  表示质粒沉降速度,  $E$  随  $d_w$  的增大而增加。

离心沉积收集器可收集  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$  尺度范围内的气溶胶质粒。样本空气进入高速旋转的圆柱状容器在涡旋运动中, 质粒所受的离心力决定于质粒尺度, 并沉积于圆柱容器的不同位置上。同空气净化中采用的离心分离除尘器(如图 7.7 所示)原理一样, 样气从圆筒上部切向进入, 由上向下作螺旋状运动, 气流中的质粒在离心力作用下被甩向筒壁, 由于重力和气流带动落锥底。向下的气流达锥底附近, 再沿轴线旋转上升形成内旋流, 最后由上部内筒排出。离心沉积收集器具有不同截止尺度, 可平行应用, 常用作预处理, 后接滤器或撞击收集器。

## § 2 气溶胶质量浓度和尺度谱测定 方法的原理和技术

### 1. 气溶胶采样膜的处理和称重

测定气溶胶质量浓度可使用对采样膜在采样前后直接称重的方法。采样膜在采样前应进行净化和干燥处理, 密封待用。采样时应保留 10% 的采样膜作为基值片, 与采样片始终保持在相同条件下, 以此作为本底值。

使用  $10^{-4}\text{g}$  和  $10^{-5}\text{g}$  精确度并配备密封透明盒的天平, 在保持  $24^\circ\text{C}$  和  $\text{RH}=50\%$  的恒温恒湿的称重室内操作, 注意防止静电效应。采样膜应在室内放置 16~24 小时。若无恒温恒湿称重室设施, 则事先应通过试验作出基片在称重室内其重量随时间变化的曲线, 初始值由基值片置于以高氯酸镁作为干燥剂的干燥器内经称重获得。然后把采样膜置于硅胶干燥器中 48 小时后称重, 同时对基值片进行称重, 按基值片重量的时间变化曲线进行内插或外推订正。因采样膜在采样时不仅吸收水分, 还可能吸收其它痕量气

体,从而影响气溶胶质量浓度的测量精确度。只有同时采取吸湿订正和本底订正,才能提高质量浓度检测的精确度。气溶胶质量浓度的测量还可采用一些间接的方法,如 $\beta$ 射线衰减、压电微平衡等技术以及浑浊度表和光雷达等光学方法,和主动遥感探测方法。有关的光学测量方法,第十章中还要介绍。

## 2. 气溶胶质粒尺度谱的测定

针对质粒的不同尺度范围和不同的分散相(液态或固态质粒),其测量尺度的方法如表 7.4 所示。由于大气气溶胶质粒尺度跨越 5 个量级,故对其整个尺度分布的测量,应采用各种方法进行联合测定。下面简要介绍常用的测量气溶胶质粒尺度和数浓度的方法。

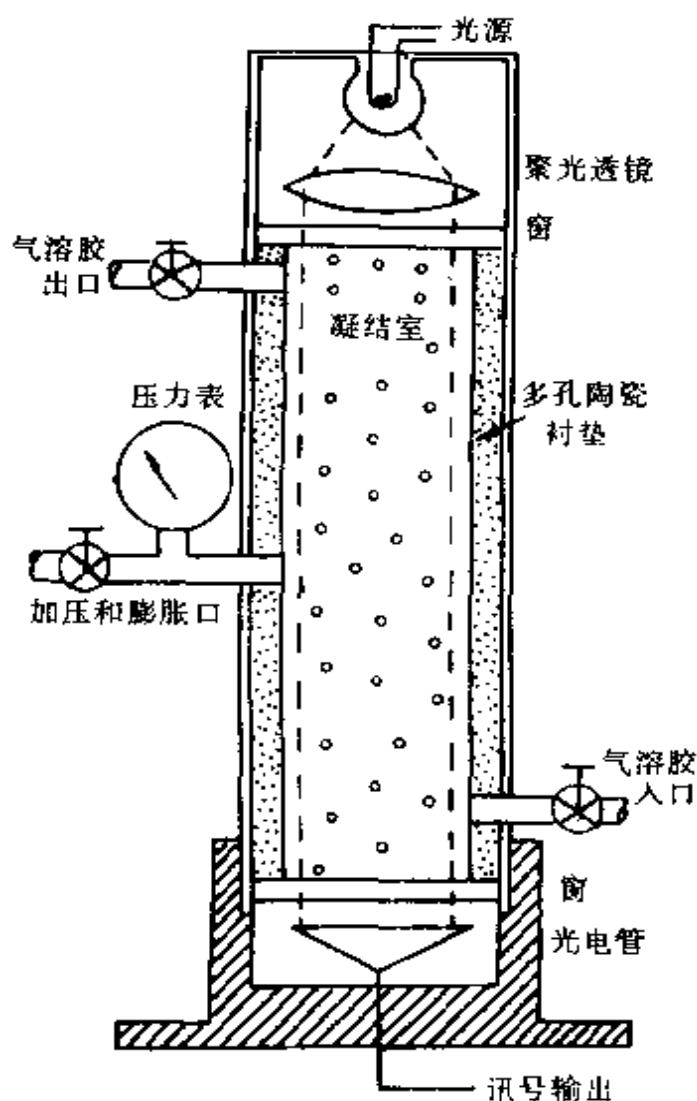
表 7.4 大气气溶胶各种探测技术所相应的尺度范围

|               |                           |                  |                    |                 |                  |                    |                 |
|---------------|---------------------------|------------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|
| 固体或液体<br>分散介质 | 方法                        | 光学显微             | 超微显微               | 光散射             | 沉积               | 离心沉积               | 撞击              |
|               | 尺度范围<br>( $\mu\text{m}$ ) | 0.4~100          | 0.01~2             | 0.1~30          | 1~50             | 0.05~20            | 0.05~30         |
| 固体分散<br>介质    | 方法                        | 电子显微             | 扩散分离               | 电迁移             | 吸附               | 凝结核<br>计数          | 渗透              |
|               | 尺度范围<br>( $\mu\text{m}$ ) | 0.0005<br>~<br>5 | 0.002<br>~<br>0.05 | 0.005<br>~<br>1 | 0.002<br>~<br>50 | 0.001<br>~<br>0.15 | 0.5<br>~<br>100 |

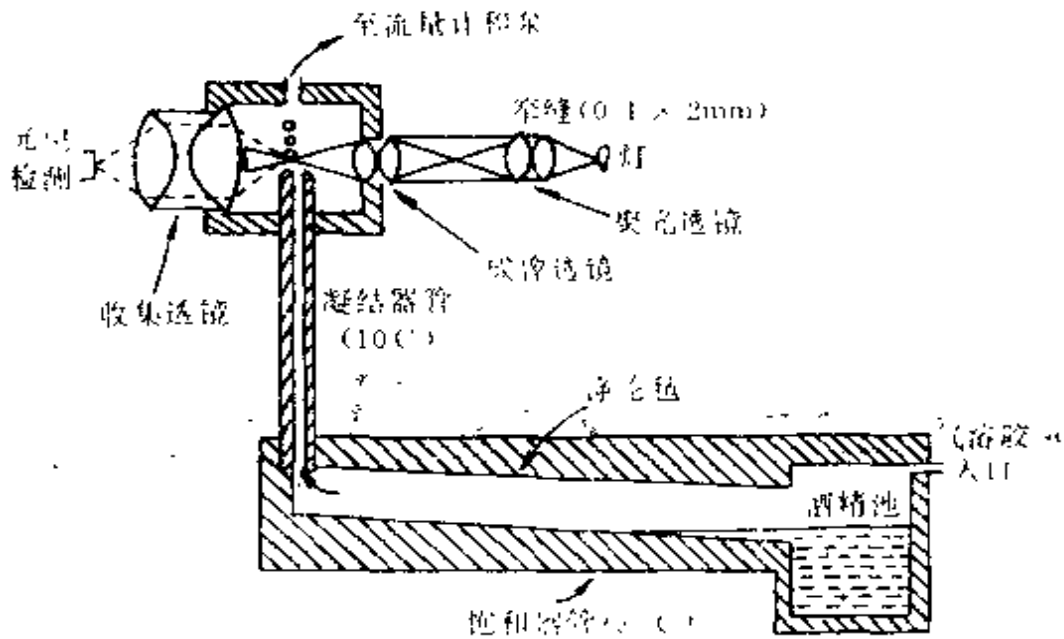
### (1) 凝结核计数器

凝结核(CN)计数器是常用的测量气溶胶质粒总数浓度的仪器。最早的凝结核计数器称为爱根核计数器,其基本原理是使被测空气样本突然绝热膨胀冷却,样本空间过饱和度高达 200~400%,促使几乎所有气溶胶质粒通过水汽在其上凝结形成小水滴,用光学方法检测,由水滴数浓度确定气溶胶质粒数浓度。作为凝结核计数的标准仪器称为 Pollok 计数器,其构造如图 7.8 所示。主体为一 60cm 高的表面为水面饱和陶瓷衬垫,光源在顶部,底部为光电检测器。样本空气吸入密封管中,用无核洁净空气加压,使空气达到饱和,然后打开阀门,空气绝热膨胀降至当时的大气压。凝结增长前后的透射光强变化与质粒数浓度相关,通过检定曲线即可获知凝结核数浓度。检测下限达  $0.01\mu\text{m}$ ,数浓度范围 10

$\sim 5000\text{cm}^{-3}$ 。手动式每 2 分钟可测量一次。每秒钟观测 1~2 次的自动实时计数器如图 7.8 中 b) 所示。当气溶胶质粒流过内敷饱和酒精毡衬的管道时,使气溶胶质粒流达到饱和,从而相对于  $n$ -J 醇为过饱和,随后在冷却管中冷至  $10^{\circ}\text{C}$ 。来自冷却管中的凝结水滴在低浓度条件下,通过质粒光学计数器中的散射光脉冲逐个计数,或在高浓度条件下,通过类似前述透射光的变化来计数。该仪器的流量为  $5\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,测量浓度范围  $0.01 \sim 10^7\text{cm}^{-3}$ 。因该仪器采用酒精凝结,特别适于测量很小的吸湿性油滴和燃烧质粒。



(a) 手控 Pollok 凝结核计数器



(b)连续流凝结核计数器

图 7.8 Pollok 计数器

凝结核计数器常与扩散沉降器连接,同时测量在  $0.002 \sim 0.2\mu\text{m}$  范围内的气溶胶谱分布。

## (2) 气溶胶质粒的光学测量

气溶胶质粒对光的散射,为气溶胶质粒的浓度和尺度的测量提供了非常灵敏的工具。而且光散射技术的优越性在于它在测量中对气溶胶的干扰最小,能实时、连续探测。缺点是光的散射对质粒折射指数的变化、散射角以及质粒的尺度和形状比较敏感。由于检定曲线使用已知尺度和折射指数的单分散球形质粒,故在实际测定中将引起测量误差。

光学单个质粒计数器的基本构造如图 7.9 所示。气溶胶质粒流为洁净空气鞘所包围,形成很细的束流,通过聚焦的光束,经稀释后,每个质粒独自受光照射并产生散射脉冲,直达光电检测器转化为电讯号。不同脉冲高度相应于不同的质粒尺度范围,脉冲数与该尺度范围内的质粒数相应。它可迅速提供样气中质粒尺度分布资料。测量尺度范围  $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ ,区分成 5~60 道,当采用激光光源时,分道很细。最常用的是  $0.3 \sim 10\mu\text{m}$ ,分成 10~15 道。如国产

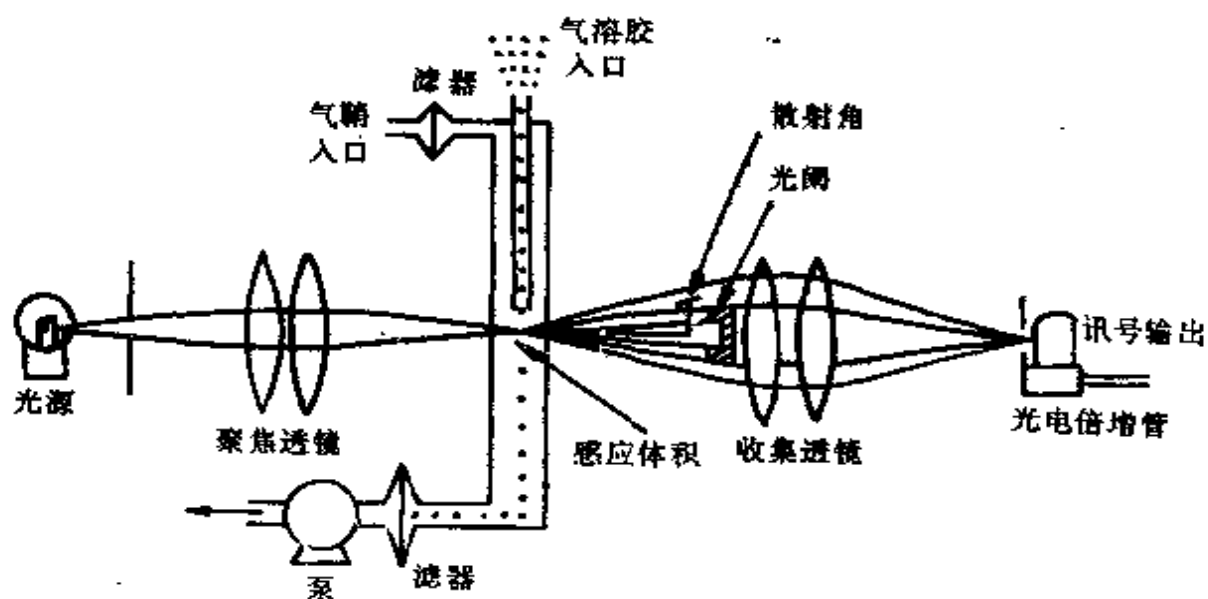


图 7.9 光学单个质粒计数器(前向散射)构造示意

DL-8313 型光学质粒计数器, 在  $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$  范围内共分 18 道。美国质粒测量系统(PMS)的有源散射粒谱探头(ASASP100)和前向散射粒谱探头(FSSP100), 测量尺度范围分别为  $0.12 \sim 3.12 \mu\text{m}$  和  $0.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$  (用于气溶胶测定的第三测量段), 均为 15 道。

积分浑浊度表可直接测定广角范围内的气溶胶质粒和气体分子的散射辐射通量, 其构造的主要部件如图 7.10 所示。无透镜或反射镜内表面均涂黑, 光源为氙闪光灯和一直径  $5\text{cm}$  的乳色玻璃扩散器, 用以形成余弦发射特征。检测器为 10 级光电倍增管, 接收通过准直盘和光栅的散射光, 并非整个散射角, 范围一般为  $8^\circ \sim 170^\circ$ , 由此造成误差一般小于 10%。消光系数测量可精确至  $1 \times 10^6 \text{m}^{-1}$ 。利用它可估计大气中的能见距离。有四种波长以便确定样本空气中气溶胶质粒的尺度分布, 主要用于测量大气中气溶胶质粒的质量或体积浓度。

### (3) 电学气溶胶质粒分析仪(EAA)

基于带电质粒的电迁移率与质粒质量成单一函数关系, 可使气溶胶质粒带电并进行电迁移率测量形成电学气溶胶质粒分析

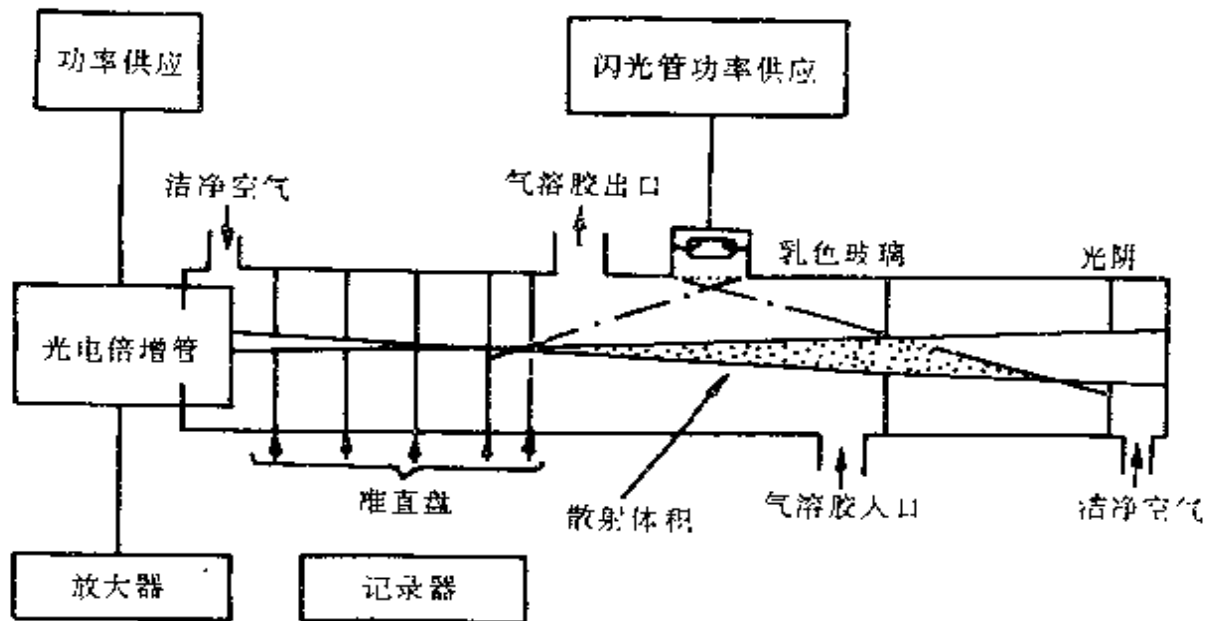


图 7.10 积分浑浊度表的构造和主要部件示意

仪,其构造原理如图 7.11 所示。样本空气进入扩散充电器中,使它与充电器中因电晕放电产生的阴离子结合而带负电荷。带电质粒通过环形间隙,进入电迁移率分析器工作段。由洁净空气的同心环状片流,与分析器中心带正电的收集管分隔,带电质粒在收集管电场作用下,向收集管运动。当收集管电场定常,带电质粒将按其电迁移率大小吸附在收集管不同部位上。所有带电质粒的电迁移率小于限定值的质粒,则流过工作段,为底部的集电滤器所收集,测量集电滤器的微电流,可确定集电滤器收集的质粒数。通过调节收集管的电势,可控制集电滤器收集的质粒尺度,从而获得样本空气气溶胶质粒的尺度分布。尺度小于  $0.02\mu\text{m}$  的质粒仅有部分带电,故电学气溶胶质粒分析仪的测量尺度范围为  $0.003\sim 1.0\mu\text{m}$ ,而且浓度范围受质粒尺度的影响,对  $0.01\mu\text{m}$  的质粒为  $2000\sim 5\times 10^7\text{cm}^{-3}$ ,对  $0.5\mu\text{m}$  的质粒为  $10\sim 10^5\text{cm}^{-3}$ 。一般分成 10 级, $> 0.3\mu\text{m}$  的分级较粗糙。

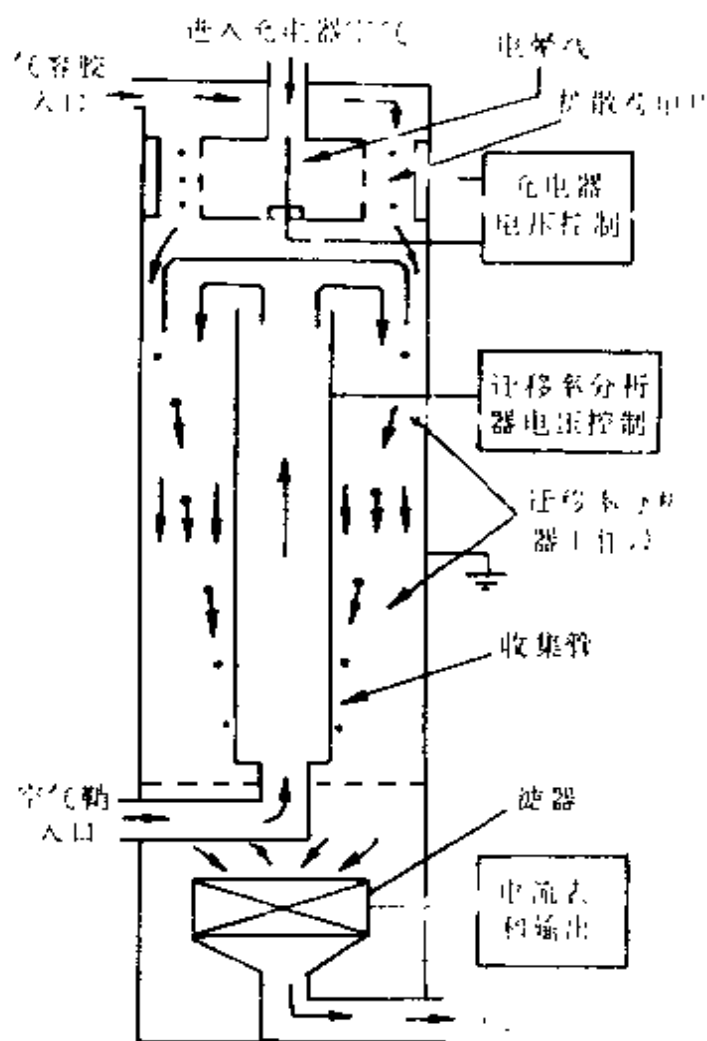


图 7.11 电学气溶胶质粒分析仪的原理和构造示意

### § 3 气溶胶质粒的化学组成 元素分析技术概述

大气气溶胶质粒包含有无机元素、离子、痕量金属和各种有机化合物。利用现代物理化学分析技术，确定气溶胶质粒的主要化学成分和相对含量，对全面评价气溶胶污染及其综合影响特征，为制定控制对策和提出治理措施以及效果检测提供了有力的科学依据。下面简述主要分析技术。

#### 1. 无机元素分析技术

##### (1) 荧光光度法

用高能粒子(如加速的电子、质子)或高能辐射(如X-射线)轰击或照射待测气溶胶质粒样品靶,使待测质粒物质由基态跃迁至某一激发态。激发态原子跃迁回基态时,发射出一定波长的辐射,称为荧光。原子发射的荧光的波长与元素的种类有确定的关系,而且荧光强度与原子的数量相对应。根据此原理,由原子受激发射荧光的光谱测量,确定物质的元素组成和相对含量的方法,就称为荧光光度法。该法的最大特点是对样本无任何损坏,虽经荧光光度分析,样本仍保持原有的组份和浓度。既可以重复试验分析,还可用作其它方法分析。由于激发源不同,荧光光度法可分为:

①质子诱发 X-射线荧光法(PIXE)。采用质子束轰击多孔滤膜上的气溶胶样品,激发样品元素发射波长与其特性相应的 X 射线荧光。PIXE 以及其它荧光光度法,可进行多元素同步分析,此时只要对产生的 X-射线荧光用能量分析器,按 X-射线能量大小分光。根据各峰值的 X-射线荧光的波长,进行物质所含元素的定性分析,再根据各波长 X 射线荧光的强度与标准试样的强度相比较,可进行各元素的定量分析。PIXE 是一种灵敏度很高的元素分析法,实测可测的最小元素质量可达  $10^{-10}$ g。对比钠重的元素均可用此法进行分析。②X-射线荧光分析。利用 X-射线作为激发源,待测气溶胶质粒受照射后,产生特定波长的次级 X-射线荧光,其基本原理及光谱分析方法与 PIXE 类似,而设备比 PIXE 简单得多,但灵敏度较低。因次级 X-射线的能量远低于激发的原级的 X-射线,故主要用于比镁重的元素的分析。③电子探微针。它是电子显微镜和荧光光度法相结合的产物。当电子显微镜的电子束穿过样品时,样品原子也会被电子束轰击而受激,此时激发态的原子也会发射 X-射线荧光。若在电子显微镜上装置 X-射线荧光光度分析系统,这就组成了电子探微针。它不仅能观测气溶胶质粒的物理结构,还能分析样品的元素组成及其含量。可对比钠重的元素进行定性和定量分析。

## (2) 原子吸收光谱测定法(AAS)

由原子吸收光谱的波长和强度与样品中元素种类和含量所确定的对应关系来分析样品中的元素及其含量的方法,称为原子吸收光谱测定法。为采用此法,首先必须使待测样本中的元素呈原子状态。自然界的元素常以各种形式的离子溶解于水中,例如铁的水溶液,若是硫酸酸性溶液,则以  $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$  之类的离子出现,即在铁离子周围,包容了硫酸根离子和水分子,好像形成铁离子的外衣,如图 7.12 所示。为使它呈原子状态,常用空气-乙炔火焰或氧化亚氮-乙炔火焰加热,温度分别为  $2200^\circ\text{C}$  和  $2700^\circ\text{C}$ ,也可用非火焰的石墨炉电流加热。高温使铁离子的“外衣”脱去呈裸露状态。然后用特定波长的锐光束照射,这种光源是由钨棒制成阳极和待测元素或其合金制成的空心圆柱形阴极组成的灯。加电压后,阴极中的待测元素的原子被激发,发射其特征谱线。监测器测量的是经过样品吸收的辐射,由吸收线中心波长可唯一地确定样品中的元素类别,讯号强度与元素含量对应。显然这种测定法,一次只能分析一种元素,而且每分析一种元素要更换一次光源,同时样品在测定中将受到损坏。

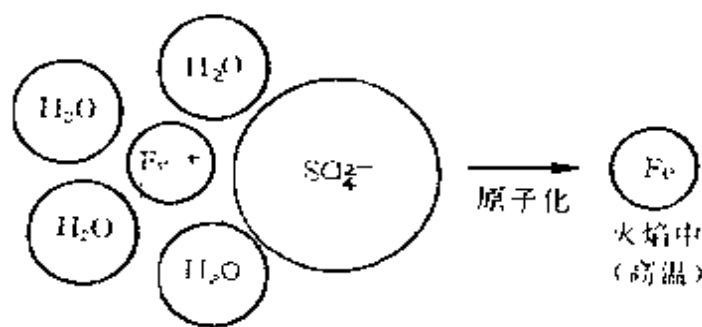


图 7.12 原子化过程示意

### (3) 发射光谱分析法(ES)

采用适当的激发方法,如弧光、火花放电、等离子喷射、激光等赋予待测样品一定的能量,使其蒸发汽化并受激发光,把所产生的光用棱镜或反射光栅摄谱仪分光,可得按波长顺序排列的原子光谱。此时根据所测定的原子谱线的波长和强度,可确定原子的种类

及其含量。一次分析即可把十数种元素同时检测。

#### (4) 中子活化分析(NA)

利用反应堆产生的热中子,将样品的稳定的原子核活化为放射性原子核,然后监测分析放射性原子衰变过程中发射的 $\gamma$ 射线。由于中子活化反应产生的 $\gamma$ 射线特性,表征样品稳定的原子核的量,故可通过与标准样品活化检测比较,以实现定量分析。中子活化是灵敏度最高的一种元素分析方法,但仪器设备比较复杂。

#### (5) 电子光谱化学分析(ESCA)

用固定频率 X-射线照射样品,引起样品物质的电子发射。由能量守恒可知,发射的电子动能加上电子束缚能,必须等于已知的激发的光子能量。测定发射电子的动能,则可计算电子束缚能。由于束缚能表征元素类别,故可用于样品元素分析。而且由于内层电子的束缚能,在一定程度上受到元素氧化状态键电子的影响,ESCA还可以提供元素的化学构成讯息。

## 2. 无机离子分析技术

大气中的无机离子主要是  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ , 均为气溶胶质粒的无机可溶性成分。常把样品放入去离子水中,用超声振动器使其中的可溶性成份完全溶解,再滤去不可溶成分,得净的水溶液。这些可溶性无机化合物变成离子。分析离子可采用分光光度法,离子色谱法(IC),电子光谱化学分析(ESCA),选择离子电极法(SIE)和红外光谱分析法(IR),最后一种方法也用于有机成分的分析。

### (1) 离子色谱法

它是利用色谱柱分离,分析微量混合试样的方法。该法操作简单,分离和检测能力最高,应用最为广泛。关键是选择与待测试样相适应的色谱柱内填充剂和确定理想的色谱柱温度。

含有各种组份的试样能被色谱柱分离的原因在于,各组份与色谱柱物质的亲和性不同,在流动相的推动下得到了分离,在不同

时刻依次流出色谱柱,如图 7.13 所示。含有 A、B 两种组份的试样,在载流 C 带动下,同时注入色谱柱。由于 A 对固定相的亲合力比 B 弱,因此 A 比 B 在色谱柱中移动较快。两者拉开距离,A 首先从色谱柱中流出,得相应的电信号,即色谱峰 A、B 最后流出,得色谱峰 B。流动相分为气相和液相,分别称为气相色谱法和液相色谱法。离子色谱法就是液相色谱法的一种。依据所要分离的混合试样的不同,色谱柱的构造和组成物质也不同。离子色谱法的色谱柱,常采用离子交换树脂。色谱柱的温度,应选稍低于试样中最低沸点的组份的沸点温度,温度愈低,分离效果愈好;但分析时间增长。

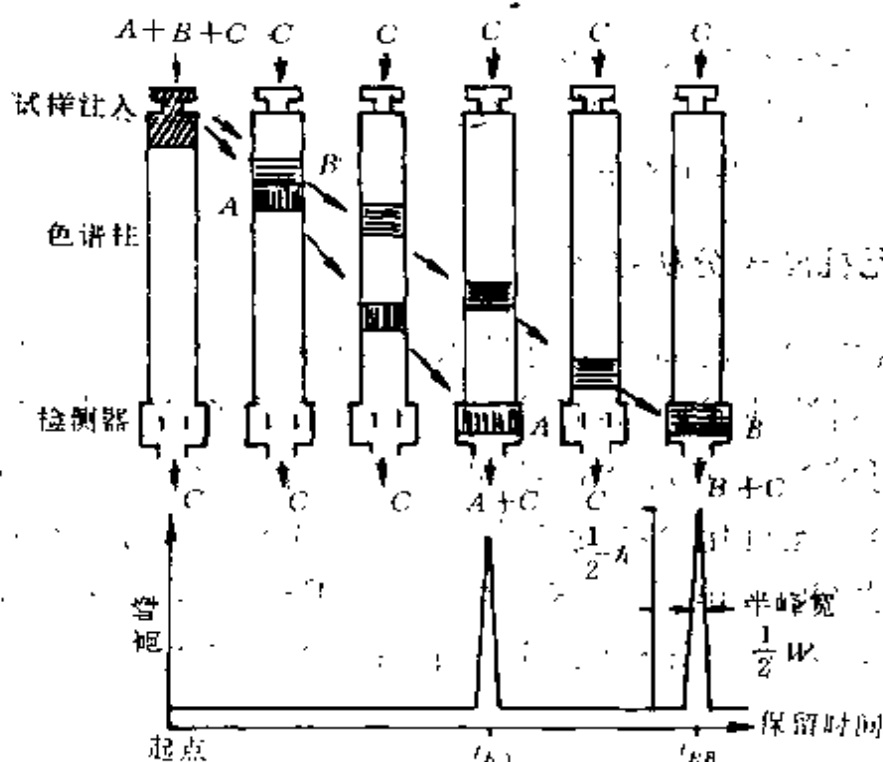


图 7.13 色谱柱分离及检测示意

检测器对流出的分离物质进行定量分析,可分别采用紫外检测器或差示折光仪,前者基于吸收光谱分析,后者依据折射指数与浓度的相应关系进行定量分析。

离子色谱法的误差主要来自不同物质色谱峰的重叠。任一物

质均在色谱图上形成有一定宽度的谱线,从而可能与其它物质的谱线重叠。其分辨率定义为

$$R = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{W_B + W_A} \quad (7.4)$$

其中  $t_{RA}, t_{RB}$  分别表示物质 A 和 B 在色谱柱内的总保留时间,  $W_A, W_B$  为相应的色谱峰宽度。

当  $R > 1.5$  时,重叠误差可忽略。当  $R < 1$  时,两峰不能分离。当  $1 < R < 1.5$  时,为重叠峰,通过适当的数学处理,仍可进行定量分析,但误差较大。

### (2) 选择离子电极法

pH 测定的玻璃电极即为选择离子电极法的一种,而选择离子电极法可测定  $H^+$  以外的离子。但每一种电极只能测定特定的离子种类。它的特征是迅速、简便,可以测定阴离子,用选择离子电极法测定的是待测离子的活度,并不等于离子浓度,只有很稀的溶液中,活度和浓度才相等,此时可进行定量分析。

## 3. 有机成分分析技术

分析气溶胶有机成分的常用方法是质谱法(MS),并与热分离或溶剂萃取相结合,或与气相色谱分析(GC)相结合。首先对样品进行溶剂萃取,通过适当选择溶剂,有机物质被分离成酸、碱、中性部分以及极性或非极性部分,大多数不形成离子而成分子形态。溶剂萃取法是一种很有效的分离和浓缩手段,它简化了其后的分析工作。

前面提到的红外光谱分析法,由于灵敏度较低,只能定性识别某些有机成分。气相色谱-质谱联合分析法(GC-MS),用 GC 分离多组份混合试样作为 MS 的进样系统,用灵敏度较高的 MS 的鉴定器进行物理定量分析,两者可取长补短,发挥各自优势,形成一种新的有效分析方法。再把 GC-MS 与电子计算机连接,使数据的处理与分析自动迅速,如虎添翼。

MS 首先把试样离子化,常用电子轰击法和化学电离法。带正电荷的离子,在加速电场作用下形成离子束,并射入质量分析器中。在真空中,入射离子束在磁场作用下开始分离,具有不同质荷比(离子质量  $m$  与电子电荷  $e$  之比  $m/e$ ) 的离子以不同轨迹作匀速圆周运动。改变磁场强度可进行  $m/e$  扫描,得到质谱图。根据图上不同谱线的位置及相应离子电荷数,即可知道其质量,从而判断所属物质种类,并根据谱线强度对物质浓度进行定量分析。

MS 要有很高的真空度,因样品离子与分析器中残存的分子相碰撞,会在质谱图上形成很强的连续背景值,降低了分析的灵敏度。同时试样离子化也要求保持真空,故 GC-MS 的结合部要使用各种分子分离器。

上述几种分析方法中,均将气溶胶样品汽化或液化,这将不可避免改变了样品的原有属性,如有机物分解、氧化等,造成了气溶胶离子分析和有机成分分析的可比性,远远落后于元素分析。

## 第八章 平流层气溶胶

平流层低层存在着微尘,最早是根据紫色曙暮光的天光光强探测推测的(Gruner,1927)。50年代末期,Junge首次用气球运载碰撞器取样证实,发现平流层气溶胶在10公里和25公里之间浓度最大。当时认为它是由亚微米硫酸盐组成的广泛分布于全球平流层的永久性霾层(1961)。其后把它称为Junge气溶胶层。

对平流层气溶胶层特征的研究,近年来随着探测仪器和运载工具的发展和完善,有了巨大的进展,已逐步认识到平流层气溶胶质粒具有明显的变动性,存在着空间的不均匀性和随时间的显著变化,而且与其源地紧密相关。为了讨论方便,可把平流层气溶胶分为背景气溶胶,火山气溶胶和极地平流层云质粒三种类型。虽然每种类型内,气溶胶的特性仍有巨大的变化,但类型之间的差异显然要更大一些。

平流层气溶胶是全球尺度现象的一个重要组成分量。因平流层气溶胶实际上分布于整个地球上空,其尺度分布、物理化学性质包括其相态是计算平流层气溶胶辐射传输性质不可忽略的重要参数,直接影响气候变化,而且在极地平流层臭氧衰减中起了重要的中介作用。

### §1 平流层气溶胶的一般特征

形成平流层气溶胶的重要来源,是由对流层向上输送的含硫气体( $\text{SO}_2$  二氧化硫和 COS 硫化碳酰),经过化学反应和核化凝结形成,也可由强烈的火山喷发,直接向平流层排放。除了在产生凝结之前的一系列化学反应,形成较高价次的硫的氧化物(例如  $\text{HSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )外,Junge气溶胶层的演化,包括了一系列的微物理

过程,即蒸汽的核化(主要是在已经存在的微尘或凝结核上被激活,也包括离子核化和匀质核化)凝结、蒸发、质粒凝聚、重力沉降和动力输送,有关平流层气溶胶形成的复杂的物理化学相互作用过程可概括成图 8.1。

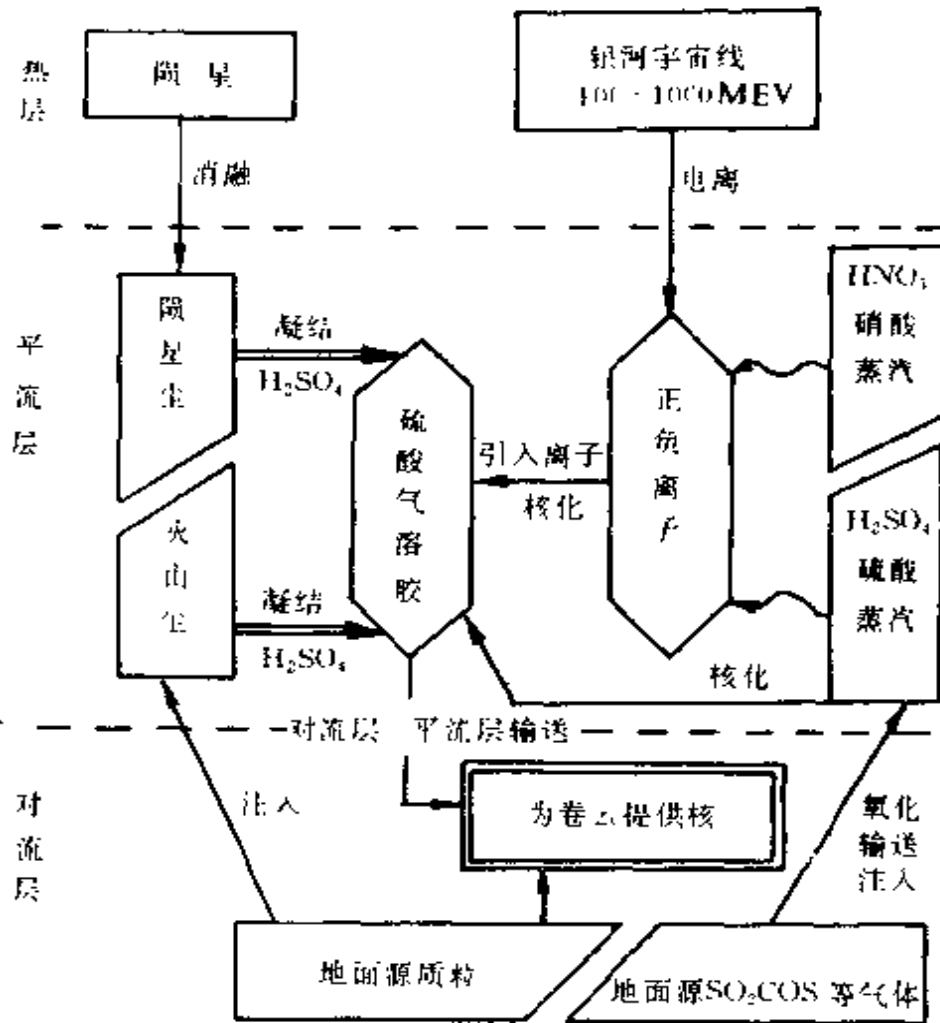


图 8.1 平流层气溶胶化学、热层离子和对流层卷云微物理相互作用模式

平流层中可能出现的各种质粒的宽谱分布如图 8.2 所示。其中大多数质粒,直接或间接地同硫酸气溶胶层有关。例如大分子团和离子可以充作硫酸气溶胶的凝结核心,火山尘、硫酸液滴对 Junge 气溶胶层的形成有重大意义。由强烈的火山喷发的直接排

放和经复杂的化学、物理变化而产生。最大的平流层气溶胶质粒，来源于地球(硅酸盐)，球外(陨星尘)和人为源( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。由冰晶组成的珠母云，很大可能就是在硫酸液滴冻结或硫酸盐上凝华形成的。

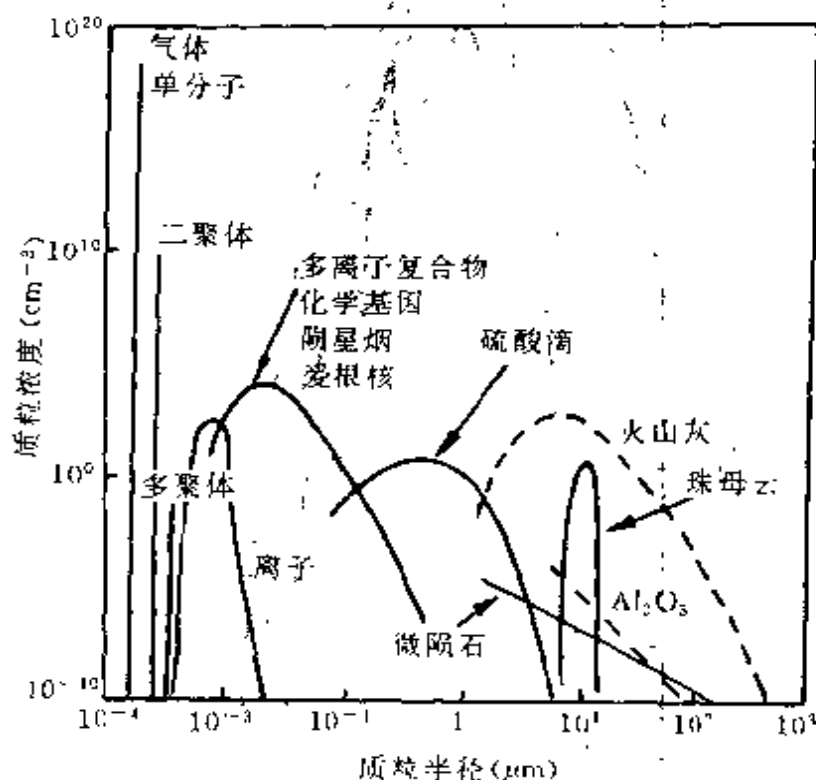


图 8.2 平流层低层的气溶胶质粒谱

图中表示了不同来源,各种类型的总数浓度,由曲线峰值的垂直尺度近似地表示。

平流层气溶胶的尺度分布具有明显的时间和空间变化。为此选择 5 种不同类型的平流层气溶胶尺度分布实测资料,列如表 8.1。经内插后建立光滑曲线,如图 8.3 所示。测量高度相应于平流层气溶胶的峰值,可以发现在较大高度上数浓度小得多,其中背景气溶胶的数浓度最小。

现在一致认为平流层气溶胶主要由硫酸组成,即使有可能出现硝酸,其量也极微。这种气溶胶层表现为平流层的持久性特征,但强烈地受火山活动的调制。图 8.4 表示 Wyoming(美国)上空气

平流层气溶胶  
 浓度廓线  
 变化特征

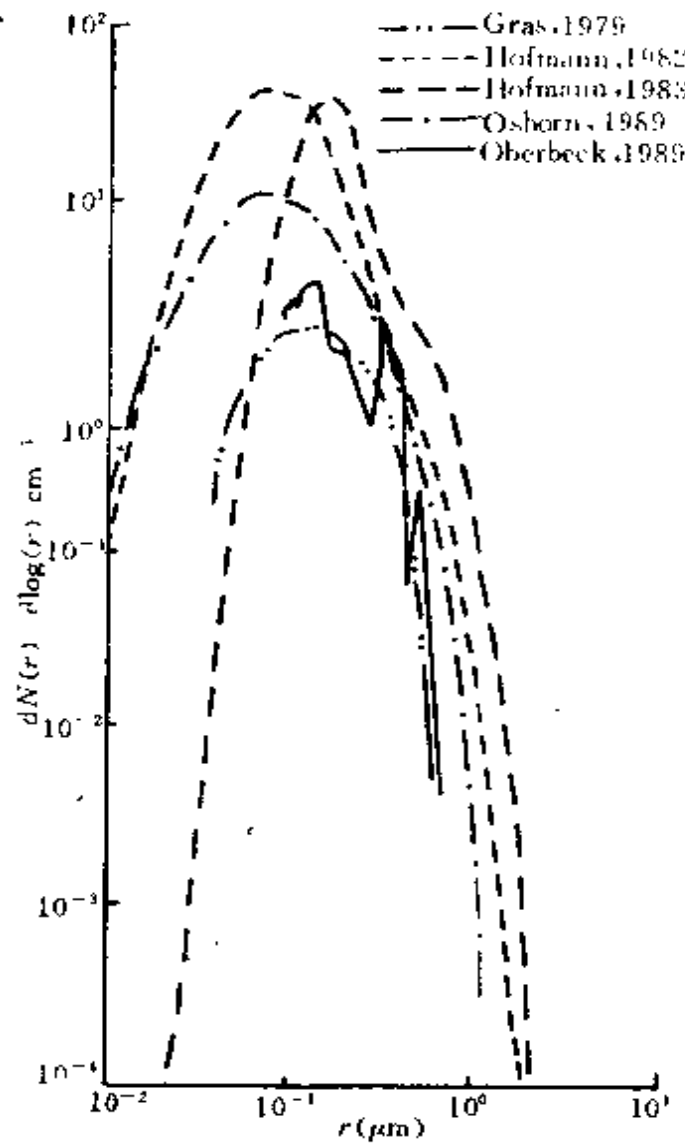


图 8.3 不同类型平流层气溶胶尺度分布

溶胶浓度廓线,在 1971~1988 年期间观测到的主要是火山喷发前后,最极端的负荷的变化特征。

平流层气溶胶的主要来源可概括为:①从对流层直接输运,包括气体含硫化合物(主要是 COS),通过连续扩散进入平流层底层,以及不时发生的火山喷发直接注入,主要是 SO<sub>2</sub>,还有其它含硫气体分子;②作为球外源,陨星物质的向下通量,占平流层质粒总含量的百分之几,其中硫含量在陨星物质中少于 10%,故对平流层硫的贡献不足 2000 吨/年。在平流层上层,陨星尘是主要凝结

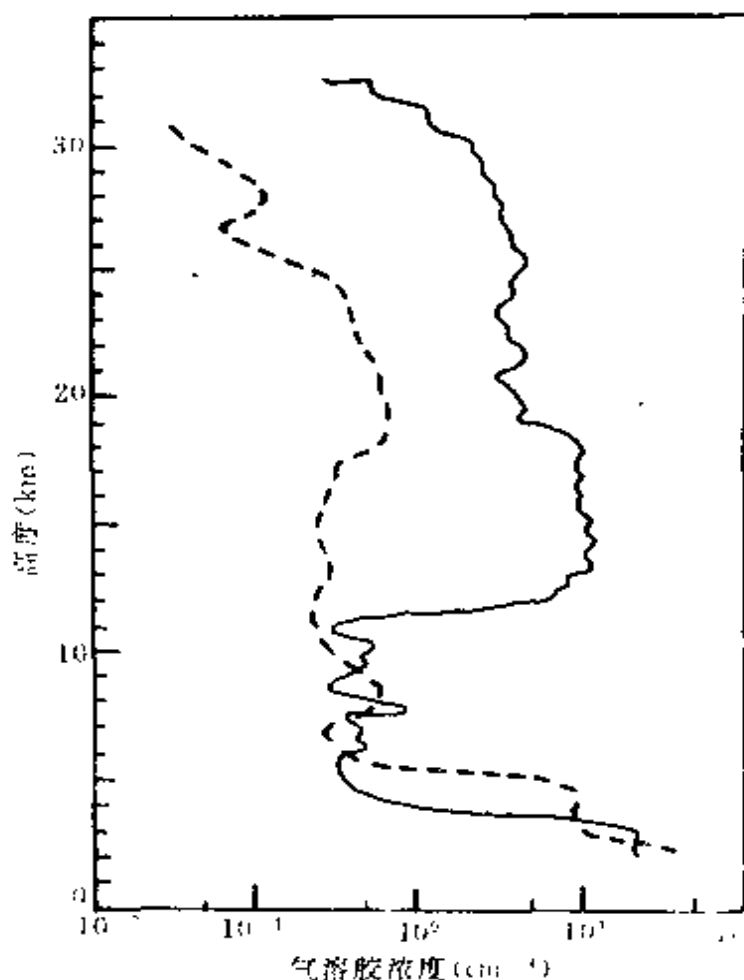


图 8.4 平流层气溶胶负荷的两个极端情况  
气溶胶浓度垂直廓线( $d_p \geq 0.3 \mu\text{m}$ )  
----- EL. Chichon 喷发前(1979年9月)  
———— EL. Chichon 喷发后(1982年11月)

核,为参与化学反应的蒸汽它提供了表面,直接影响气溶胶的形成和化学组成,但据估计,在 20km 处,气溶胶中半径为  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  范围内,陨星尘的相对浓度不足 10%;③通过前述直接输运进入平流层的含硫气体的气粒转化过程。

目前对平流层气溶胶形成机制的了解,主要依赖于模式预测。模式参数的确定主要依靠实验,尚需进一步通过实际探测证实和完善。

平流层气溶胶的尺度分布与浓度,直接影响它的后向散射系

数。现举二氧化碳激光雷达波长  $10.6\mu\text{m}$  的探测模拟为例,说明气溶胶后向散射系数随其浓度、组成以及探测器的波长和温度的变化关系。图 8.5 表示气溶胶的后向散射系数  $\beta_b$ , 在 300K 时对两种气溶胶尺度分布和两种气溶胶组成,随激光器可能的波长范围内的变化关系。

表 8.1 五种具有不同类型气溶胶尺度分布

| 类型                        | 背景气溶胶             | St. Helens<br>喷发后 | EL. Chicon       |                 |                   |
|---------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|
|                           |                   |                   | 喷发后早期            | 喷发后的后期          | 喷发后的后期            |
| 时间                        | 1977.5<br>~1978.2 | 1981.1            | 1982.10          | 1986.7.31       | 1986.7.29         |
| 地点                        | Mildural(澳)       | 怀俄明(美)            | 怀俄明(美)           | 怀俄明(美)          | 犹他(美)             |
| 高度(km)                    | 16~22             | 16                | 20               | 20              | 20.5              |
| 探测技术                      | 光电质粒计数            | 尘埃探空仪             | 尘埃探空仪            | 尘埃探空仪           | 光电质粒计数            |
| 尺度范围<br>( $\mu\text{m}$ ) | 0.04~0.80         | 0.01~1.8          | 0.01~1.8         | 0.01~1.8        | 0.085~0.78        |
| 探测资料点数                    | 11                | 5~6               | 5~6              | 5~6             | 21                |
| 内插法                       | 线性                | 对数样条              | 对数样条             | 对数样条            | 线性                |
| 来源                        | Gras, 1979        | Hogmann,<br>1982  | Hogmann,<br>1983 | Osborn,<br>1989 | Oborbeck,<br>1989 |

后向散射峰值对两种分布均出现在  $9.7\mu\text{m}$ 。后向散射最低值出现在  $10.9\mu\text{m}$ 。两种极端情况的比值接近于 3。火山喷发后,后向散射系数在背景气溶胶基础上增长 100 倍。50% 的硫酸溶液含量的后向散射系数,比 75% 的硫酸溶液的低 2 倍。强烈火山喷发条件下,一般上层硫酸含量高,下层硫酸含量低,后向散射系数对此反应比较灵敏。对  $9\sim 11\mu\text{m}$  的波长范围,随温度的变化不明显,218K 对 300K 后向散系数的比率小于 1.05,此时可以忽略。但对可见光和近红外波长,温度效应就比较明显,因此必须考虑其变化效应。

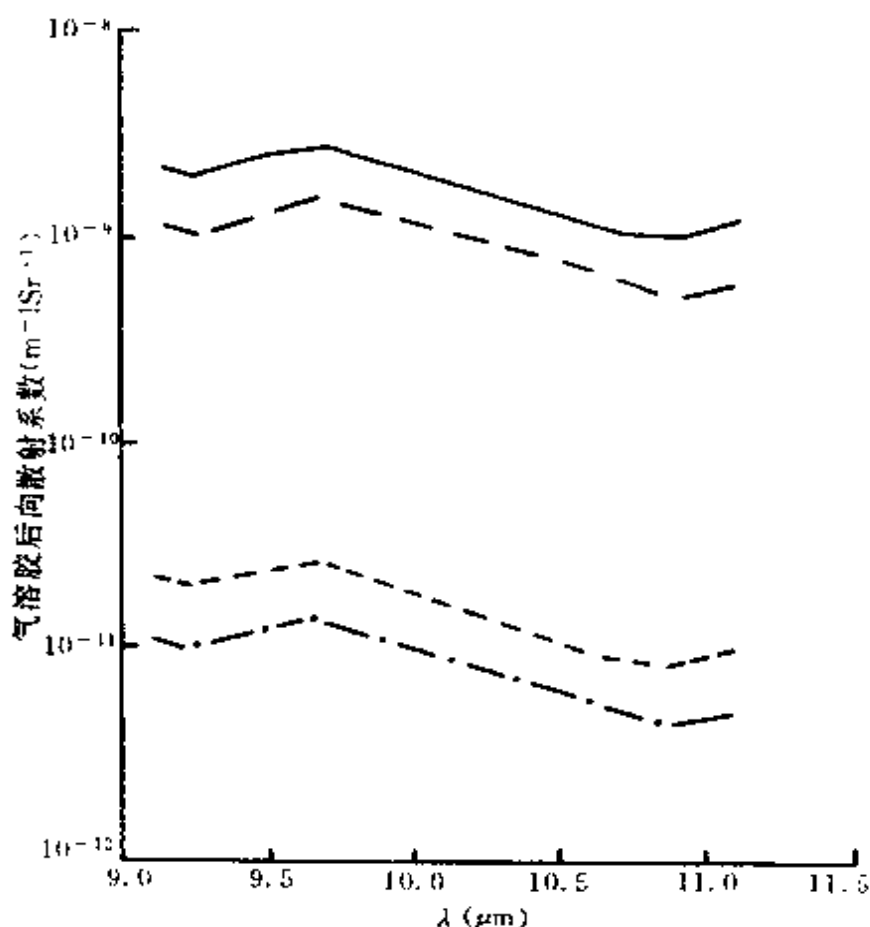


图 8.5 300K 条件下  $\beta_b$  随  $\text{CO}_2$  激光波长的变化  
 —— EL. Chicho 喷发后(1982)的尺度分布, 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液;  
 --- EL. Chicho 喷发后的尺度分布, 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液;  
 ..... 火山喷发前背景气溶胶尺度分布, 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液;  
 - · - · - 火山喷发前背景气溶胶尺度分布, 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。

## § 2 平流层背景气溶胶

平流层背景气溶胶指在正常温度下(高于 195K), 不直接与火山喷发相关的平流层气溶胶, 出现于 15~30km, 在 20km 附近为一宽的最大浓度区。在典型的平流层温度 220~230K 之下, 主要由过冷却状态的硫酸水溶液滴( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ )组成, 其中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  占重量的 75%。

Turco (1982) 在综评中, 曾明确提出平流层气溶胶中即使出现铵离子, 浓度也很低。其后 Bigg (1986) 报告, 在平流层气溶胶样

本中有时也发现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。但 Yamato (1989) 采用不受氨污染的钙薄膜法, 在重叠对流层顶由飞机收集气溶胶样本, 经分析后明确指出, 在平流层气溶胶中硫酸质粒是主要成分。硫酸铵基本不出现, 硫酸质粒以过冷却液态存在, 即使在一 $48^\circ\text{C}$ 也不冻结, 如图 8.6 所示。图中 a) 为收集在钙薄膜上的硫酸液滴, 经碰撞后与钙产生完全反应形成的  $\text{CaSO}_4$  反应环的电子显微照相。图中 b) 为收集在碳膜上的硫酸滴, 在母滴周围碰撞分散成许多小的卫星滴。

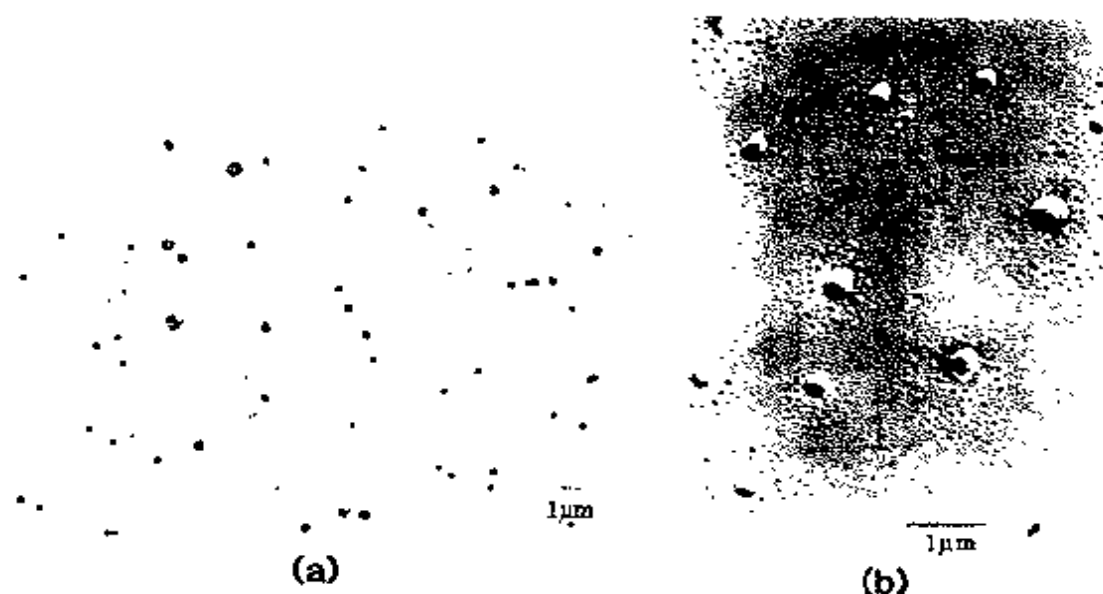


图 8.6 (a)75%硫酸滴与基底上的钙形成  $\text{CaSO}_4$  反应环  
(b)硫酸滴, 在母滴周围碰撞分散成许多小的卫星滴  
取自 Met. Soc., Japan 67. 1989. p151, 图 3a 和 p154, 图 6a

虽然平流层中硝酸蒸汽有相当含量, 在  $23 \sim 25\text{km}$  为  $10\text{ppbm}$ , 但不存在含硝酸盐的质粒。硫酸质粒中也不含硝酸, 而且硫酸质粒的化学成分很均匀, 空间分布也很均匀。在重叠对流层顶, 同时存在平流层硫酸质粒和对流层质粒。即使在平流层中高层, 大多数质粒也是由硫酸组成的。在对流层中随着高度增加, 硫酸盐质粒中的铵分量不断减少。在平流层中较高部位的气溶胶中, 可出现陨星物质。

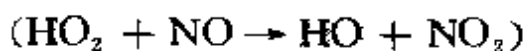
平流层背景气溶胶形成于预存质粒上的异质核化, 凝结核的来源可由对流层上层向平流层输送, 也可通过到达平流层上层的

陨星物质的汽化和再凝结过程产生。导致形成平流层气溶胶的最重要的先驱蒸汽是  $\text{SO}_2$  和  $\text{COS}$ 。在火山活动平静期以  $\text{COS}$  为主要的含硫预存气体。当然因小的火山活动,不断注入平流层低层的  $\text{SO}_2$  也不可忽略。

$\text{COS}$  来自对流层,在平流层中光解产生原子硫。与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{SO}_2$ 。探测表明在平流层低层,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  含量很丰富。在平流层中生成  $\text{SO}_2$ , 最终形成硫酸的初始反应



具有决定性作用,其后的反应包括



平流层中气溶胶质粒主要是混合物,考虑混合物在核化时,混合物的蒸汽压不像纯物质那样限定,例如硫酸水溶液上方硫酸蒸汽压在平流层低温条件下,不确定因子大于 2。平流层中的气粒转化过程可通过如下 5 种方式:①匀质异分子核化,包括二元系统  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 三元或多元系统,如  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , 它们的蒸汽自发结合形成混合质粒。一般来说混合物比纯物质要稳定;平流层中气溶胶质粒以复合系统  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  为主,出现于低温和高湿的极端条件下;②异质分子核化,指在预存的硫酸盐质粒表面 ( $r > 0.15\mu\text{m}$ ), 或小质粒表面(埃根核,  $r > 50 \text{ \AA}$ );③化学基凝聚,表现为硫基的均匀核化过程,此时形成的化学基团不出现能量壁垒;④离子核化,即  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的蒸汽在带电分子团上产生凝结,离子核的电场,使质粒胚胎维持平衡,实际上降低了产生核化的能垒,但由于离子的生命期很短( $\sim 10^3$  秒),限制了离子核化的作用;⑤离子-离子预凝结核。极性相反的大离子团结合形成新的核,新的实体还可通过不断捕获离子而增长,直至变成活跃的凝结核,最后核化成质粒。

气溶胶质粒在核化后将通过凝结过程进一步增长,有些可以

形成典型的背景气溶胶尺度 ( $0.1 \leq r \leq 2.0 \mu\text{m}$ )。当气溶胶质粒被输送至不同的环境时,因温度和水汽浓度的变化,气溶胶质粒的尺度将因凝结或蒸发而改变。由于平流层气溶胶质粒的浓度低,凝聚过程一般不能形成较大的平流层质粒,但约有 50% 的半径小于  $0.1 \mu\text{m}$  的质粒仍可通过凝聚增长,在 1 年内消失。

背景气溶胶的尺度分布,可用修正的  $\Gamma$  - 函数或对数正态函数来拟合。在对数正态分布式中,宽度  $\sigma_{gm}$  和模半径  $r_{gm}$  随时间和部位而变化。

对  $r \geq 0.15 \mu\text{m}$  的平流层气溶胶,其混合比等值线随纬度和高度的变化如图 8.7 所示。混合比峰值出现的高度和量值表现出从赤道向极地减小,最小峰值出现在中纬度。明显地反映存在气溶胶赤道源,原因主要是光化学强度的影响和赤道地区哈得莱环流的上升运动,同时也应考虑赤道地区的火山活动和对流层背景含硫气体通过赤道涌升流进入平流层,后一贡献不可低估,因对流层中的含硫气体,包括来自海洋的二甲基硫 ( $\text{DMS} - (\text{CH}_3)_2\text{S}$ ), 二硫化碳  $\text{CS}_2$ , 来自沼泽地以及火山坑、小火山喷发物的硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{COS}$ , 以及来自工业源的  $\text{COS}$  和  $\text{CS}_2$ , 具有持续和定常特征。伴随副热带急流、极锋急流的重叠对流层顶附近的对流层和平流层交换,以及强对流系统的垂直输送也是重要途径。

平流层背景气溶胶负荷具有年变化。最大负荷出现在 2~3 月,与气溶胶负荷关系密切的散射消光出现在局地春夏季,而最小散射消光在局地秋冬季。对平流层背景气溶胶的长期测量,不仅可了解其负荷的年变化,区分火山喷发气溶胶负荷增强和减弱特征,而且还可以分析其长期变化趋势。人为含硫气体的发射的逐年增加,尤其是  $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{SO}_2$  的工业排放,可能对平流层气溶胶负荷有影响。激光雷达对平流层的气溶胶的探测自 1976 年至今,可把资料分成三个不同周期:1976~1979 平流层气溶胶为低浓度负荷,可视为背景期;1980~1986 由一系列火山的活动及随后的恢复期组成;1986 年以后至新的大型火山喷发之前为缓慢衰减特

征,可视为新的背景。

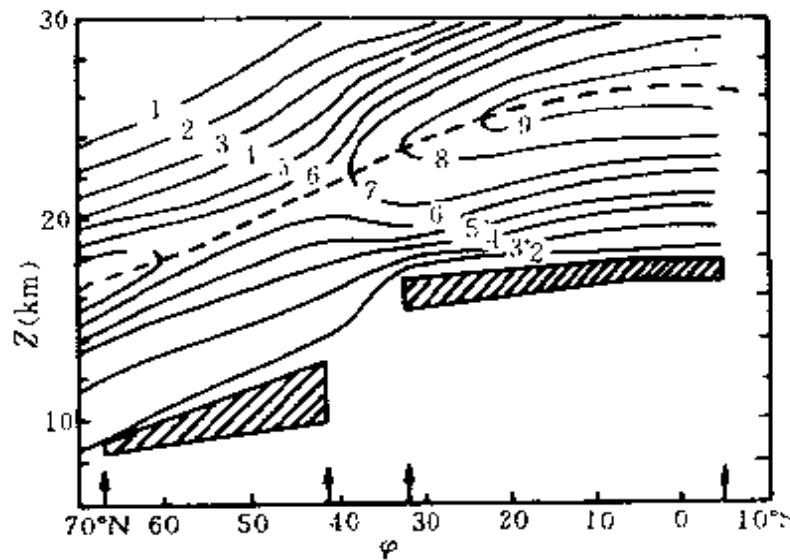


图 8.7  $r \geq 0.15\mu\text{m}$  的气溶胶质粒混合比等值线(单位为  $\text{mg}^{-1}$ )  
(箭号表示探测位置,阴影区为对流层顶,虚线为最大混合比值)

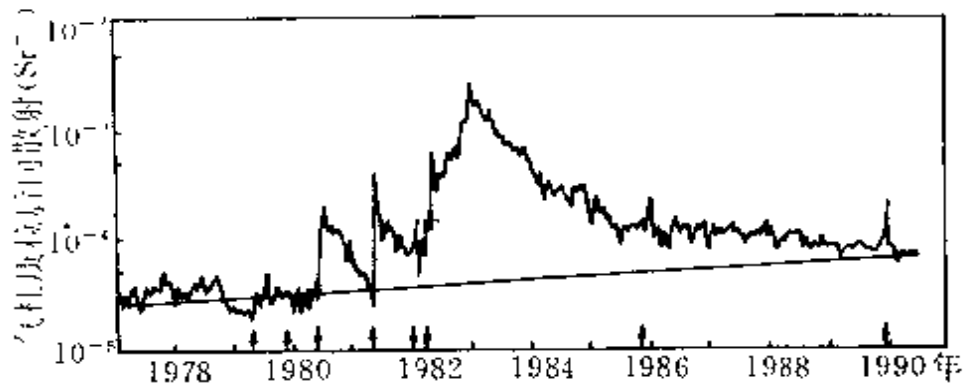


图 8.8 15~30km 高度范围内,694.3 $\mu\text{m}$  波长的光雷达导出的气柱背景质粒后向散射的增强

箭号表示主要火山活动,依次为 La Soufriere, Sierra Negra, St. Helens, Alaid, Nyamuragira, EL-Chichon, Ruiz, Redoubt

从 1979 年全年作为起点,1989 年 9 月~1990 年 4 月为终点构成指数增加曲线,如图 8.8 所示。两组资料至少之前有两年无火山喷发(1979 年低纬的火山活动,仅在 1980 年北半球中纬度有明显影响)。背景气溶胶后向散射和质量的年增长概括成表 8.2。最大值平均高度为 17km,质量最大增长相应于 20km 混合比年增长

5%。由此说明由于长期的人为排放含硫气体,传输至平流层,通过异质化学反应和光化学反应,将引起长期气候效应。

表 8.2 背景气溶胶有关特征的年增长率

| 项 目           | 年增长率(%a <sup>-1</sup> ) |
|---------------|-------------------------|
| 后向散射(15~30km) | 8±1                     |
| 后向散射最大值       | 7±1                     |
| 质量(15~30km)   | 7±1                     |
| 质量最大值         | 5±1                     |

### § 3 火山气溶胶

强烈的火山喷发,可使平流层气溶胶负荷成量级地增加。而且造成火山气溶胶分布的非均匀性明显增大。Kent(1984)估计背景气溶胶的总质量,从对流层顶以上 2km 测量约  $5.7 \times 10^5$  吨,而 St. Helens 喷发注入平流层的总量为  $5.5 \times 10^5$  吨,此值远低于从 Agung 注入平流层的总量,后者据 Cadle(1976)估计为  $1 \times 10^7$  吨,而 Hofmann(1983)估计 EL. Chichon 的注入总量为  $2 \times 10^7$  吨。

为了定量估计火山喷发的强弱,以讨论其对气候,尤其是对温度的影响。Newhall(1982)提出火山爆发指数(VEI)。主要考虑喷射物总体积,喷射云高度、持续时间以及有关定性描述,分为 0~8 级。仅限于火山本身的特征。由于规定当指标不齐备时,常代之以 VEI=2,故 VEI=2 的范围很宽。当考虑其平流层效应时,除了受火山的强度和喷射体积影响外,还决定于注入平流层的含硫气体总量,以及输运特征(即喷发的季节),例如 EL. Chichon 为 VEI4,而 St. Helens 为 VEI5,由此说明单纯依赖 VEI 并不能定量地表征火山喷射后的平流层效应。

1980 年 St. Helens 喷发后,观测到气相匀质核化现象,在 EL. Chichon 喷发 6 个月后测定平流层气溶胶,结果表明 99% 为易挥发成分,均由  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  滴组成,其稀释度决定于温度和湿度。由此说明大多数硅酸盐或火山尘,由于尺度太大( $r > 1\mu m$ ),

不能在平流层中长期存在。

由于未受扰动的平流层中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的蒸汽浓度相对较低,一般不产生由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  以分子形式组合的匀质核化产物。但当火山喷发使  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的分子浓度大量增加时,则可能通过匀质核化产生很小的新质粒。Hofmann(1983)实地测量 EL Chichon 喷发 45 天后的气溶胶尺度分布,明显地表现出双峰型。在预存的背景气溶胶上叠加了核化凝结和凝聚增长的新的气溶胶质粒。其中在新的模径  $r_0 = 0.02\mu\text{m}$  处代表通过匀质核化形成的小质粒。如图 8.9 所示,火山喷发之后一段时间的气溶胶质粒尺度分布,具有双峰或三模对数正态分布形式,但一般随时间变化比较明显,还决定于测量的部位和所用的测量仪器。

航测北极平流层试验(ASSE) I 和 II,分别在 1988 年末至 1989 年初和 1991 年末至 1992 年初进行,正好经历 1991 年 6 月发生在菲律宾的 Mt. Pinatubo 火山喷发前后,这是本世纪最大的一次火山喷发,其注入平流层的气溶胶质粒和气体总量,远远超过前述几次强烈的火山喷发。在北半球中高纬区 20km 高度,用机载气溶胶探头,尺度范围为直径  $0.4\sim 20\mu\text{m}$  的 FSSP-300 进行航测,结果如图 8.10 所示。Mt. Pinatubo 喷发三个月后(图 b),与 1988 年的平流层特征(图 a)中标以 A 视作背景有很大不同,18:00 时浓度显著增加,说明飞机进入火山尘羽,而且火山尘羽向北输送。当飞机飞出尘羽,浓度降低。从 18:40 时至 19:25 时,飞机从 19.5km 降至 15.2km,然后上升,在飞机急降过程中,测得最大浓度(图 b)中标以 C,高为 18km。变化过程为当飞机下降,气溶胶浓度增加,当飞机降至气溶胶浓度最大值以下时,浓度下降,最低高度的时间为 18.8 时。从 19.3 至 20.2 时,飞机又进入未受 Pinatubo 扰动的背景气溶胶层中(图 b)中标以 B。但 20.5 时飞机向南飞时,又进入火山尘羽中。在标以 C 处,最大气溶胶尺度已扩展至  $d_p = 4.0\mu\text{m}$ 。

1992 年 3 月 22 飞机从  $45^\circ\text{N}$  向南飞行,在 20km 高度,浓度相

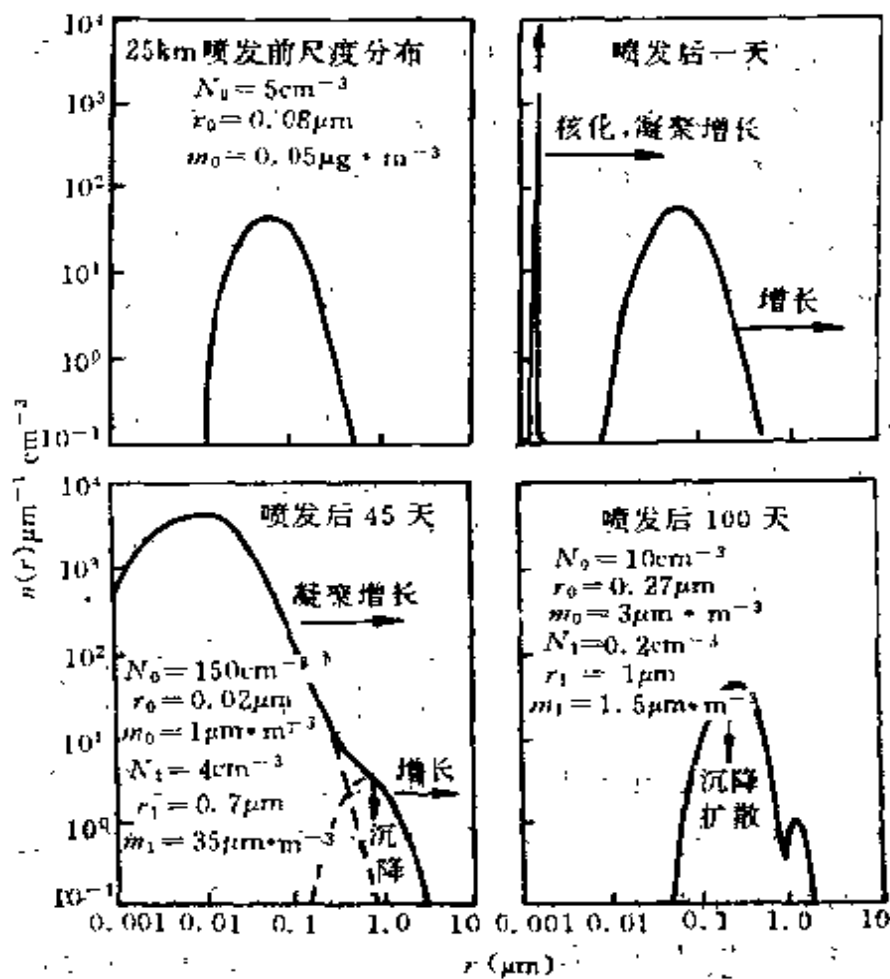
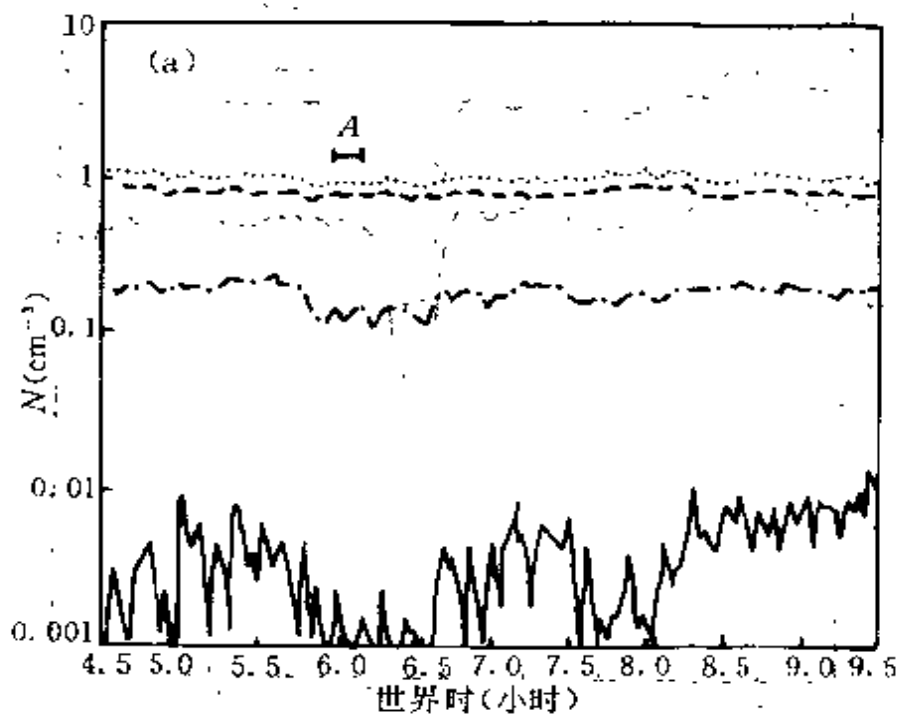


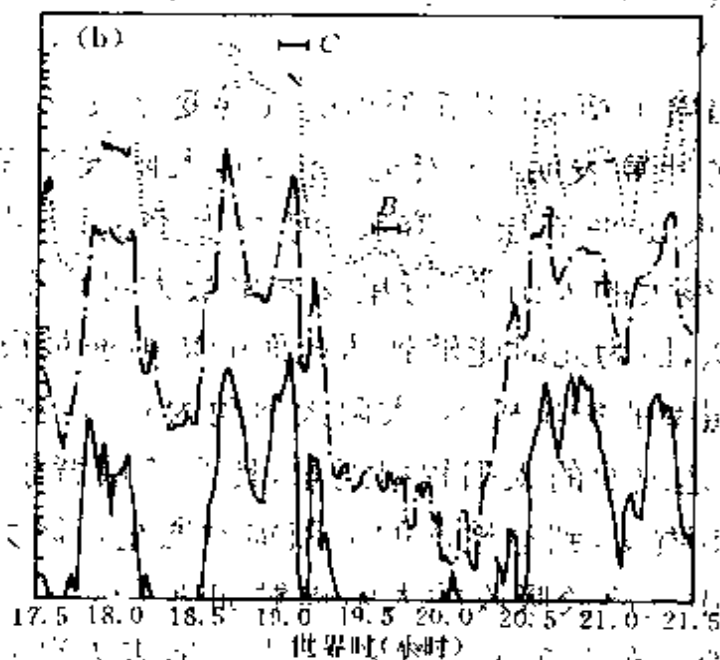
图 8.9 1982 年 EL Chichon 喷发后通过气球携带质粒计数器测量的平流层气溶胶双峰型尺度分布

$N_0, r_0, m_0$  和  $N_1, r_1, m_1$  分别代表双峰分布中相应的总浓度, 中值半径和质量浓度

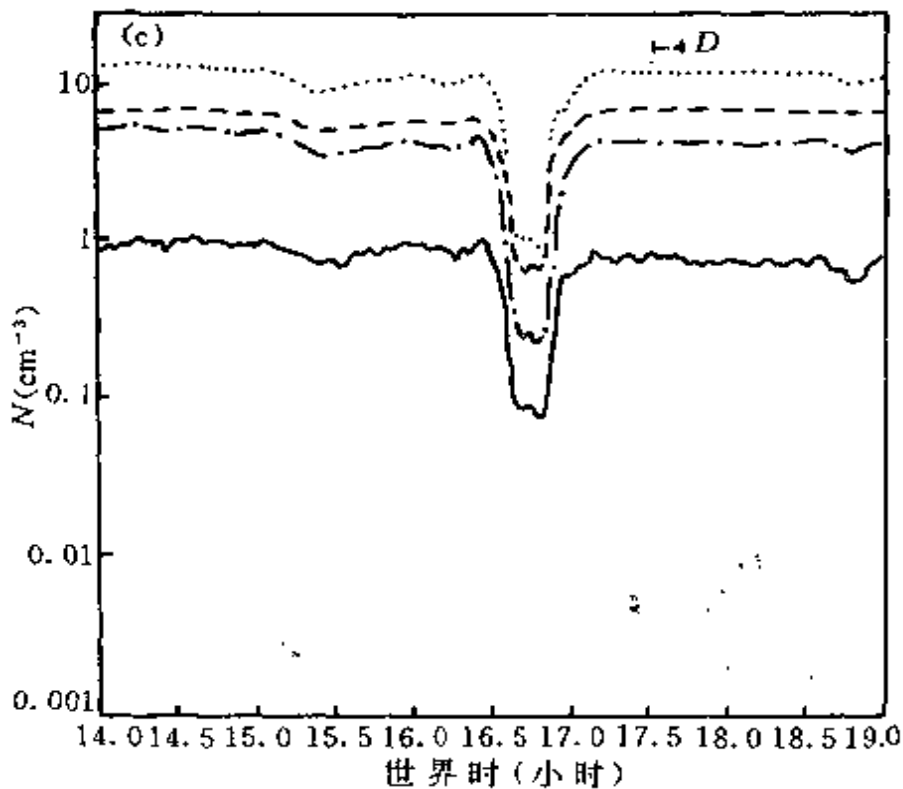
当均匀(图 c)中标以 D, 16.5~17.0 时的浓度突然减小, 为一飞行急降, 飞至低于主要气溶胶层。对  $d_p > 0.4 \mu\text{m}$  的气溶胶质粒浓度, 大于 1988 年末约一个量级, 而  $d_p > 1.0 \mu\text{m}$  的浓度大于 1988 年末约 30~50 倍。表现出最小质粒浓度已减小, 最大质粒浓度也已锐减, 但在 FSSP-300 的测量范围内, 因产生增长和出现聚合而浓度有明显增加。由此说明 Mt. Pinatubo 火山大喷发, 将大量的火山尘和  $\text{SO}_2$  注入平流层, 大大改变了广大地区的气溶胶质粒浓度和尺度分布, 必将通过硫酸质粒表面的异质反应, 影响中高纬度的臭



(a) 1988年12月31日



(b) 1991年9月17日



(c)1992年3月22日

图 8.10 机载 FSSP-300 在平流层航测的气溶胶测量在 120 秒平均结果  
 $N(\text{总量}) \cdots \cdots N(0.37 \sim 0.60) \text{---} N(0.60 \sim 0.99) \text{-} \cdot \cdot \cdot N(0.99 \sim 3.97) \text{---}$

氧层结构和辐射平衡,并引起深远的气候变化效应。

辐射传输计算表明(汪宏七,1992),太阳天顶角为  $80^\circ$  时,对短于 1 年的火山平流层气溶胶,海面上空的行星反射率增至 0.34,对浓度很大的火山尘,行星反射率最大可增至 0.5。沙地和雪面情况类似,因为此时能够到达地面的辐射通量很小,地表反照率对行星反照率的影响极小。太阳天顶角为  $0^\circ$  时,对短于 1 年的火山气溶胶,到达地面的太阳辐射通量,比平流层背景气溶胶减少 3~4%,强火山喷发,到达地面的太阳辐射通量可降为通常值的 1/10 左右。火山气溶胶吸收的太阳辐射加热了大气,大气加热率随不同的气溶胶分布而变化。图 8.11 表示地表为海面,太阳天顶角为  $60^\circ$  时,热带大气不同气溶胶状况下,太阳辐射加热率的垂直分布。图中上下两组曲线,其横坐标相应于不同的加热率值。由于火

山喷发,火山气溶胶的吸收,在平流层下部和对流层上部的大气加热率远大于背景气溶胶时的大气加热率。而且火山气溶胶浓度愈大,相应的加热率愈高。由于散射和上层大气的强吸收,到达对流层下层和地面的太阳辐射通量显著减小。引起低层大气加热率和地面温度明显降低。

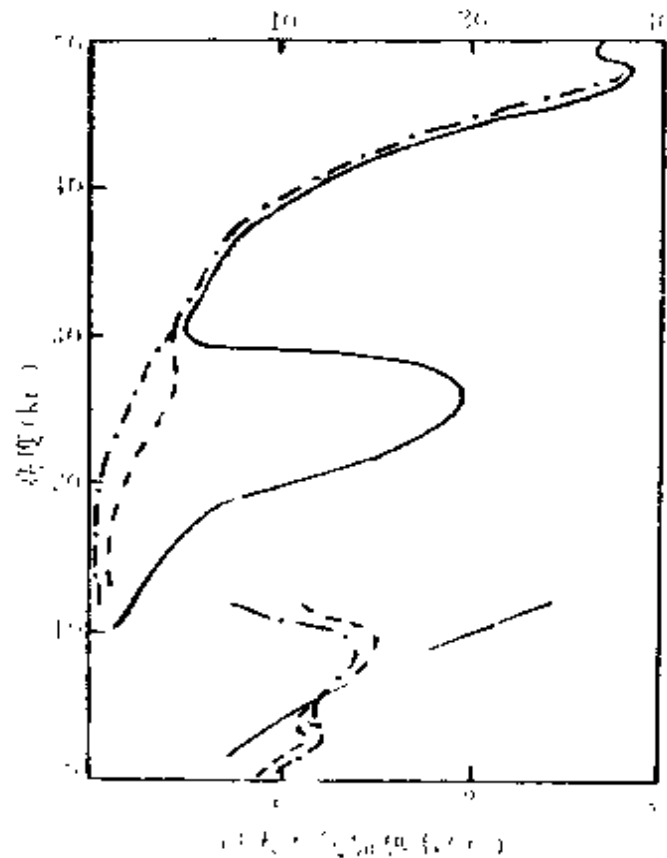


图 8.11 不同气溶胶分布时的太阳辐射加热率  
 —•—•— 平流层背景气溶胶廓线  
 - - - 短于 1 年火山平流层气溶胶廓线  
 — 短于 1 年火山平流层气溶胶浓度  $\times 10$  的廓线

参考背景气溶胶质量浓度和数浓度,可确定火山气溶胶的衰减曲线,求得衰减率如图 8.12 所示。图中火山气溶胶呈指数衰减,  $1/e$  的衰减时间分别为 313, 245 天。

由激光雷达测量发现,对 Fuego 火山(1974)来说,其整体气溶胶后向散射,  $1/e$  衰减时间为 12 个月,而 Agung 火山(1963)为 18 个月,EL. Chichon(1982)为 12 个月。

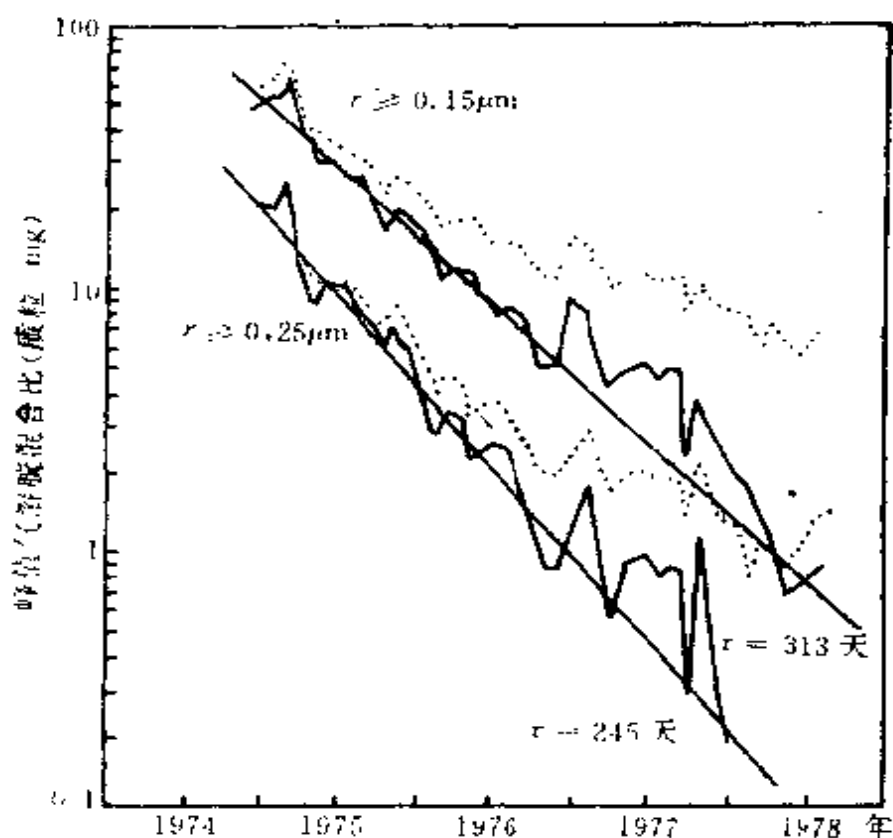


图 8.12 火山气溶胶峰值混合比衰减曲线  
 点线表示实测资料,连续线表示对  $r \geq 0.15$  和  $r \geq 0.25 \mu\text{m}$  质粒,背景混合比分别为 6 和  $1.1 \text{mg}^{-1}$  的订正后的值  
 直线表示对 1975 年 3 月~1976 年 11 月的资料的拟合结果

火山气溶胶的位移和弥散,决定于火山的地理位置、喷发强度和喷发季节。同时由于水平风垂直切变的不同,火山喷发物在平流层和对流层中,可遵循完全不同的轨迹。

火山气溶胶除含硫物质外,还包含含量低的其它物质,如 Cl 和  $\text{NO}_x$ ①,实测发现 St. Helens 喷发后,火山尘大多数  $r > 3 \mu\text{m}$ ,而且许多裹以硫酸溶液。EL. Chichon 的火山气溶胶的组成和尺度分布更复杂,除火山尘硫酸质粒外,空气动力学半径为  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  的卤化物也很丰富,这些质粒可能来自富氯碱性岩浆。

强烈火山喷发的大气效应,主要表现为  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和

① 为  $\text{NO}_x, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_2, \text{HNO}_3$  六种氮的氧化物的总和。

核化形成气溶胶,从而引起平流层吸收辐射加热,对流层和地面冷却。这是最重要的效应。另外把水汽和其它痕量气体,如氯等注入平流层可能引起平流层臭氧层的衰减,表现为由火山喷发云引发辐射不平衡,从而改变臭氧的产生和输运。

## § 4 极地平流层云

当平流层气溶胶遇到极端低温( $T < 195\text{K}$ )时,质粒的尺度将惊人地增大,导致云的形成。因这样的极端低温,通常出现于极区的冬季,故这样的气溶胶质粒群体称为极地平流层云(PSCs)。通过平流层气溶胶测定-I (SAM-I)试验的深入研究,认为极地平流层云,形成于平流层背景气溶胶质粒上通过超量水汽凝结形成。当环境温度降低时,硫酸溶液滴表面的平衡水汽分压将迅速减小,从而使硫酸溶液滴凝结更多的水分而长得较大。硫酸溶液滴迅速增长的最后阶段将被稀释到几乎接近于纯水,从而可产生冻结。Toon (1986)和 Crutzen (1986)分别提出,在形成极地平流层云质粒时,硝酸和盐酸蒸汽可碰撞质粒表面。Poole (1987)提出的模式模拟表明,在极地平流层云中,若考虑硝酸参与,则与机载激光雷达的测定更相符。目前已明确极地平流层云具有多重增长阶段,初始阶段形成 I PSC<sub>1</sub>,其中包含了硝酸三水合物晶体,尺度范围约  $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ ,环境温度稍高于水汽的霜点。随后的阶段形成 II PSC<sub>1</sub>,主要为温度低于水汽的霜点的冰晶组成,尺度范围为  $10 \sim 100\mu\text{m}$ 。

### 1. PSC<sub>1</sub> 的形成

平流层中的温度和湿度对硫酸溶液滴的增长的影响,如图 8.13 (Steels, 1981) 所示。图中点划线表示的最大过冷却状态是硫酸含量百分数的函数,是由 Hallett (1967) 根据硫酸溶液滴中水的冻结点的温度差预测的。在平流层当硫酸溶液滴冷却,因潮解而稀

释时,它可持续呈过冷却状态,直至匀质冻结或首次异质核化冻

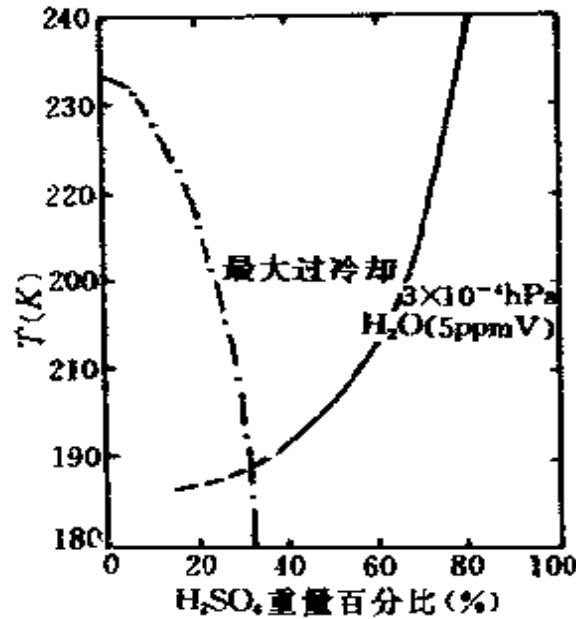


图 8.13 硫酸溶液滴的重量百分比和最大过冷却随温度的变化

结。显然匀质冻结应出现于图中双曲线的交点所相应的温度上。有关平流层云的研究中,均假定硫酸滴温度降至 195K 之前即产生冻结,此温度接近于硝酸三水合物  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (NAT) 上方硝酸饱和的温度,故硝酸三水合物就会凝结在背景硫酸质粒上。但从机载 FSSP-300 的探测表明,大多数硫酸滴潮解后仍保持液态直至 193K。此时它不是 PSC 质粒核化的有效核心。Dye(1992)假定在稍低温度下(191~192K)硫酸滴冻结,并在形成平流层云中起作用,此时相应于 NAT 上的硝酸过饱和度  $> 10$ 。图 8.14 表示 1989 年 1 月 24 日 FSSP-300 航测得到的硫酸滴通过潮解增长、初始 PSC 质粒和充分增长的 PSC 质粒的尺度分布。图中 A 表示在 205K 的硫酸质粒尺度分布,B 为 199K,C 为 194K,相当于 NAT 上方达硝酸过饱和,表明在质粒分布尾部大滴稍有增长,可视作是在较大硫酸质粒上形成的新的 PSC 质粒。这种增长易从表面积分布图[图 8.14(b)]上看出来。D 表示在 189K 时在 PSC 云体的主要部位的质粒尺度分布,其中所有的硫酸质粒均已活化。

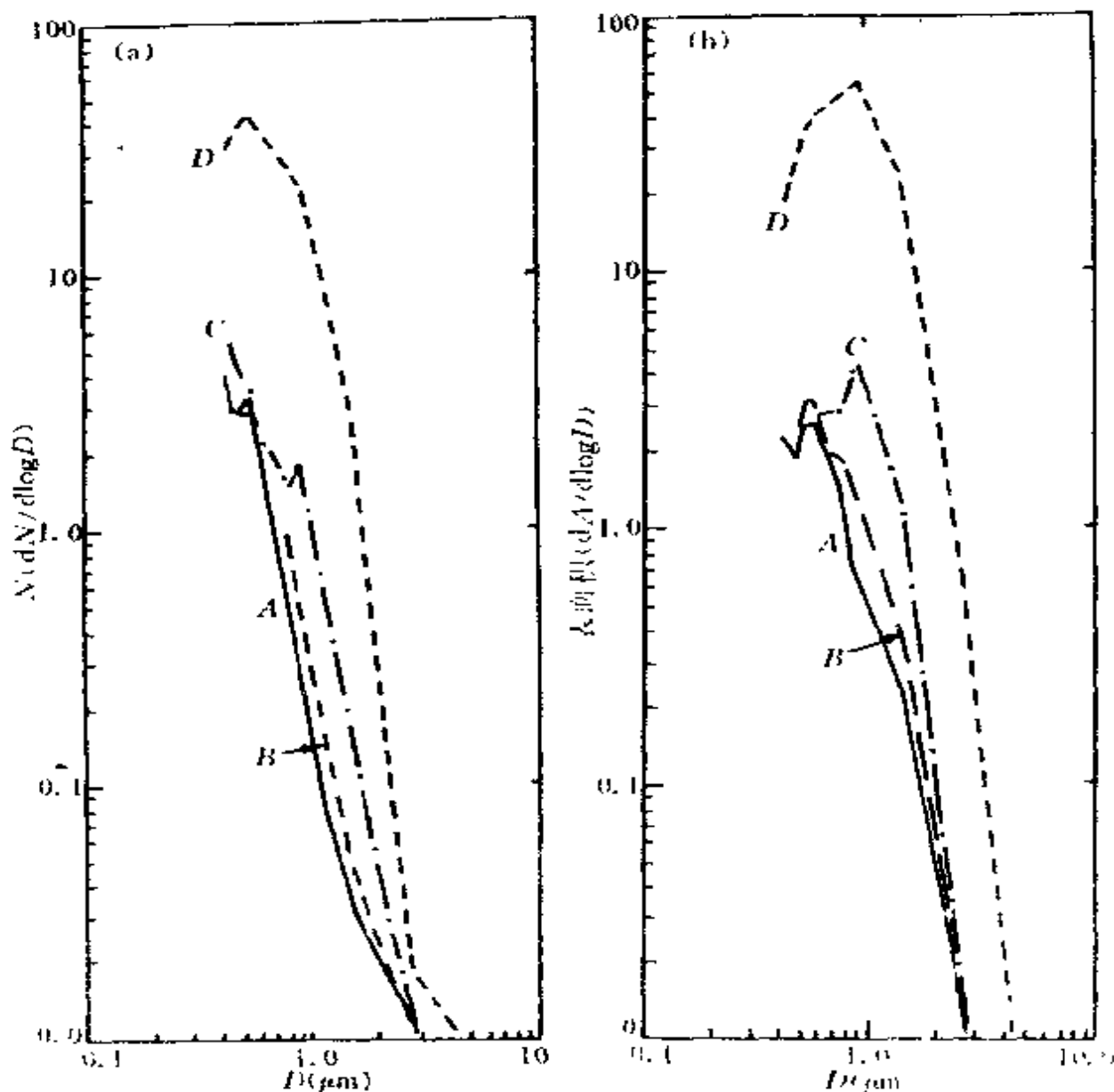


图 8.14 20km 高度附近, FSSP-300 航测 300 平均  
(轨迹 60km) 的质粒尺度分布(1989 年 1 月 24 日)

在南极的观测表明, PSC<sub>s</sub> 的出现其温度非常接近于硝酸饱和 ( $\sim 195\text{K}$ )。由于平流层中不存在使冻结硫酸质粒融化的机制, 一旦它们在气块中产生冻结, 即可一直维持冻结状态, 并充作 NAT 质粒的有效核心。因南极温度远低于北极 ( $< 188\text{K}$ )。在冬末用 FSSP 在南极航测 (Faley, 1989) 时, 所有硫酸质粒均已冻结。两个极地相比, 关键是气团的冷却率, 它控制了硝酸的形成和增长。

## 2. 南极臭氧衰减和平流层异质化学

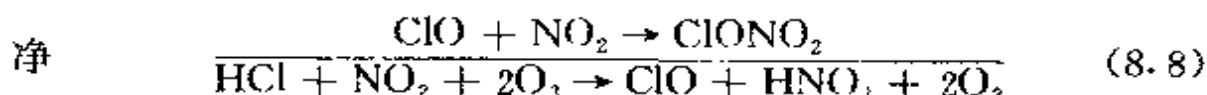
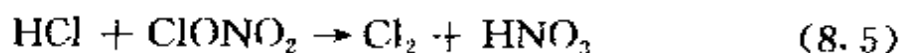
南极春季平流层臭氧迅速衰减,促进了对极地出现的冰和类冰质粒的异质化学的研究,曾提出不少科学假设,来解释南极臭氧洞现象,如无化学的动力的或气象的过程,伴随太阳循环的氧化氯反应的破坏作用以及由人为施放的氯氟烃(CFC<sub>s</sub>)引起的氯化学反应。后者受到南极平流层观测结果的支持,而且基于实验研究和计算机模拟计算的基础上。

氯氟烃(CFC<sub>s</sub>)是工业化合物,用作冰箱制冷循环液、溶剂,电脑工业净化剂、塑料发泡剂,因其化学惰性,滞留时间可长达百年。这类化合物主要在热带平流层,由太阳紫外辐射光解。人们早就认识到平流层 O<sub>3</sub> 将受到 CFC<sub>s</sub> 光解作用产生的氯化化合物的影响。

CFC<sub>s</sub> 光解产物到达高纬平流层,主要是氯化氢 HCl 和硝酸氯 ClONO<sub>2</sub>,虽然这两种化合物并不直接与 O<sub>3</sub> 反应。它们是惰性氯的储存器。但在极区可稳定地引向气相化学和光化学反应,而且极地平流层云提供了产生异质化学反应的表面,如上述两种氯储存器之间的反应。

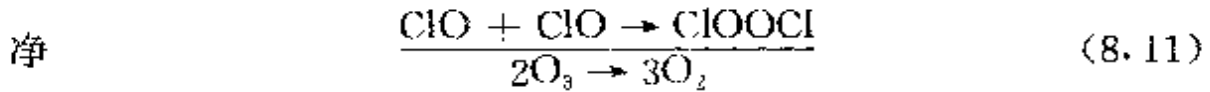


其中的反应产物分子氯,立即释放成气相,而硝酸保持呈冻结状态。Cl<sub>2</sub> 很易光解,即使在南极春季很弱的光作用下,也能产生自由氯原子。从而参与催化 O<sub>3</sub> 分解的循环。这种异质过程分成两个步骤:①氯从光化不活跃转化为受激形式;②二氧化氮从气相移出。可表示成如下的系列反应:

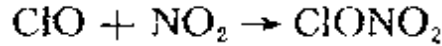


下面的催化循环包含了一氧化氯,ClO 的自身反应,产生过氧化氯

ClOOCl (Molina, 1987)。



上述循环似应为观测到的南极  $\text{O}_3$  衰减的主要过程。其它重要的循环包括  $\text{BrO}$  和  $\text{ClO}$  之间的反应或  $\text{HOCl}$  的光解反应。 $\text{NO}_2$  趋于缓解氯对  $\text{O}_3$  的破坏。在极地平流层云中,因硝酸的参与而导致  $\text{NO}_2$  从气相移出,从而增强了催化循环效率,否则  $\text{NO}_2$  将通过形成硝酸氯而清除氯自由基,即



最近的外场研究表明,平流层的组成,确实受到了很大的扰动,与上述化学过程一致,表现为可变的低浓度气相  $\text{HCl}$ , 很高浓度的  $\text{ClO}$  自由基,超过 1ppb,以及很低含量的  $\text{NO}_2$ 。

原先未充分考虑通过极地平流层云中  $\text{HCl}$  与  $\text{ClONO}_2$  之间的反应。实验研究表明首先  $\text{HCl}$  进入极地平流层云质粒,然后  $\text{ClONO}_2$  分子与质粒表面碰撞,其间的反应概率很高。该过程的时间尺度不超过几十毫秒。通过离子机制的可能性很大。

在南极春季早就注意到平流层气溶胶浓度与  $\text{O}_3$  含量呈负相关的特征。因破坏南极臭氧层的异质化学反应,决定于硫酸气溶胶浓度和水滴表面积。

在 EL.Chichon 喷发后的 1982 年后半年和 1983 年,平流层气溶胶浓度明显增加,同时出现平流层  $\text{O}_3$  的衰减,图 8.15 表示平

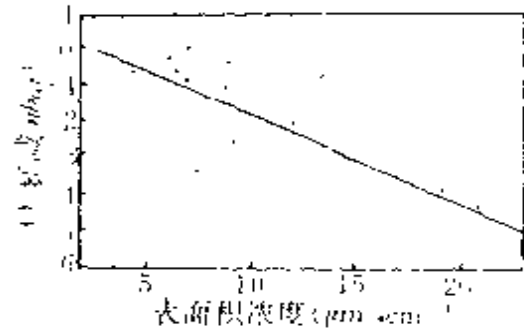


图 8.15 臭氧衰减与硫酸气溶胶表面积浓度的相关(1982/1983 在 EL.Chichon 喷发后观测拟合)

流层气溶胶质粒表面积浓度与  $O_3$  衰减的相关性,资料取自 1982 年 11 月~1983 年 7 月的观测值,出现的高度为 17~24km,平均臭氧分压在此高度范围内变化于 100~150hPa。当然上述  $O_3$  衰减现象也被解释为与准两年振荡的输送效应有关,可能是这两种因素的共同作用。

## § 5 人为源的影响

平流层中人为气溶胶质粒源的影响愈来愈明显,其中主要是超音速飞机(SST)发射的  $SO_2$  和烟炱,火箭排泄的  $Al_2O_3$  质粒以及工业生产排放的  $SO_2$ 、COS、 $CS_2$  和 CFC<sub>s</sub>。它们分别通过直接注入或涡动扩散进入平流层,增加气溶胶负荷,影响平流层  $O_3$  层。

Hofmann(1978)在 23km 高度检测飞机尾迹,发现其中 CN 浓度比背景值增大一个量级。通过这一实例,结合其它探测结果,普遍认为平流层气溶胶已经蒙受人类污染影响。Hofmann(1980)基于 1957 至 1979 年的观测资料,其间未受强烈火山喷发影响,指出 20 年来平流层背景气溶胶中的大质粒浓度已稳定增加,增量每年达 9%。最近 10 年来无火山平流层背景气溶胶浓度仍持续增加(Hofmann,1990),年增量 5%~7%。

图 8.16 表示大型超音速机群发射的  $SO_2$  和烟炱对平流层气溶胶浓度的预测模拟计算。超音速飞机可引起平流层气溶胶的质量负荷和光学厚度增加 10%~20%。虽然这种预测不一定完全实现,但明显的影响总是存在的。烟炱主要位于最小气溶胶尺度。 $SO_2$  参与  $H_2SO_4$  质粒的核化凝结和增长,若向平流层输送石墨碳,还将明显增加气溶胶的吸收能力。

定期的火箭探测和不时发射人造地球卫星,它们排泄的  $Al_2O_3$  尘几乎普遍存在,其尺度分布已为实地取样观测所证实,这就大大增加了平流层中的大质粒浓度。由于工业燃烧排放,若设 COS 增加 10 倍,相应的平流层气溶胶的质量负荷和光学厚度将

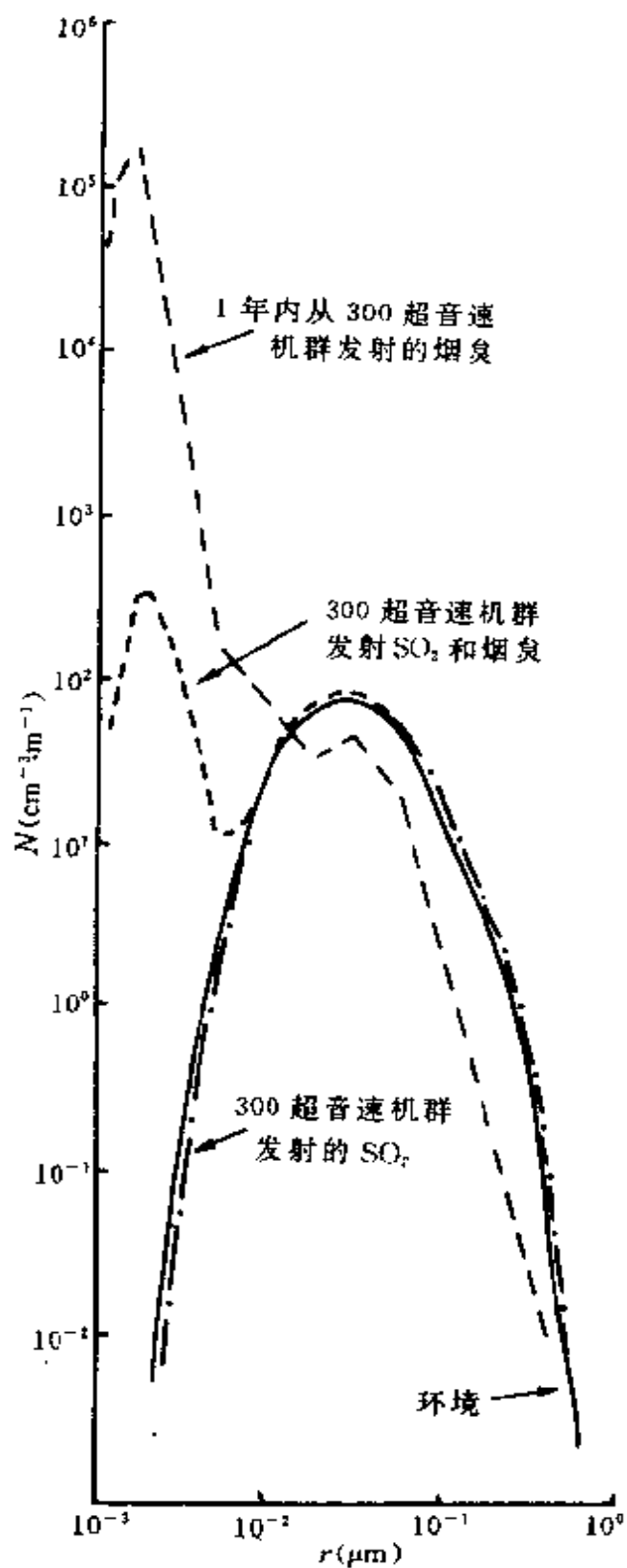


图 8.16 对超音速机群排放的  $\text{SO}_2$  和烟炱, 在 20km 引起气溶胶尺度谱变化的预测  
 ( $\text{SO}_2$  全球发射率为  $2.9 \times 10^7 \text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$  烟炱  $8.7 \times 10^6 \text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ )

增加4倍。Turco(1980)估计这种附加的消光作用,可引起全球表面降温0.1K,已达可引起气候变化的变温阈值。虽然平流层中这些质粒增加引起的红外消光与温室气体的强迫作用符号相同,但远小于其增加行星反照率的冷却作用。

近年来一些异常事件引起对平流层气溶胶的影响,受到了人们的关注。图8.17表示近年在美国怀俄明州Laramie对 $r > 0.15\mu\text{m}$ 气溶胶廓线的测量结果。其中1987年5月29的一次探测,从地面开始气溶胶浓度异常增强,通过约10km的对流层顶进入平流层。对流层顶附近浓度达 $10\text{cm}^{-3}$ ,而在20km附近与正常大质粒浓度( $1\text{cm}^{-3}$ )相当。而7月8日的第二次探测在10~14km表现为明显的平流层残存层,浓度仍维持在 $3\text{cm}^{-3}$ 。但此层在7月底的探测中已不复存在。当时无火山喷发的报告,但5月6~22我国黑龙江大兴安岭森林火灾,产生范围宽广的烟云,可由人造卫星跟踪几千公里。其中一部分烟尘可能已进入平流层。若此判断正确,则该例为有关核冬天<sup>①</sup>理论的气候研究提供了一个重要的观测实例。促使人们重视有关核冬天的科学预测。

若核袭击特大城市,则大面积的城市燃烧、爆炸,将远比生物质燃烧的烟尘强烈得多,进入平流层的烟尘将引起严重的气候变化。

1991年2月科威特境内732口油井,被伊拉克军队点燃,造成科威特油井大火。每天燃油 $8.4 \times 10^4$ 吨,持续了10个月。由于开始燃烧的季节和当地的地理环境,油井烟尘通常限于对流层4~5km以内,在不稳定层结下偶而到达8km,未进入平流层。故烟尘气溶胶只对源区及邻近地区造成了明显的气候变化。源区200km范围以内,白天气温下降 $10^\circ\text{C}$ ,其局地降温效应与有限度的核冬天降温处于同一量级。由于森林大火、油井大火以及火山喷

---

<sup>①</sup> 全球核战争造成大量烟尘注入平流层,引起地面大幅度降温,大范围干旱,光照缺乏所导致的全球性农业、生态灾难性后果,以低温冰冻为主要表现的长期气候效应。

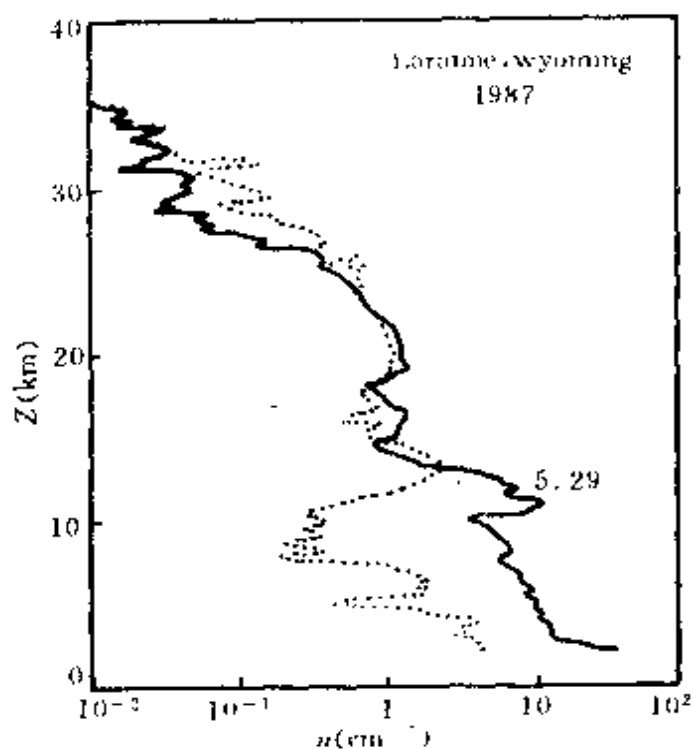


图 8.17 1987 年在美国拉勒米(Laramie)用气球携带的质粒计数器测定的  $r \geq 0.15 \mu\text{m}$  浓度廓线

发与核冬天有很多相似之处,上述有关异常事件引起的人为源的影响已对核冬天理论作了一些有意义的旁证。

# 第九章 大气气溶胶的电学和光学性质

大气中许多气溶胶质粒携带一个或多个电荷,它在大气电场中将受静电力的作用,可应用于空气净化、污染测量和气溶胶取样与测定。同时荷电的气溶胶质粒作为大离子,其电迁移率将影响大气中的晴天电场、大气电导率和传导电流,从而影响通讯、遥感等科技领域。

气溶胶的光学性质直接产生众多大气光象,如霞、华、晕、虹等,其中最为明显的是气溶胶引起的能见度降低。气溶胶对太阳辐射的散射和吸收作用,可显著地改变到达地表的太阳辐射能,同时气溶胶参与大气中的热辐射传输。气溶胶的光学效应可应用于灵敏地测量气溶胶浓度和尺度分布。

本章概述大气气溶胶的电学和光学性质,包括气溶胶的荷电机理、大气电导率的变化和荷电对质粒聚合的作用;气溶胶的消光理论、消光特征和能见度理论及应用。

## § 1 大气气溶胶质粒的荷电和稳态电荷分布

大气中的起电分为晴天起电和雷暴起电。虽然晴天起电远小于雷暴起电,但雷暴占有的全球面积又远小于晴天,从全球总体考虑,两种起电作用基本相当。雷暴起电为晴天起电提供了源,而晴天的大气离子又是雷暴起电机制的背景条件。观测表明,晴天大气始终存在方向垂直向下的大气电场,即大气相对于地表带正电荷,而地表带负电荷。晴天垂直电场在地表约  $130\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,随高度呈指数递减,而雷暴云下电场高达  $10^4\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,闪电时更高。地表与电离层的总电位差约  $3 \times 10^5\text{V}$ ,泄漏电流平均约  $3 \times 10^{-12}\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

## 1. 大气电离源

引起对流层大气电离的电离源,主要有三种:空间的宇宙线,地壳和大气中的放射性物质辐射的射线。以上是全球范围内经常起作用的电离源。此外还有闪电放电,火山喷发、森林火灾、尘暴、雪暴等过程产生的大气电离作用,后者属于局部的偶而出现的次要电离源。

电离源的强度以其产生的大气电离率来表征,定义为单位体积和单位时间内大气分子被电离源电离为正、负离子对的数,以 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 表示。同一强度的电离源,其所产生的大气电离率还与大气密度有关。

地壳中含有镭、铀、钍等放射性物质,它们不断辐射 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 射线。其中 $\alpha$ 射线由氦原子核组成,电离能力虽强,但贯穿本领较差,它对大气的电离作用可忽略; $\beta$ 射线为电子流,电离能力虽较弱,但贯穿本领比 $\alpha$ 射线强,在地表产生的大气的电离率约 $0.3 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\gamma$ 射线为光子流,电离能力最弱,然其贯穿本领最强,在地表产生的大气电离率约 $3.2 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,因此 $\gamma$ 射线是地壳辐射的射线中的主要电离源。

大气中含有氡等微量放射性物质,主要来自地壳和工业排放的放射性污染物,由上升气流和大气湍流携带和扩散至离地表4~5km的大气中。在近地层中 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 各射线产生的大气电离率分别为4.4,0.15,0.03 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,由此说明 $\alpha$ 射线是大气中辐射的各射线中的主要电离源。

海洋中及其上空的放射性物质,比地壳中和陆地上空的放射性物质少得多,其所产生的大气电离率仅为陆地近地层大气电离率的百分之几,甚至远小于宇宙线在海面产生的大气电离率。

宇宙线由能量为 $10^8 \sim 10^{20} \text{ eV}$ 的高能质子组成,可贯穿大气到达地表,并可因撞击大气原子、分子而形成中子和介子,构成次级宇宙线,并促使大气电离。因受地磁极偏转,其强度随纬度增加

而增大,在赤道海面的大气电离率为  $1.5\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $40 \sim 50^\circ$  纬区增至  $1.9\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2. 大气离子的物理特性

大气离子特性主要由三个参量表示,即离子电荷、离子半径和离子迁移率。

大气离子一般只带一个元电荷,只有较大的大气离子才可能带一个以上元电荷。

元电荷即电子电荷  $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ 。大气离子尺度以离子半径表示,对非球形离子即其等效半径,其变化范围从  $10^{-8}\text{cm}$  至  $10^{-4}\text{cm}$ ,后者相应于较大的气溶胶质粒荷电。大气离子迁移率定义成在单位电场强度中的离子末速度  $Z = V_{TE}/E$ ,其中  $E$  为电场强度, $V_{TE}$  为离子末速度,常取  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  为单位。它表示大气离子在电场中运动的特征,也间接表示大气的导电性。对荷电的气溶胶质粒,在 Stokes 区,使静电力等于 Stokes 阻力,可得静电末速度

$$neE = \frac{3\pi\eta V_{TE}d_p}{C_c}, \quad V_{TE} = \frac{neEC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (9.1)$$

还可用质粒的机械迁移率  $B$  表示[(3.33)式],如

$$V_{TE} = neEB \quad (9.2)$$

若考虑超过 Stokes 区,则类似于在  $Re > 1$  条件下,计算  $V_{TE}$ ,按(3.12)式可得

$$neE = C_D \frac{\pi}{8} \rho_g d_p^2 V_{TE}^2$$

解出  $C_D$

$$C_D = \frac{8neE}{\pi\rho_g d_p^2 V_{TE}^2}$$

两端乘以  $Re^2$ ,即

$$C_D Re^2 = \frac{8neE\rho_g}{\pi\eta^2}$$

此时即可计算  $C_D Re^2$ , 而无需已知  $V_{TE}$  值或静电末速条件下的  $Re$  值, 再由  $C_D Re^2$  按  $V_{TE} = f[C_D Re^2]$  的经验方程 (Davies, 1945) 或图 3.2 以及  $C_D Re^2 - Re$  的表 (Hinds, 1982) 即可求得  $V_{TE}$ 。当  $Re > 1$  时, 静电末速大于 (9.1) 式的值。为了进行比较, 表 9.1 列出电子、离子和不同气溶胶荷电质粒的电迁移率。由表可见高荷电质粒在中等电场强度下, 即达高速迁移。即使大气弱电场下, 直径小于  $0.2\mu\text{m}$  的荷电元电量质粒, 其静电末速度仍大于沉降末速。

电迁移率与机械迁移率之间的关系为

$$Z = neB \quad (9.3)$$

表 9.1 标准条件下电子、离子和气溶胶荷电质粒的电迁移率

| 直径 ( $\mu\text{m}$ ) | 电子迁移 $Z$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |                        |
|----------------------|---|------------------------|
|                      | 元电量 (e)   | 最大荷电量 (荷电限)            |
| 电 子                  | $6.667 \times 10^{-2}$  |                        |
| 负空气离子                | $1.567 \times 10^{-4}$  |                        |
| 正空气离子                | $1.40 \times 10^{-4}$   |                        |
| 0.01                 | $2.067 \times 10^{-6}$  | $7.333 \times 10^{-4}$ |
| 0.1                  | $2.733 \times 10^{-7}$  | $9.333 \times 10^{-4}$ |
| 1.0                  | $1.10 \times 10^{-9}$   | $2.467 \times 10^{-3}$ |
| 10                   | $9.667 \times 10^{-11}$   | $6.667 \times 10^{-3}$ |
| 100                  | $9.333 \times 10^{-12}$   | $1.067 \times 10^{-2}$ |

### 3. 气溶胶质粒荷电

气溶胶质粒有三种荷电机理: 扩散荷电, 场致荷电和静电起电。其中前两者要求存在单极性离子, 可由放射性电离、宇宙线、紫外辐射、火焰以及电晕放电等作用产生离子, 而电晕放电可产生高浓度单极性离子, 并可用于产生高荷电气溶胶质粒。

#### (1) 扩散荷电气

溶胶质粒与单极性离子混合, 由离子与质粒间的随机碰撞而荷电。此时无需外电场, 大致与质粒的物质属性无关, 因离子的热运动和质粒的布朗运动而产生碰撞, 故称为扩散荷电。当质粒的荷

电量积累时,它所产生的电场趋于排斥附加的离子[球形导体的静电能为,对电介质质粒,还应包含一附加因子  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ ,但只要介电常  $\epsilon$  并非很趋近于 1,此因子可略],使离子到达率减少,并将达到一稳定态。可考虑用描述气体平衡系统中不同能态分布的经典统计力学中的 Boltzmann 速度分布律来简单说明质粒的起电。由于质粒荷电量增加,使得速度较大足以克服排斥力的离子数愈来愈少,质粒的荷电率渐趋于零。在 Boltzmann 分布中,带有  $n$  个元电量的质粒数与  $\exp[-(ne)^2/d_p kT]$  成正比。对一在平均单极性离子浓度  $N_i(\text{cm}^{-3})$  中开始为中性直径  $d_p$  的质粒,在时段  $t$  内通过扩散荷电获得电荷数  $n$  的近似表达式(White, 1951)为

$$n = \frac{d_p kT}{2e^2} \ln \left[ 1 + \frac{\pi d_p \bar{C}_i e^2 N_i t}{2kT} \right] \quad (9.4)$$

$\bar{C}_i$  为离子平均热运动速度 ( $\bar{C}_i = 2.4 \times 10^4 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )。在标准条件下,对直径  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  的质粒,  $N_i t > 10^6 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$ , (9.4) 式的正确性在数值因子 2 以内。对  $d_p < 0.2 \mu\text{m}$  的荷电质粒,即使存在静电场时,仍以扩散荷电为主。

## (2) 场致荷电

在电场中离子沿与质粒表面相交的电力线迅速运动,与质粒碰撞而使质粒荷电,称为场致荷电。它是大气气溶胶质粒荷电的重要机制。当球形质粒位于均匀电场中,它将使电场变形,变形程度决定于质粒的介电常数和质粒的荷电量。对一未荷电的质粒,  $\epsilon$  愈大,辐合在质粒上的电力线愈多,随着质粒荷电量的增加,外电场与质粒电场叠加,使得离子不再向质粒表面辐合,此时达最大荷电条件,相应的质粒荷电称为饱和荷电。

在扩散荷电可忽略的条件下,当电场强度为  $E$ , 离子浓度为  $N_i$ , 在时段  $t$  内,质粒获得的电荷数  $n$  (White, 1951) 为

$$n = \left( \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2} \left( \frac{Ed_p^2}{4e} \right) \right) \left( \frac{\pi e Z_i N_i t}{1 + \pi e Z_i N_i t} \right) \quad (9.5)$$

$Z_i$  为离子迁移率,近似等于  $1.5 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(9.5)式右端前两因子的乘积表示饱和荷电  $n_s$ , 即在给定荷电条件下充分长时段后质粒所达到的荷电量, 也称为质粒荷电限。

$$n_s = \left(1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right) \left(\frac{E d_p^2}{4e}\right) \quad (9.6)$$

当质粒表面因荷电积累产生的表面场强达到该表面同时发射电子或离子所要求的场强  $E_s$  时, 即达到最大荷电限。球形质粒荷电限为  $\frac{E_s d_p^2}{4e}$ 。饱和电荷既决定于质粒物质, 即从  $\epsilon = 1$  的  $n_s = 1$ , 至  $\epsilon \rightarrow \infty$  的  $n_s = 3$ 。介电常数反映在一固定电位下, 不同物质产生的相对电场强度, 大多数物质  $1 < \epsilon < 10$ , 空气  $\epsilon = 1.00059$ , 石英  $\epsilon = 4.3$ , 纯水  $\epsilon = 80$ , 导体  $\epsilon \rightarrow \infty$ ; 饱和电荷还与质粒的表面积和静电场强度成正比。

表 9.2 场致荷电和扩散荷电及其联合效应的不同计算方法比较 ( $N, t = 10^7 \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

| 质粒直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 元量电荷数   |      |   |   |
|---------------------------|---------|------|---|---|
|                           | 扩散荷电    |      | 场致荷电,<br>方程(9.5)<br>$E = 5\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ | 联合荷电, 数值求解<br>$E = 5\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
|                           | 方程(9.4) | 数值求解 |   |   |
| 0.1                       | 2.7     | 4.7  | 1.6   | 6.2   |
| 0.4                       | 15.7    | 16.5 | 25.9  | 48.4  |
| 1.0                       | 47      | 40   | 162   | 212   |
| 4.0                       | 237     | 158  | 2580  | 2780  |
| 10                        | 673     | 395  | 16200   | 16300   |
| 40                        | 3180    | 1920 | 259000  | 258000  |

(9.5)式右端的后一因子与时间有关, 当  $\pi e Z_i N_i t \gg 1$  时, 趋于 1, 此时荷电率仅决定于离子浓度而与质粒尺度和电场强度无关。气溶胶质粒的人为场致荷电, 离子浓度常为  $10^7 \text{cm}^{-3}$ , 此时质粒荷电可在  $t \leq 3$  秒内完成(达 95%)。

气溶胶质粒在场致荷电中, 荷电量与  $d_p^2$  成正比, 而在扩散荷电中与  $d_p$  成正比, 故对  $d_p > 1\mu\text{m}$  的质粒, 以场致荷电为主, 而对  $d_p < 0.1\mu\text{m}$  的质粒, 以扩散荷电为主。在  $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$  之间, 质粒

尺度与虚拟的离子平均自由程具有相同量级,上述两荷电机制均起作用,必须同时考虑,情况比较复杂,数值计算结果(Liu 和 Kapadia,1978)如表 9.2 所列。由该表可见,场致荷电(9.5)式对大于  $5\mu\text{m}$  的质粒是正确的,而扩散荷电(9.4)式适用于  $0.2\sim 2.0\mu\text{m}$  的质粒。

图 9.1 表示在典型荷电条件下,质粒的电迁移率随其尺度的变化。质粒荷电随其尺度减小而减少,而其机械迁移率随尺度减小而迅速增加,故最小电迁移率出现在次微米尺度,而且在  $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$  范围内,电迁移率是质粒尺度的相对弱的函数。

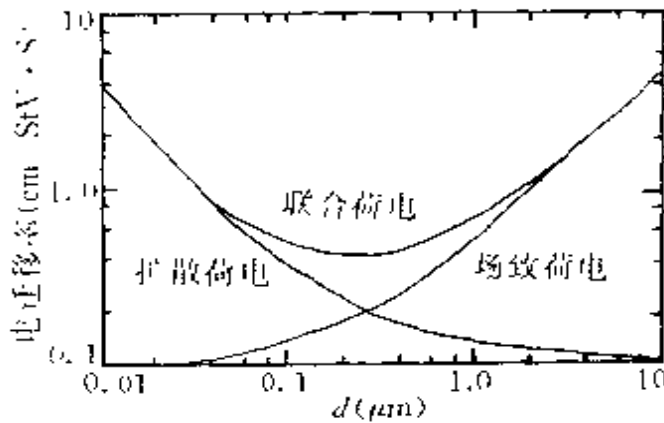


图 9.1 扩散荷电和场致荷电及其联合作用条件下电迁移率随质粒尺度的变化

$$(E = 5\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}, N, t = 10^7 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s})$$

### (3) 静电起电

当质粒从其物质整体或其它表面分离时将产生荷电。在一定条件下可出现高荷电质粒,尤其是涉及爆炸尘场合,当质粒产生、悬浮或高速输送时,即通过此机制使质粒荷电,但这并非大气中气溶胶质粒荷电的主要机制。

它又分为三种不同机制:包括电解荷电——高介电流体通过固体表面分离而荷电,如纯水雾化荷电;飞沫起电——荷电液面分裂引起,因有些液体的表面效应,使之具有荷电表面层,当雾化或

起泡形成液滴时,即分离荷电;接触荷电——非金属干质粒与固体表面接触时,将出现电荷传输使两物质的费米层相等,当质粒从表面分离时,将出现电子数超值或不足而显示不同极性和荷电量。使干质粒再悬浮并与机件产生一定摩擦的制备方法也将导致产生荷电气溶胶,由于要求表面干燥,当相对湿度高于 65% 时,此荷电机制不再有效。由此说明提高环境湿度是防止爆炸尘的有效措施之一。

陆地分离荷电及摩擦起电,海面泡沫感应荷电等引起的大气低层气溶胶质粒荷电,因大气中双极性离子的作用,可在短时间内使质粒荷电水平趋于较低的平衡态。

近年来 Romay (1992) 对特细的气溶胶质粒 (5~30nm) 的自由荷电研究和实验表明,气溶胶通过自由电子荷电,高于离子荷电两个量级,原因是电子具有很高的迁移率。

特细气溶胶质粒的荷电,可由自由分子扩散机制解释,决定于电子的迁移率。横切扩散系数、平均自由程、电子动能。此时属于自由分子体系,必须考虑映像力的效应,其分布概率与离子荷电性理论类似。

#### 4. 稳态电荷分布

在大气中荷电的气溶胶质粒常因与异性离子碰撞而失去电荷,这种碰撞包括小离子间、大离子间和小离子与大离子间的相互碰撞,其中以后者最重要,因小离子电迁移率大而大离子具有大的截面。在离子产生率和气溶胶质粒浓度相对稳定的条件下,最终将导致稳定荷电状态,可称为剩余电荷分布,它表示双极性离子电荷平衡条件下的气溶胶荷电分布。具有统计概率特征,表现为有些质粒不荷电,尤其是小质粒,其它质粒带有一个或多个电荷。在通常的大气条件下,正负离子浓度相同,对给定尺度的质粒,具有  $n$  个元电荷的质粒份数  $f_n$  可近似地表示成

$$f_n = \frac{\exp(-n^2 e^2 / d_p kT)}{\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-n^2 e^2 / d_p kT)} \quad (9.7)$$

对较大的气溶胶质粒 ( $d_p \geq 0.02 \mu\text{m}$ ), (9.7)式转化成正态分布, 即

$$f_n = \frac{2}{(\pi d_p kT)^{1/2}} \exp\left(\frac{-n^2 e^2}{d_p kT}\right) \quad (9.8)$$

此时估计  $f_n$  的误差约 10%。表 9.3 表示给定尺度的质粒带有相应平均荷电量的百分比。由该表可见, 其分布相对于荷电量等于零对称, 带正电荷与带负电荷的百分数相等。

表 9.3 双极性离子电荷平衡下的气溶胶质粒荷电分布

| 质粒直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均<br>电荷 | 质粒荷元电荷数出现的百分比 |     |      |      |      |      |      |     |      |  |
|---------------------------|----------|---------------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|--|
|                           |          | < -3          | -3  | -2   | -1   | 0    | +1   | +2   | +3  | > +3 |  |
| 0.01                      | 0.607    |               |     |      | 0.3  | 99.3 | 0.3  |      |     |      |  |
| 0.02                      | 0.104    |               |     |      | 5.2  | 89.6 | 5.2  |      |     |      |  |
| 0.05                      | 0.411    |               |     | 0.6  | 19.3 | 60.2 | 19.3 | 0.6  |     |      |  |
| 0.1                       | 0.672    |               | 0.3 | 4.4  | 24.1 | 42.6 | 24.1 | 4.4  | 0.3 |      |  |
| 0.2                       | 1.00     | 0.3           | 2.3 | 9.6  | 22.6 | 30.1 | 22.6 | 9.6  | 2.3 | 0.3  |  |
| 0.5                       | 1.64     | 4.6           | 6.8 | 12.1 | 17.0 | 19.0 | 17.0 | 12.1 | 6.8 | 4.6  |  |
| 1.0                       | 2.34     | 11.8          | 8.1 | 10.7 | 12.7 | 13.5 | 12.7 | 10.7 | 8.1 | 11.8 |  |
| 2.0                       | 3.33     | 20.1          | 7.4 | 8.5  | 9.3  | 9.5  | 9.3  | 8.5  | 7.4 | 20.1 |  |
| 5.0                       | 5.28     | 29.8          | 5.4 | 5.8  | 6.0  | 6.0  | 6.0  | 5.8  | 5.4 | 29.8 |  |
| 10.0                      | 7.47     | 35.4          | 4.0 | 4.2  | 4.2  | 4.3  | 4.2  | 4.2  | 4.0 | 35.4 |  |

气溶胶质粒的平均荷电数  $\bar{n}$  具有下列经验关系

$$\bar{n} \cong 2.37 \sqrt{d} \quad (9.9)$$

其中  $d$  以  $\mu\text{m}$  为单位, 对  $d > 0.1 \mu\text{m}$  的质粒, 上式具有较高精确度。

气溶胶荷电达到平衡电荷分布的速率, 决定于双极性离子浓度, 即

$$n(t)/n_0 = \exp(-4\pi e z_i N_i t) \quad (9.10)$$

式中  $n(t)$  表示该气溶胶质粒在  $t = 0$  时, 荷电数为  $n_0$ , 当把它置于双极性离子浓度为  $N_i$ , 历时  $t$  后的荷电量。相对放电率并不决定于

质粒尺度和起始荷电状况。显然气溶胶放电趋于电荷平衡分布决定于  $N_{i,t}$ 。对不同的离子浓度,若  $N_{i,t}$  相同,则可达相同的结果。由此说明高荷电气溶胶的迅速放电,可通过与高浓度双极性离子的气溶胶相混合来达到。在大气中通常双极性离子浓度约  $10^3 \text{cm}^{-3}$ , 约在 100 分钟内达到中和。

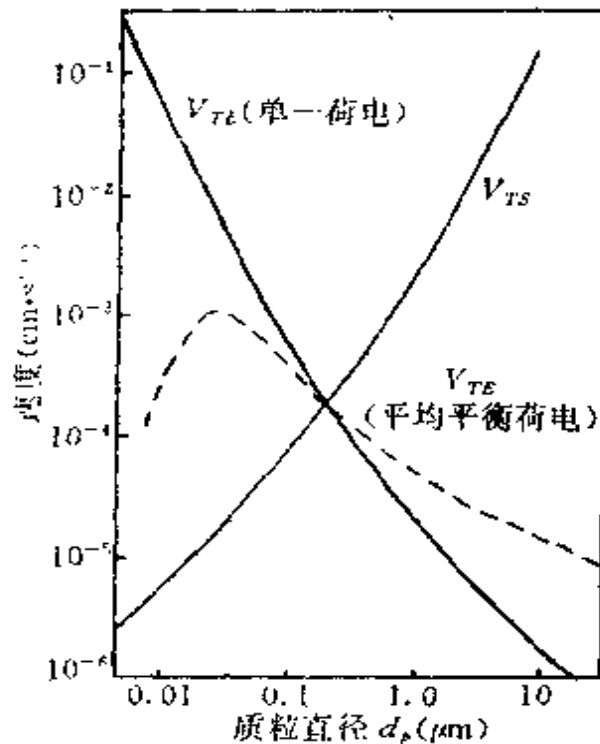


图 9.2 在正常大气场强  $1.8 \text{V}\cdot\text{cm}$  下,具有单个电荷和具有平均 Boltzmann 平衡电荷的质粒的静电速度和沉降速度

当大气中的气溶胶质粒处于荷电平衡分布下,其中带有一个或多个负电荷的质粒,在大气电场中将受到一与重力相反的力的作用,其所产生的静电末速度与沉降速度的比较如图 9.2 所示。其中单个荷电质粒可用于决定尺度小于  $0.05 \mu\text{m}$  的荷电气溶胶质粒的  $V_{Te}$ 。对处于荷电平衡条件下,尺度小于  $0.2 \mu\text{m}$  的荷负电的质粒来说,将产生一净的向上的垂直速度。大气电场可对大气中中等荷电的细粒的分散有作用。但对尺度小于  $0.01 \mu\text{m}$  的质粒,因其在荷电平衡下所携带的荷电量太小,此效应可忽略。

气溶胶质粒的静电速度可用于气溶胶取样和空气净化的静电

分析和沉降设备设计,参见第七章 § 2 有关论述。

## § 2 大气电导率随气溶胶质粒的变化

由于大气中存在正负离子、气溶胶荷电质粒,从而使大气具有微弱的导电性能。为了定量表征大气的导电性能可定义大气电导率  $\lambda$ ,即在单位电场强度作用下单位横截面的大气电流,以  $A \cdot cm^{-2}$  或  $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  为单位。显然大气电导率决定于离子浓度、离子的电荷和离子迁移率。

### 1. 大气中气溶胶质粒与离子的平衡

大气中对离子的区分,常按其三种特征中的二种:离子尺度、电荷数和迁移率。通常将自然大气离子分为两类:一类是比分子稍大的小离子,其迁移率为  $0.2 \sim 0.5 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  (即扩散系数  $0.01 cm^2 \cdot s^{-1}$ ); 另一类是半径为  $10^{-2} \mu m$  的大离子,即荷电气溶胶质粒,其迁移率为  $3 \times 10^{-5} cm \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 。假定单位体积 ( $cm^3$ ) 中有  $n$  个小离子和  $N$  个大离子,则其电导率由  $nZ_s + NZ_p$  决定,由于  $Z_s \gg Z_p$ ,除非  $N \gg n$ ,而一般在大气中不可能出现  $N$  远大于  $n$ ,故在大气电导率中由小离子起主要作用。当小离子与气溶胶质粒碰撞结合或中和各自所带的电荷而复合时,将使小离子非迁移化,从而使大气电导率降低。

当大气气溶胶浓度增大时,晴天大气大离子浓度亦增大,而晴天小离子浓度则减少,导致晴天大气电导率相应减小。可以推测在大气气溶胶浓度与晴天大气电导率之间将表现为负相关特征。

现考虑最简单的在稳定状态下,大小离子浓度维持不变,且不计异性离子之间的差别,此时离子浓度变化率方程组简化成

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= 0 = q - \alpha n^2 - \eta n N - \eta_0 n N_0 \\ \frac{dN}{dt} &= 0 = \eta_0 n N_0 - \eta n N \end{aligned} \quad (9.11)$$

$q$  为大气电离率,  $\alpha$  表示小离子间的复合系数,  $\eta$  表示异性大小离子间的复合系数, 忽略同性大小离子间的结合,  $\eta_0$  表示小离子与不荷电的气溶胶质粒之间的结合系数,  $N_0$  表示初始不荷电的气溶胶浓度。因此荷电的与不荷电的气溶胶质粒浓度之比为  $N/N_0 = \eta_0/\eta$ , 小离子的产生率  $q = \alpha n^2 + n(\eta N + \eta_0 N_0)$ 。

若无气溶胶质粒, 则稳态的小离子浓度为  $\sqrt{q/\alpha}$ ,  $q$  的范围一般取为  $5 \sim 10$  离子对 /  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha$  一般可取  $1.6 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 则  $1\text{cm}$  正负小离子各为  $1768 \sim 2500$  个。按前述小离子的电迁移率值  $0.2 \sim 0.5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 可见洁净空气的电导率将在  $(0.2 \times 3536)\text{e} \sim (0.5 \times 5000)\text{ecm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.13 \sim 4.00 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  范围内变化。

当气溶胶质粒浓度取为  $1000 \text{cm}^{-3}$ , 结合系数和复合系数分别按  $\eta_0 = 1.6 \times 10^{-6}$ ,  $\eta = 5 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  计算, 由此可得荷电质粒与不荷电质粒浓度之比为

$$N/N_0 = \eta_0/\eta = 0.32$$

由  $2N + N_0 = 1000 \text{cm}^{-3}$ , 可得  $N_0 = 610 \text{cm}^{-3}$ ,  $N_+$ ,  $N_-$  各为  $195 \text{cm}^{-3}$ 。

在稳态下单极性小离子数  $n$ , 由方程组(9.11)求解, 即

$$n = \frac{-\eta N - \eta_0 N_0 \pm \sqrt{(\eta N + \eta_0 N_0)^2 + 4\alpha q}}{2\alpha}$$

在此例中,  $\eta N + \eta_0 N_0 = 1.95 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , 当  $q = 5 \sim 10$  对 /  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 可得  $n = n_+ = n_- = 1260 \sim 1960 \text{cm}^{-3}$ , 与洁净空气中相应的  $n$  值  $1768 \sim 2500 \text{cm}^{-3}$  相比较, 减少许多。为了比较两者之间电导率差异, 设气溶胶质粒的半径为  $10^{-2} \mu\text{m}$ , 按前述大离子的电迁移率为  $3 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 此时含  $1000 \text{cm}^{-3}$  气溶胶质粒的空气电导率为  $(0.2 \times 2520 + 3 \times 10^{-3} \times 390)\text{e} \sim (0.5 \times 3920 + 3 \times 10^{-3} \times 390)\text{ecm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.81 \sim 3.14 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由此可见, 当空气中出现中等程度的气溶胶质粒污染时, 其电导率可从

洁净空气的值减小四分之一左右。

大气离子与气溶胶质粒的相互作用,不仅使离子迁移率改变,还可反过来改变结合、复合系数,从而引起离子浓度和空间电荷的变化。在城市和工业区的大气边界层大量积聚的人为气溶胶质粒,明显地影响近地面大气中的空间荷电、地表电流和电场畸变,形成大气的“电极效应”的变化,但气溶胶含量和大气电导率之间的联系是最直接的,并已获得了理论上的适当处理。大气气溶胶质粒浓度和大气电导率之间的关系,按(9.11)第一式

求解,如图 9.3 所示。当大气气溶胶质粒的浓度很低( $<10 \text{ cm}^{-3}$ )时,即在大陆本底值条件下,大气电导率很小,几乎维持无气溶胶质粒影响时的洁净大气水平不变,而当气溶胶浓度增至  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  以上时,大气电导率对质粒含量的变化很敏感。当然由于对离子迁移率和离子间以及离子与中性质粒间的附着系数的认识的不完善,有关它们的概量具有一些不确定性,故不能把大气电导率与质粒浓度严格地一一对应起来。

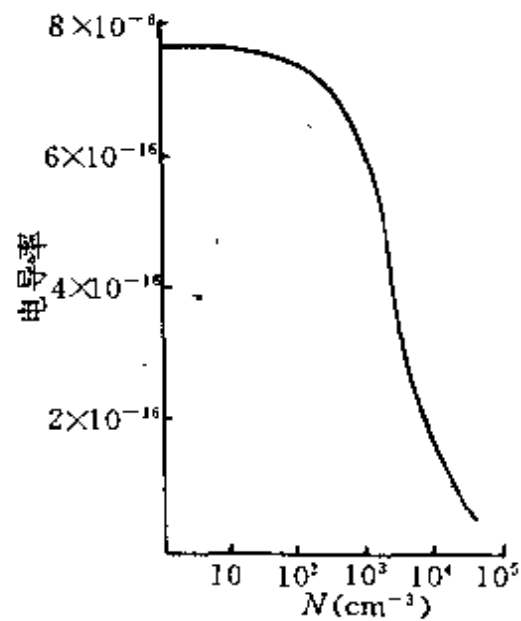


图 9.3 大气电导率与气溶胶质粒浓度的关系曲线

## 2. 气溶胶引起的大气电导率的分布和变化

大量探测表明,全球地表晴天大气总电导率平均值约为  $2.3 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,其变化范围  $2 \times 10^{-17} \sim 6 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在混合层大气中,由于对流和湍流的垂直输送过程,使晴天大气电导率随高度的分布具有明显的特点。下面以图 9.4 海洋上空晴天大气电导率及正的大离子浓度随高度的分布为例进行讨论。混合

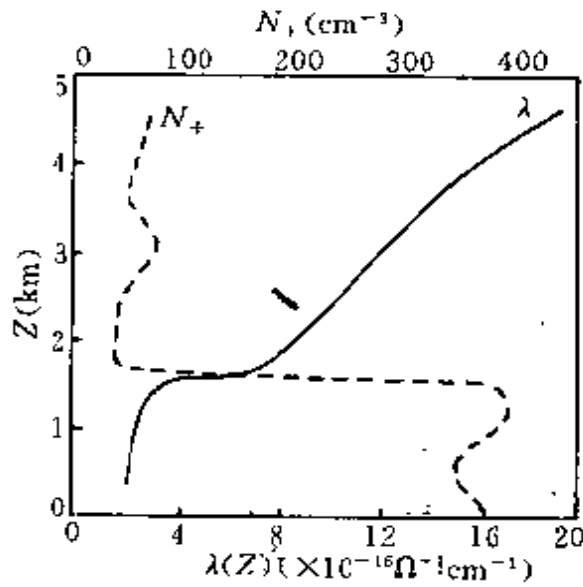


图 9.4 海洋上空低层晴天大气电导率  $\lambda$  和正的大离子浓度  $N_+$  随高度的分布

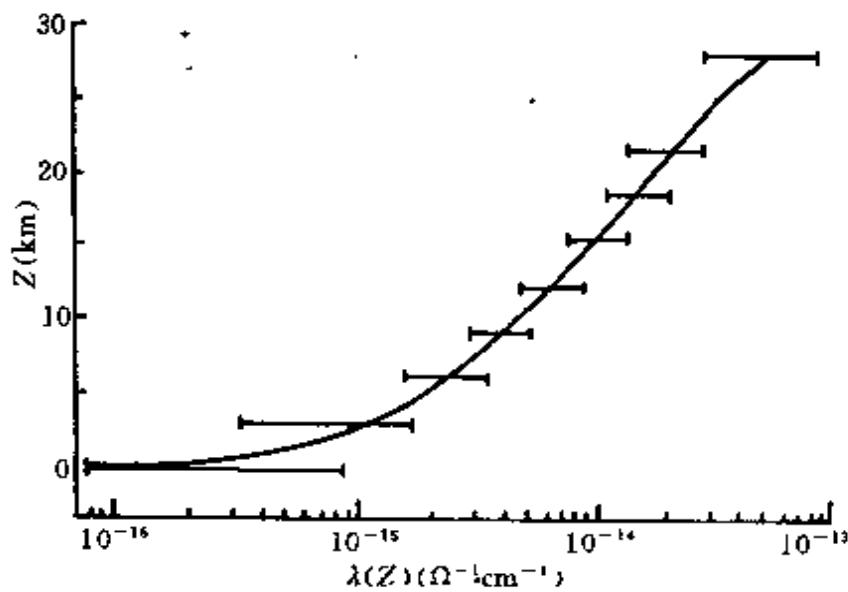


图 9.5 晴天大气电导率  $\lambda$  随高度分布的平均值和变化范围

层中正的大离子浓度较大,随高度变化较小,直至 1.7km 的混合层顶附近,浓度锐减。在混合层顶以上浓度随高度变化也不大,但浓度值很低,它反映了气溶胶含量随高度的分布特征。晴天大气电

导率随高度的分布与上述相反,在混合层中,大气电导率很低,其值随高度变化不大。在混合层顶附近电导率随高度增加而急剧增大。在混合层顶以上的大气中,晴天大气电导率表现为随高度递增的一般分布特征。图 9.5 表示各地( $33^{\circ}\sim 65^{\circ}\text{N}$ )观测到的晴天大气电导率随高度的变化,图中横线间隔表示电导率的变化范围。图 9.5 表明,在 1km 高度处大气电导率为  $5\times 10^{-16}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,为全球表面晴天大气电导率平均值 2.2 倍。5km 高度处增至  $1.6\times 10^{-15}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,为地表面平均值的 6.9 倍;10km 高度处为  $4.4\times 10^{-15}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,即增至地表平均值的 19 倍;20km 高度处为  $1.6\times 10^{-14}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  为地表平均值的 69 倍。

大气电导率的测量可追溯到本世纪初,大气电导率的长期变化资料可作为考察大气气溶胶含量的气候趋势以及检测局地污染控制效应提供有价值的依据。

Cobb(1973)在北大西洋西部测得的大气电导率已普遍减少,50 年来约下降了 80%。而在北太平洋西部和印度洋的一部分,发现大气电导率也下降约 20%。可见这些地区大气电导率已发生明显变化,而南太平洋上的大气电导率并未发现有减小的趋势,其值与 1908 年的结果大致一样。由此说明人为产生的大量气溶胶质粒污染了大气,而且有逐年增长的趋势。由于气溶胶质粒的生命期较短,因此主要集中于城市和工业区及其下游局部地区。

### § 3 气溶胶荷电对质粒聚合的影响

前已述及,气溶胶对大气电导率和其它有关大气电参量有重大影响。现在我们要考察气溶胶质粒荷电对气溶胶质粒的力学特征有何影响。可以预料其可能效应是改变质粒的聚合率。

电效应对气溶胶聚合的作用很难进行观测,一般考虑有三种效应:单极性气溶胶荷电使质粒的聚合率减小,双极性气溶胶荷电使质粒的聚合率增大,以及在电场中非荷电质粒的聚合率变化。

## 1. 单极性荷电的气溶胶聚合

从原理上单极性荷电气溶胶质粒,因互相排斥而使聚合率减小。但必须同时考虑因空间电荷的斥力引起的单极性离子浓度的衰减效应(也称为静电弥散)。分析表明空间电荷的衰减,使气溶胶质粒浓度的减小远超过气溶胶质粒的聚合效应,从而使单极性荷电对质粒聚合的直接效应显示不出来。

## 2. 双极性荷电的气溶胶的聚合

原理上因异性荷电气溶胶质粒间的互相吸引,应使质粒的聚合率增加,尤其是高荷电质粒,其聚合率可明显地大于非荷电质粒。但实际上由于双极性荷电质粒的聚合,常造成气溶胶荷电的绝对值迅速减小,故其荷电对聚合影响迅速衰退,实际上也显示不出来。

$\Phi_{ykc}$ (1955)在讨论中心力对质粒聚合的作用时,定义一比值 $\beta$ ,表示不荷电质粒与荷电质粒的聚合率之比,即

$$\beta = \varphi_0/\varphi = 1/\int_{D_p}^{\infty} \frac{1}{\rho^2} \exp(\psi/kT) d\rho \quad (9.12)$$

$\rho$ 表示两质粒间的中心距。 $\Phi_{ykc}$ 认为荷电对质粒聚合的影响,一般只需考虑库仑力的作用,此时库仑力的势即 $q_1q_2/\rho$ , $q_1, q_2$ 为质粒荷电量。(9.12)式右端的积分易以闭合方式估算,即等于 $kT[\exp(q_1q_2/kTd_p)^{-1}](q_1q_2)^{-1}$ 。电荷作用使同极性质粒不易聚合,其聚合率与 $\chi/(e^\chi - 1)$ 成正比, $\chi = |q_1q_2/ekTd_p|$ ,而异极性质粒使其聚合率增加,它与 $\chi/(1 - e^\chi)$ 成正比。因 $\chi$ 随质粒半径的减小而增大,故在相同荷电下对较小质粒电力的影响大些。只要 $\chi \ll 1$ ,荷电对质粒聚合的影响就可忽略。

对单个元电量 $q_1 = q_2 = e$ ,参数 $\chi$ 为 $5.8 \times 10^{-6} r_p^{-1}$  (cm),因此当质粒半径为 $0.01 \mu\text{m}$ 或更小时,该参数可超过1,此时单个元电量可明显改变质粒的聚合率。但由 Boltzmann 分布表明(表

9.3), 在该尺度范围荷电质粒罕见, 因此可以认为附着在气溶胶质粒上的电荷, 一般不足以明显地影响其聚合率或其它气溶胶力学特性。

只有气溶胶高浓度荷电, 才有可能使质粒聚合率产生明显的变化。若仍满足 Boltzmann 分布, 由人为气溶胶荷电分布的测定估计表明  $(q^2) \sim \frac{2}{\pi} kTr$ , 故参数  $\chi \sim 1/2$ , 此时同极性荷电间的聚合率减小与  $\frac{1/2}{e^{1/2} - 1} = 0.77$  成正比, 而异极性荷电间的聚合率增加与  $\frac{1/2}{1 - e^{1/2}} = 1.27$  成正比, 只要电荷分布是对称的, 谱分布相对地窄, 质粒的每一异极性电荷对将与一同极性电荷对相“匹配”, 总的聚合率与不荷电的质溶胶相比, 将以一平均增长率变化, 即

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[ \frac{1/2}{e^{1/2} - 1} + \frac{1/2}{1 - e^{1/2}} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\frac{1}{2}(e^{1/2} + 1)}{e^{1/2} - 1} \right] = 1.021 \end{aligned}$$

由此说明尽管质粒的荷电状态影响单体的聚合过程, 但从总体上来说, 总的聚合率变化很小。

### 3. 电场中非荷电质粒的聚合率

不荷电质粒在电场中可形成偶极性感应电, 其作用类似于双极性荷电。Фукс 综述这方面的理论和实验研究认为, 高电场可明显增强气溶胶质粒的聚合, 而且在高浓度气溶胶和强电场作用下, 形成长形线状聚集体, 其偶极性强度随聚集体的长度加长而增长, 故即使气溶胶质粒的浓度衰减, 其聚合率仍可增长。

## § 4 气溶胶质粒消光的一般原理

大气气溶胶由多种物质组成, 不同成分具有不同的光学特性。

首先反映在折射指数(折射率)上,折射指数(折射率)  $n$  定义成真空中的光速  $c$  与在气溶胶物质中的光速  $V_p$  之比,随波长稍有变化,对于非吸收性物质

$$n = c/V_p$$

即称为绝对折射指数(折射率)。显然此值总是大于 1。对于具有吸收性的物质,一般具有明显的电导率,其折射指数(折射率)表示成复数

$$n = n_r - in_i \quad (9.13)$$

$n_r, n_i$  分别为复折射指数(折射率)的实部和虚部。在两相系统中的质粒,常用相对折射指数(折射率),可定义成在悬浮介质中的光速  $V_m$  与在质粒中的光速之比

$$n' = \frac{V_m}{V_p} = \frac{n_p}{n_m}$$

其中  $n_p, n_m$  分别为质粒和介质的绝对折射指数(折射率)。由于空气的绝对折射指数(折射率) ( $n = 1.00029, \lambda = 0.589\mu\text{m}$ ) 实际上与真空相差无几,故对大气气溶胶质粒,其绝对折射指数(折射率)与相对折射指数(折射率)相同。各种主要气溶胶物质和大气气溶胶类型的复折射指数(折射率)如表 9.4 所示。

由于自然气溶胶组成的变动甚大,以及折射指数随光谱变化的复杂特征。目前仅对  $\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 75\%\text{H}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{H}_2\text{O}$  等少量气溶胶物质的折射指数的实部和虚部随波长的谱分布进行了详细的测定。一般认为折射指数虚部在太阳辐射谱区约 0.005~0.02,在热辐射区约 0.1~0.5。只有碳气溶胶是例外,在整个谱区最高为 0.4~0.8。而折射指数实部在太阳辐射谱区大多数约 1.5~1.6,在热辐射区约 1.6~1.8。在日本对大气气溶胶层的直接系统测量(Tanaka, 1983)表明,  $n_r, n_i$  的月平均值( $\lambda = 514.5\text{nm}$ )分别为 1.47~1.57, 0.009~0.037。而且发现夏季由于相对湿度的增加,其值趋于减小。

表 9.4 气溶胶物质的复折射指数(折射率)(Kent, 1983)

| $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.55  |                       | 1.06  |                      | 5.0   |                      | 10.59 |       |
|-----------------------------|-------|-----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|-------|
|                             | $n_r$ | $n_i$                 | $n_r$ | $n_i$                | $n_r$ | $n_i$                | $n_r$ | $n_i$ |
| 水                           | 1.333 | $1.96 \times 10^{-4}$ | 1.326 | $5 \times 10^{-6}$   | 1.325 | 0.012                | 1.179 | 0.678 |
| 海盐                          | 1.500 | $1 \times 10^{-8}$    | 1.470 | $2 \times 10^{-4}$   | 1.470 | $2.5 \times 10^{-3}$ | 1.500 | 0.014 |
| 水溶性                         | 1.530 | 0.006                 | 1.520 | 0.017                | 1.450 | 0.012                | 1.760 | 0.070 |
| 硫酸铵                         | 1.520 | $1 \times 10^{-7}$    | 1.510 | $2.4 \times 10^{-6}$ | 1.466 | 0.006                | 1.980 | 0.060 |
| 硫酸(75%)                     | 1.431 | $2 \times 10^{-8}$    | 1.420 | $1.5 \times 10^{-6}$ | 1.359 | 0.012                | 1.737 | 0.273 |
| 尘埃                          | 1.390 | 0.008                 | 1.520 | 0.008                | 1.250 | 0.016                | 1.620 | 0.120 |
| 煤烟                          | 1.750 | 0.440                 | 1.750 | 0.440                | 1.970 | 0.600                | 2.220 | 0.730 |
| 海洋上空                        | 1.418 | 0.002                 | 1.405 | 0.004                | 1.372 | 0.010                | 1.380 | 0.057 |
| 乡村                          | 1.530 | 0.006                 | 1.520 | 0.014                | 1.390 | 0.013                | 1.720 | 0.085 |
| 城市                          | 1.507 | 0.158                 | 1.500 | 0.163                | 1.593 | 0.218                | 1.895 | 0.310 |
| 火山尘                         |       |                       |       |                      | 1.560 | 0.009                | 1.950 | 0.400 |
| 撒哈拉尘                        |       |                       |       |                      | 1.560 | 0.015                | 1.740 | 0.400 |

辐射在介质中传输时,因与介质相互作用而受到削弱。设强度为  $I(\lambda)$  的光辐射,通过厚度为  $dz$  的介质后,其强度变化  $I(\lambda) + dI(\lambda)$ ,则

$$dI(\lambda) = -I(\lambda)\sigma_e(\lambda, z)dz$$

$\sigma_e(\lambda, z)$  为介质的消光系数,求解此方程得

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp\left[-\int_{z_1}^{z_2} \sigma_e(\lambda, z)dz\right]$$

$z_1$  和  $z_2$  为相距为  $L$  (一般为斜距) 的两端高度,若介质均匀,则上式可写成

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-\sigma_e(\lambda, z)L] \quad (9.14)$$

此即比尔(Beer)定律,也称为布格-朗伯(Bouguer-Lambert)定律,是辐射传输和遥感应用的一个基本定律。消光系数  $\sigma_e$  的量纲为  $[L^{-1}]$ ,常用单位为  $\text{cm}^{-1}$  或  $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ,前者用于透射研究,称为线消光系数,后者用于遥感,称为体积消光系数。指数中的乘积  $\sigma(\lambda)L = \tau(\lambda)$ ,称为介质的光学厚度,为一常用的无量纲参数。当

$\tau \ll 1$  时,称为光学薄层。在推导比尔定律时实际已假定:吸收截面与入射辐射强度和吸收介质浓度无关,质粒之间彼此独立地散射。因此在应用时一般限于介质浓度中等,传输距离几千米以内。

辐射在大气介质中传输引起的消光,通常包含空气分子的散射和吸收、气溶胶的散射和吸收,我们这里主要讨论气溶胶的散射系数  $\sigma_s$  和吸收系数  $\sigma_a$ ,它们与消光系数的关系为  $\sigma_e = \sigma_s + \sigma_a$ 。

由质粒产生的消光可看成是质粒消光效率  $Q_e$  的函数。把  $Q_e$  定义成质粒散射和吸收的辐射功率与质粒几何截面上入射的辐射功率之比。因此浓度为  $N$  的单分散气溶胶,其消光系数为

$$\sigma_e = NA_p Q_e = \frac{N\pi d_i^2 Q_e}{4} \quad (9.15)$$

$A_p$  为质粒的截面,假设它为球形,以  $d$  表示其直径。对多分散气溶胶

$$\sigma_e = \sum_i \frac{N_i \pi d_i^2 Q_{e_i}}{4}$$

质粒的散射效率  $Q_s$  和吸收率  $Q_a$  其定义与消光效率类似,但仅考虑单独的散射或吸收消光作用,它们与消光效率的关系为

$$Q_e = Q_s + Q_a \quad (9.16)$$

### 1. 小质粒的散射

可见光波长约  $0.55\mu\text{m}$ ,对比光波长小得多的质粒,如  $r \ll 0.05\mu\text{m}$ ,此时由光波产生的局部电场,在任何时刻均可看作是均匀的。作为外加电场在质粒中感生一偶极子,由于电场振荡,该感生偶极子亦发生振荡。按经典理论它将在所有方向产生辐射,即瑞利(Rayleigh)散射。

假设介质的折射指数为 1,其中悬浮的质粒为单分散的光学各向同性的小球,此时散射系数

$$\sigma_s = N\pi r^2 \frac{128\pi^4 r^4}{3\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (9.17)$$

相应的瑞利散射效率因子为

$$Q_s = \frac{128\pi^4 r^4}{3\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (9.17)$$

通常定义一尺度参数  $\chi = 2\pi r/\lambda$ , 此时上式可简化为

$$Q_s = \frac{8}{3} \chi^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (9.18)$$

对给定质粒的尺度和折射指数, 其散射系数与辐射波长的四次方成反比。(9.17)式未考虑散射的角分布和偏振, 仅表示在入射平行光束方向总的散射削弱。为了考虑散射的角分布和偏振, 设小质粒位于  $o$ , 沿  $p$  方向观测, 入射光束和观测方向组成散射平面, 散射角  $\Theta$  由入射光束至散射光束测定如图 9.6 所示。入射的太阳辐射为非偏振光, 可把光分解为两个正交和线偏振分量, 分别与散射平面垂直和平行, 标以  $I_{\perp}$  和  $I_{\parallel}$

$$I_{\perp} = \frac{I_0 \pi^4 d^6}{8R^2 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$$

$$I_{\parallel} = \frac{I_0 \pi^4 d^6}{8R^2 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \cos^2 \Theta$$

其中  $R$  为离质粒的距离。

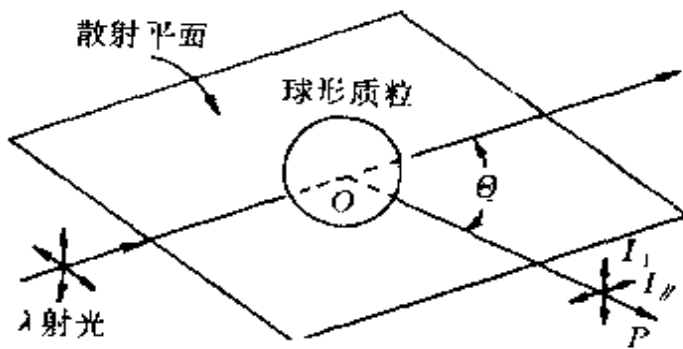


图 9.6 散射角, 散射平面和散射光的偏振分量

对非偏振光, 在  $\Theta$  方向的总散射强度为

$$I(\Theta) = I_{\perp} + I_{\parallel} = \frac{I_0 \pi^4 d^6}{4R^2 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \right) \quad (9.19)$$

由此说明小质粒散射的强度决定于入射光的偏振特性。对垂直入射偏振光, 散射强度与散射平面中  $p$  的方向无关, 这时散射是各向同性的; 对水平偏振入射光, 散射强度是  $\cos^2\theta$  的函数。当入射光是非偏振光时, 散射强度决定于  $\left(\frac{1 + \cos^2\theta}{2}\right)$ 。上述三种入射光的散射角分布如图 9.7 所示。显然小质粒对非偏振的散射在前向( $0^\circ$ ) 和后向( $180^\circ$ ) 为极大值, 而在两侧( $90^\circ, 270^\circ$ ) 为极小值。当然该图所示的散射光并不限于入射平面, 而是在所有立体方向。

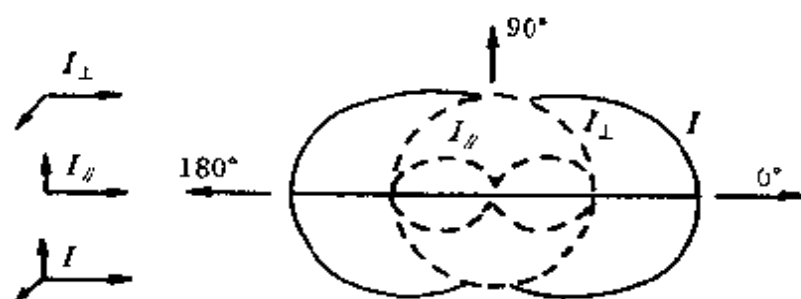


图 9.7 瑞利散射强度的角分布

在辐射传输中, 为了描述散射能的角分布, 常采用散射相函数  $p(\theta)$  的概念, 它表示散射角  $\theta$  方向单位立体角内散射辐射相对大小的一个函数。按归一化要求

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{p(\theta)}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

对非偏振入射光的瑞利散射的相函数, 有

$$p(\theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2\theta) \quad (9.20)$$

用相函数定义方程(9.19)可写为

$$I(\theta) = \frac{I_0}{R^2} \frac{\pi^4 d^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 p(\theta) \quad (9.21)$$

由此说明散射强度的角分布直接与相函数有关。

为了表征散射辐射的偏振性质,定义光束的偏振度为

$$\mathcal{P} = \frac{I_{11} - I_{\perp}}{I_{11} + I_{\perp}} \quad (9.22)$$

因此非偏振入射光束的偏振度为零 ( $I_{11} = I_{\perp} = I/2$ ), 而瑞利散射光束的偏振度为

$$\mathcal{P} = \frac{1 - \cos^2\Theta}{1 + \cos^2\Theta} \quad (9.23)$$

由此说明非偏振光经过小质粒散射后, 散射光成为偏振光, 其偏振度随散射角而变化。

另一常用的表征偏振性质的参量为退偏振度  $\delta_p$ 。它定义成

$$\delta_p = I_{\perp} / I_{11} \quad (9.24)$$

对瑞利散射, 其退偏振度具有简单形式

$$\delta_p = (\cos^2\Theta)^{-1} \quad (9.25)$$

当考虑大气分子各向异性引起的瑞利散射系数, (9.17) 式需进行退偏振修正, 其修正因子为  $\frac{6 + 3\delta_p}{6 + 7\delta_p}$ 。

## 2. 大质粒的散射

当质粒尺度增大到一定程度, 使入射光束在散射质粒内形成三维电荷分布, 具有四极矩和更高极矩时, 需用比瑞利散射公式更为复杂的方法来处理。一般当  $\chi > 0.1 \sim 0.3$  时, 宜改用米(Mie)散射理论。

关于大气质粒散射的计算, 实际上可归结为确定散射效率因子  $Q_s(x, n)$ 、吸收效率因子  $Q_a(x, n)$  和消光效率因子  $Q_e(x, n)$ 。对于均匀各向同性球体的电磁辐射, 米理论给出了完整的精确解, 由球的尺度参数和其复折射指数来表述, 其普遍公式比较复杂, 目前虽建立计算程序并有计算结果, 但其精确计算很繁杂。在某些情况下, 无必要使用精确结果, 可代之以计算量大为减少的简化公式。最常用的有 Van der Hulst(1957)的近似公式

$$\left. \begin{aligned}
 Q_e(x, n) &= 2 - 4\exp(-a \tan b) \left[ \frac{\cos b}{a} \sin(a - b) \right. \\
 &\quad \left. - \left( \frac{\cos b}{a} \right)^2 \cos(a - 2b) \right] + 4 \left( \frac{\cos b}{a} \right)^2 \cos 2b \\
 Q_s(x, n) &= 1 + \frac{\exp(-4xn_i)}{2xn_i} + \frac{\exp(-4xn_i) - 1}{8x^2 n_i^2} \\
 a &= 2x(n_r - 1), \quad b = \tan^{-1} \left( \frac{n_i}{n_r - 1} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (9.25)$$

其适用条件为  $(n_r - 1) \ll 1, n_i \ll 1, x \gg 1$ 。

散射效率因子  $Q_s(x, n)$  随尺度参数  $x$  的变化如图 9.8 所示。 $n_r = 0$ , 即理想反射体, 无吸收, 故  $Q_s = Q_e$ , 表现为一系列极大和极小, 还附有许多小的脉动。其中主极值由球体的衍射光相干产生, 小脉动由擦掠和移过球边缘的光线产生并向所有方向发射能量。当尺度参数约达 5 时,  $Q_s$  迅速增大并趋于一渐近值 2。即大质粒从入射光束中消除的光能量正好等于其横截面所阻拦的光能量的两倍。

米散射最突出的特征是“前向峰值”效应, 主要散射能量集中在接近于入射辐射的方向上。实际上它是由不通过质粒的那些光子的衍射引起的。这种前向和后向散射的不对称性, 即米散射相函数的不对称性, 可用一非对称因子  $g$ , 即散射辐射的散射角余弦的平均或统计期望值  $\langle \cos \Theta \rangle$  来表示, 它定义成

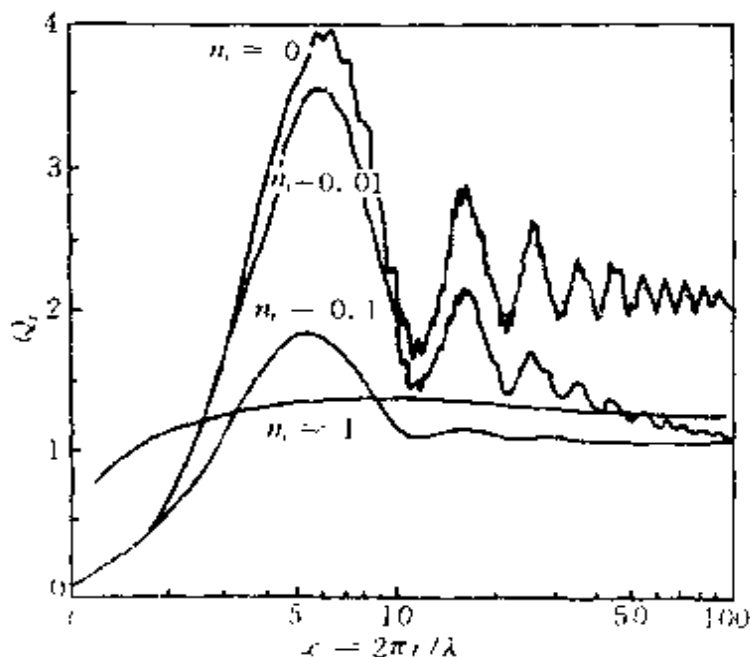
$$g = \langle \cos \Theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\Theta, n, \lambda) \cos \Theta d\Omega \quad (9.26)$$

其中  $\Omega$  为立体角元量,  $p(\Theta, n, \lambda)$  为散射相函数, 满足归一化关系

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\Theta, n, \lambda) \Omega = 1$$

或者表示成散射余弦的强度加权平均, 对非偏振光中的单个质粒

$$g = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (I_\perp + I_{11}) \cos \Theta \sin \Theta d\Theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (I_\perp + I_{11}) \sin \Theta d\Theta d\varphi} \quad (9.27)$$



9.8 散射效率因子  $Q_s(x, n)$  随尺度参数  $x$  的变化

( $n_r = 1.33, n_i$  值分别列于各自曲线旁)

对球形质粒由于其对称性,对  $\varphi$  的积分可消去。

非对称因子  $g$  在 1 和 -1 之间变化,对瑞利散射  $g = 0$ ,一般  $g$  值随  $x$  增加而增大,对大的尺度参数  $X$ ,极限值约 0.87. 大气中的干气溶胶  $g$  接近 0.7,云和雾的典型  $g$  值在 0.8 与 0.87 之间。负值出现在后向散射瓣大于前向散射瓣的场合。不同尺度质粒的非对称因子随质粒半径  $r$  的变化如图 9.9 所示。在有意义的吸收系数范围内,质粒愈大,非对称因子也越大。

常把总消光中散射消光的份数,定义为单次散射反照率  $\bar{\omega}_0$ , 即

$$\bar{\omega}_0 = Q_s(x, n) / Q_e(x, n) \quad (9.28)$$

对无吸收的纯散射来说,  $\bar{\omega}_0 = 1$ 。单次散射反照率随尺度和折射指数虚部的变化特征如图 9.10 所示。

### 3. 大气气溶胶群体的消光

大气气溶胶以群体出现,具有一定的尺度分布,其形状不完全

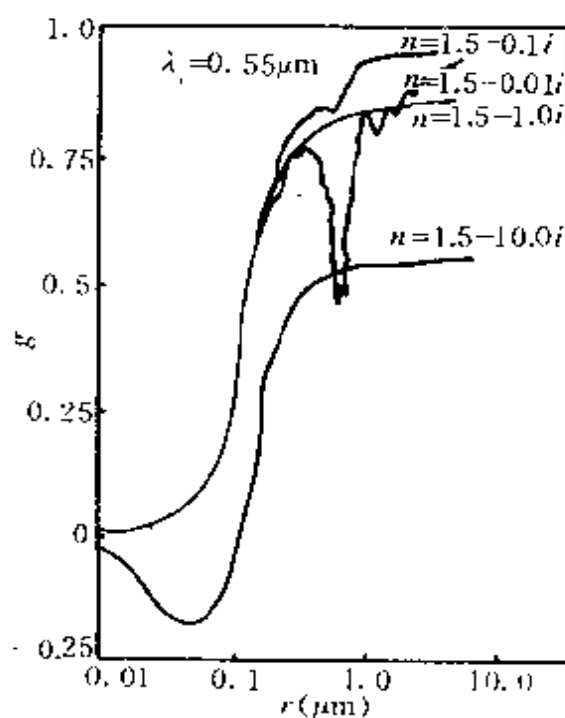


图 9.9 非对称因子随半径和复折射指数的变化

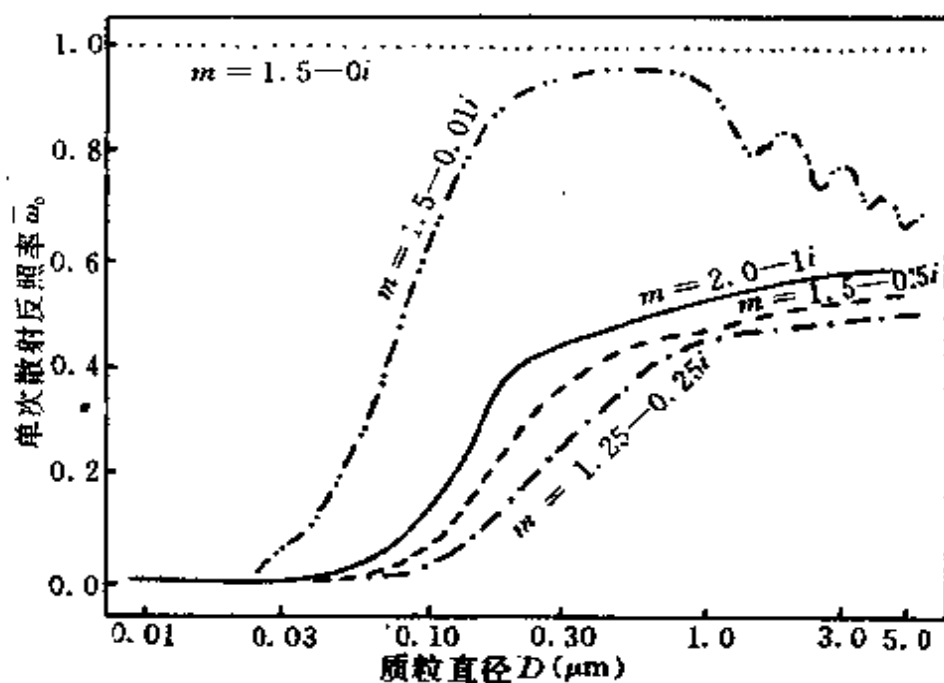


图 9.10 单次散射反照率随质粒半径和复折射指数的变化  
是球体。但由于质粒的随机取向,使得它们的行为平均来说类似于

等效球体群,仍以米散射理论近似处理气溶胶群体的散射消光问题。

近年来研究发现(Bohren, 1991) 电磁辐射的后向散射对质粒形状比前向散射更敏感,因此米理论不适于表征形状不规则的气溶胶质粒的后向散射,否则其误差可以超过 10 倍。而且决定质粒群散射特征必须对质粒系统进行统计处理,并基于相耦合的偶极子方法。

假定气溶胶质粒的尺度分布为  $n(r)$  时,其散射系数  $\sigma_s$ , 吸收系数  $\sigma_a$  和消光系数  $\sigma_e$  分别由下列方程计算

$$\sigma_s = \pi \int_0^{\infty} Q_s(x, n) n(r) r^2 dr \quad (9.29)$$

$$\sigma_a = \pi \int_0^{\infty} Q_a(x, n) n(r) r^2 dr \quad (9.30)$$

$$\sigma_e = \pi \int_0^{\infty} Q_e(x, n) n(r) r^2 dr \quad (9.31)$$

对于质粒总体而言,非对称因子可表示成

$$g = \frac{\int_0^{\infty} r^2 Q_s(x, n) g(x, n) n(r) dr}{\int_0^{\infty} r^2 Q_s(x, n) n(r) dr} \quad (9.32)$$

即对每一非对称因子按单个质粒的能量比例进行加权。

相应的质粒总体的单次散射反照率

$$\bar{\omega}_0 = \frac{\int_0^{\infty} r^2 Q_s(x, n) n(r) dr}{\int_0^{\infty} r^2 Q_e(x, n) n(r) dr} \quad (9.33)$$

图 9.11 表示 Junge 分布  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  范围内质粒积分散射角分布、积分单次散射反照率  $\bar{\omega}_0$ 、非对称因子  $g$  值随折射指数虚部的变化。在瑞利散射范围,由于吸收与体积成正比,而散射与体积的平方成正比,故质粒的吸收与散射相比较。对 Junge 分布来说,每一对数尺度间隔其对吸收的贡献大致相等,而具有  $r \sim \lambda$  的质粒,

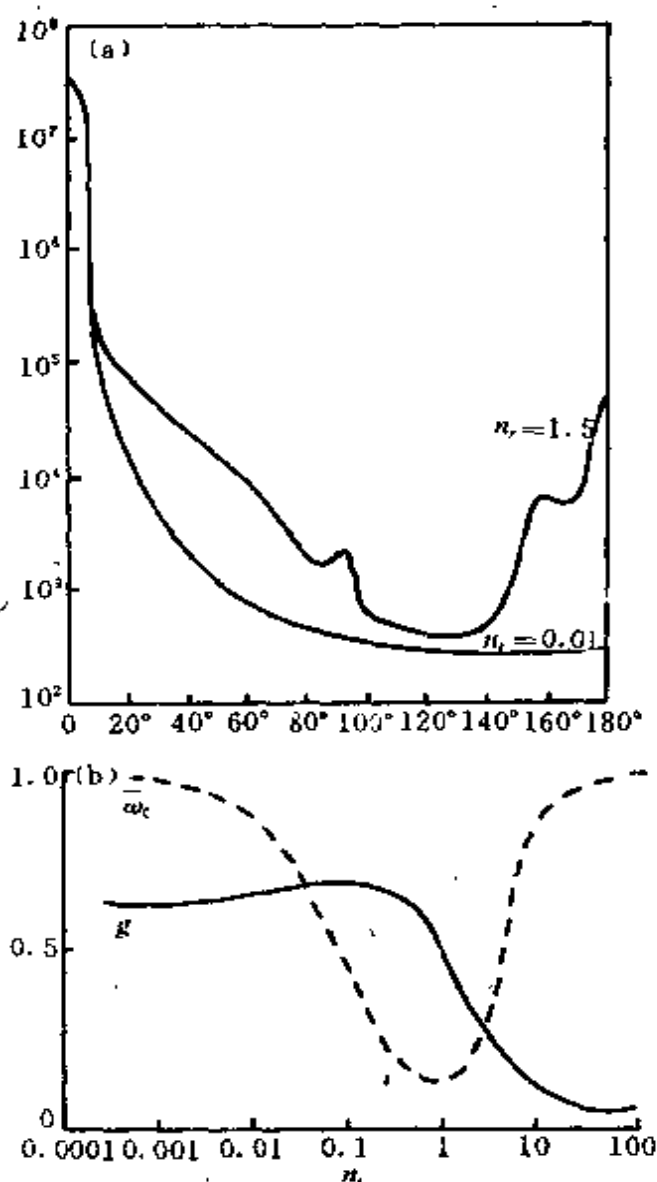


图 9.11 Junge 分布  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$

(a) 积分散射角分布

(b) 积分单次散射反照度  $\omega_0$  和非对称因子  $g$  随折射指数虚部的变化

其散射处于优势地位,  $\text{Im}(n)$  约从  $0.07 \sim 4$  的范围内, 气溶胶主要是吸收体而不是散射体, 并且当  $\text{Im}(n)$  位于  $0.01 \sim 10.0$  之间时, 这种吸收非常显著(为散射的  $10\% \sim 80\%$ )。

当散射介质较浓密时, 质粒除受入射光照射外, 还受周围体积的散射在与入射光相同方向的散射光的照射, 故产生的散射辐射包括入射光导致的部分(一次散射)和散射光导致的部分(二次散

射、三次散射、……)。此即多次散射,它使比尔定律不再成立。对于光学薄层  $\tau < 0.1$ , 满足一次散射假设;  $0.1 < \tau < 0.3$ , 需考虑二次散射订正;  $\tau > 0.3$  必须计及多次散射。较浓的霾已明显地受到二次散射的影响,对衰减严重且光学厚度较大的云、雾和雨中,例如能见度小于 100m 时,需考虑多次散射的作用。

## § 5 气溶胶对太阳辐射和红外长波辐射的散射和吸收特征

### 1. 太阳短波辐射的消光

实际大气中,大多数光学积分特征都明显地由质粒尺度范围内的某一区段决定,此时较小的质粒因其效能很小而影响不大,而较大质粒则因其浓度下降,比其截面增大更迅速而不会有大的影响,表现为这种光学优势区与“灰区”一致,对短波辐射来说,其尺度分别为聚合模态质粒的下界和气粒转换的下界。例如大气气溶胶和烟羽对可见光的最大消光,主要决定于  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  尺度范围的浓度。在给定质量浓度条件下,尺度减小则消光增强,此时即使减小该尺度范围以外的质粒浓度,并不能改善消光或能见度,如图 9.10 所示。

下面以 Junge 谱分布为例,讨论气溶胶质粒对太阳短波辐射的消光。此时消光系数写成

$$\sigma_{\text{ext}}(r_1, r_2) = \frac{\pi C_1}{2.3} \int_{r_1}^{r_2} Q_{\text{ext}}(r) r^{1-\nu} dr$$

把变量转化成尺度参数

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{\pi C_1}{2.3} \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{2-\nu} \int_{x_1}^{x_2} Q_{\text{ext}}(x) x^{1-\nu} dx \quad (9.34)$$

Junge 谱分布是实际大气气溶胶分布的一种平均情况,  $dn(r)/dr$  线性分布虽然只出现在限定的尺度范围内,但该线性分布恰好为大气光学中最有效的间隔,半径小于  $r$  的质粒太小,而大于  $r^2$  的质

粒又太少,致使两者对消光的贡献很小,此时(9.34)式的积分限可改为从零至无限。这样消光效率  $Q_e(x)$  与尺度参数  $x$  的关系只表现为气溶胶质粒折射指数的函数,若折射指数在所关心的光谱范围内是常数,则(9.34)式的积分(积分限已改为)仅为与折射指数有关的常数,而与波长无关,表现为“灰区”特征。为使上述积分收敛,必须有  $\nu > 2$ 。

在可见光范围内,气溶胶的折射指数常可作为常数处理,此时

$$\sigma_{e\lambda} = \text{常数} \cdot \lambda^{2-\nu} \quad (9.35)$$

典型的  $\nu$  为 3,则相应的  $\sigma_{e\lambda}$  与  $\lambda^{-1}$  成正比,即消光随波长增加而减弱。Ångström 从浑浊度测定发现  $\sigma_e \sim \lambda^{-1.3}$ ,其后也有人发现负幂数在  $-0.5 \sim -1.5$  之间,平均值接近于  $-1.0$ 。由此表明气溶胶质粒谱分布一般趋向于 Junge 分布,至少在大气光学上具有重要意义的尺度范围内是这样。

当然 Junge 谱分布不适于背景气溶胶特征。实际上早就发现气溶胶对太阳辐射的消光分为三类:①中性消光(即大致与波长无关);②在  $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$  间隔消光渐减(即适于 Junge 谱的正常消光);③在  $0.5 \mu\text{m}$  处达消光极大(反常消光)。

## 2. 短波辐射的吸收

在短波区测定表明,具有吸收性的质粒,其折射指数与波长基本无关,而且理论上认为具有非零  $n_i$  的爱根核其吸收很有效。为此必须较严格地讨论气溶胶吸收系数和质粒尺度的关系:假定质粒半径为  $r$  的单分散气溶胶层,单位体积的质量为  $w(a)$ ,质粒的密度为  $\rho$ ,吸收效率为  $Q_a$ ,则

$$\sigma_a(r) = n(r)\pi r^2 Q_a$$

而 
$$w(a) = n(r) \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$$

联立上两式,得

$$\sigma_a(r) = 3w(a)Q_a/4r\rho$$

对  $w(a)$  取微商

$$\frac{d\sigma_s(r)}{dw(a)} = \frac{3Q_s}{4r\rho} \quad (9.36)$$

同时 
$$\frac{d\sigma_e(r)}{dw(a)} = \frac{3Q_e}{4r\rho} \quad (9.37)$$

当尺率参数  $x < 0.1$  时, 即考虑瑞利散射

$$Q_{sa} = \frac{8}{3}x^4 \text{Re}[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]^2 \quad (9.38)$$

如 Van de Hulst (1957) 指出的, 把散射效率因子的关系应用于一般包括散射和吸收的质粒, 得

$$Q_{sa} = -4x \text{Im}[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \quad (9.39)$$

Re 和 Im 分别表示取其实部和虚部。

$Q_{sa}$  随  $x^4$  变化而  $Q_{sa}$  为  $x$  的线性函数, 故对充分小的  $x$ , 吸收截面与散射截面相比将变得相当大, 如  $n = 1.33 - 10^{-3}i$ , 当  $x = 0.27$ ,  $Q_{sa} = Q_{sa}$ , 对  $n = 1.33 - 10^{-2}i$ , 在  $x = 0.59$  时,  $Q_{sa} = Q_{sa}$ 。由于这些  $x$  值已接近或超过瑞利散射的上限, 说明在瑞利散射范围内的大多数小质粒, 吸收将成为消光的主要部分。

$d\sigma_s(D)/dw(a)$  和  $d\sigma_e(D)/dw(a)$  随质粒直径  $D$  的变化, 分别如图 9.12 和图 9.13 所示。其中  $\lambda = 0.55\mu\text{m}$ , 图中表明在一定尺度范围内,  $d\sigma_s(D)/dw(a)$  几乎为常数, 而且在相同  $n_r$  值之下, 与  $n_r$  成正比。对  $D > 0.4\mu\text{m}$  的质粒,  $\sigma_e$  与  $n_r$  的关系很微弱, 由此说明  $D < 0.2\mu\text{m}$  的吸收性气溶胶质粒对总的气溶胶吸收的贡献很大。当然实际吸收的强弱与小质粒占气溶胶总质量的比例有关, 而且其质量比又是气溶胶尺度分布的函数。

比较高  $n_r$  的碳气溶胶 ( $m = 2.0 - 1i$ ) 与稍具吸收的一般气溶胶 ( $m = 1.5 - 0.01i$ ), 后者可视为含 99% 的非吸收物质与 1% 的碳均匀混合。当  $D = 0.2\mu\text{m}$  时, 后者吸收能力只及碳气溶胶的 3%, 当  $D = 0.5\mu\text{m}$  时, 其吸收增至碳气溶胶的 14%, 而当  $D = 5\mu\text{m}$  时, 其吸收能力已超过纯碳气溶胶, 为其 115%, 在图 9.12 中

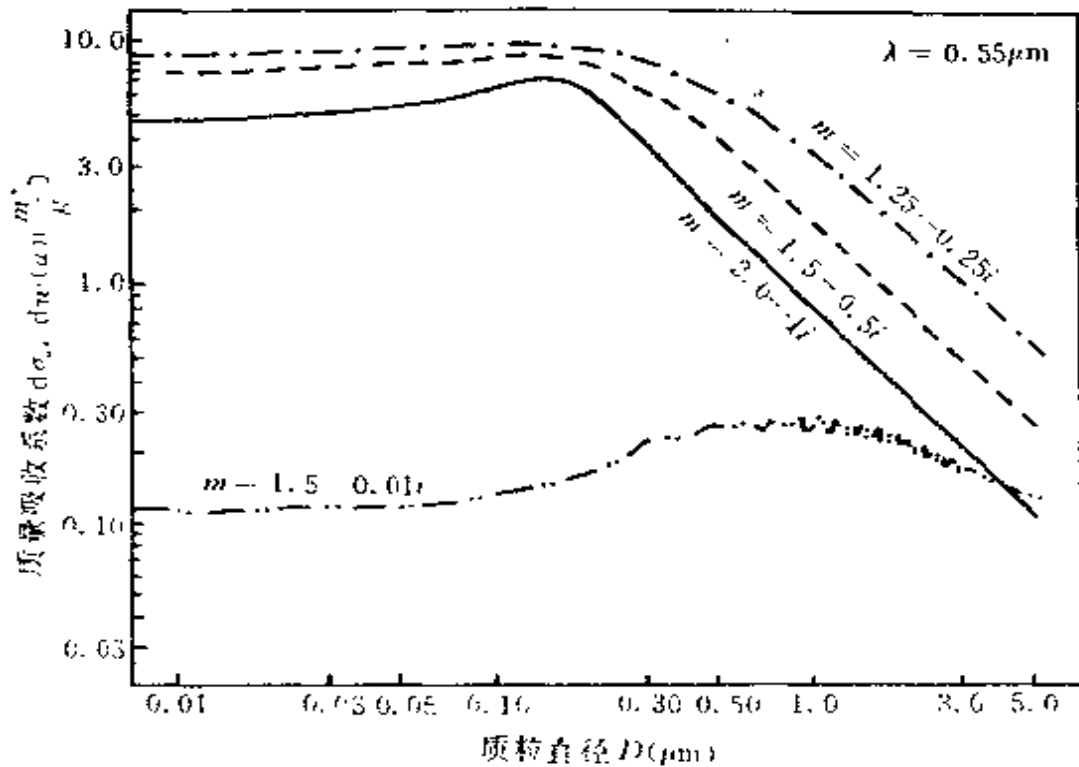


图 9.12 对  $\lambda = 0.55\mu\text{m}$  四种不同折射指数, 单位质量球形质粒的吸收系数随质粒直径的函数关系

表现为两曲线相交。由此说明碳与透射性物质均匀混合, 当质粒较大时, 它的吸收效率更高。

不同参数 Junge 谱和  $n_i$  对气溶胶消光的影响如图 9.14 所示。由于  $\nu = 4$  的谱相对于大质粒来说, 具有较多小质粒, 故表现出  $n_i$  对  $\sigma_i$  的影响最明显。因不同波长受吸收的作用不同, 故光谱消光也随之改变。在典型的气溶胶层中, 常只有一小部分质粒 (如煤烟, 尘埃) 有较强的吸收, 其余质粒只有稍微吸收或透明, 常当作气溶胶层具有一“平均复折射指数”, 一般取  $n_i = 0.01$ , 此时  $n_i$  对消光的光谱变化的作用不大。

### 3. 红外长波辐射的消光

在长波辐射区, 因  $x$  值小, 气溶胶的红外冷却总的说来相当小, 只有逆温层下气溶胶可能积聚是例外。一般在红外辐射冷却计

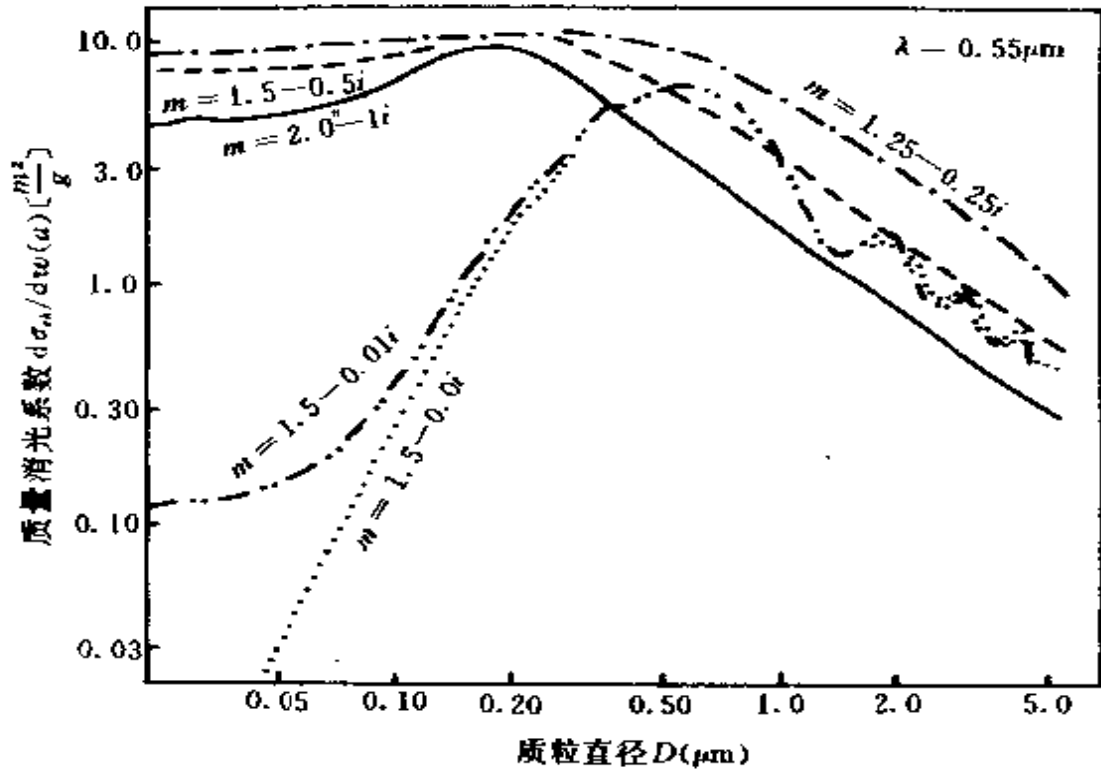


图 9.13 对  $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$  六种不同折射指数, 单位质量球形质粒的消光系数随质粒直径的函数关系

算中常忽略散射, 而且对红外吸收只需作粗略的近似处理。参照图 9.15 中吸收效率  $Q_{a2}$  随质粒半径增大而增大, 从 0 增至 1, 以两直线近似表示  $Q_{a2}$  随  $r$  变化特征。假设质粒谱两端的截止半径分别为  $r_1$  和  $r_3$ , 则

$$Q_{a2} = C_2 r \quad r < r_2$$

$$Q_{a2} = 1.0 \quad r > r_2$$

其中斜率  $C_2$  由小尺度参数的近似方程(9.39)计算。

对 Junge 谱型

$$\frac{dn(r)}{dr} = \frac{C_1}{2.3} r^{-\alpha} \quad (9.11)$$

$C_1$  为分布中某一半径单位半径间隔内的绝对质粒数的度量, 此时吸收系数

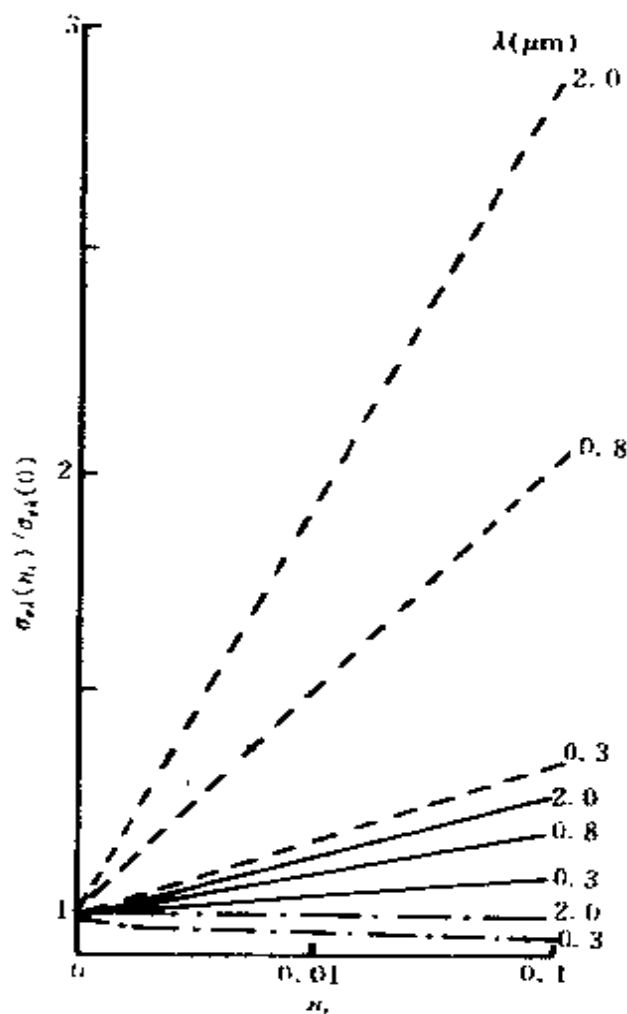


图 9.14 对不同波长和 Junge 指数  $\nu$ , 消光系数比与  $n_r$  的函数关系  
 $r_1 = 0.032\mu\text{m}; r_2 = 10\mu\text{m}; n_r = 1.5$ ; 虚线  $\nu = 4$ ; 实线  $\nu = 3$ ; 点划线  $\nu = 2$

$$\sigma_{ad}(1) = \int_0^{\infty} \pi r^2 Q_{ad}(r) dn(r) = \frac{\pi C_1 C_2}{2.3} \int_{r_1}^{r_2} r^{2-\nu} dr \quad Q_{ad} < 1 \quad (9.40a)$$

$$\sigma_{ad}(2) = \frac{\pi C_1}{2.3} \int_{r_2}^{r_3} r^{1-\nu} dr \quad Q_{ad} = 1 \quad (9.40b)$$

将  $\nu = 3$  代入, 并积分得

$$\sigma_{ad}(1) = \frac{\pi C_1 C_2}{2.3} \left[ \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \right] \quad (9.41a)$$

$$\sigma_{ad}(2) = \frac{\pi C_1}{2.3} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} \right) \quad (9.41b)$$

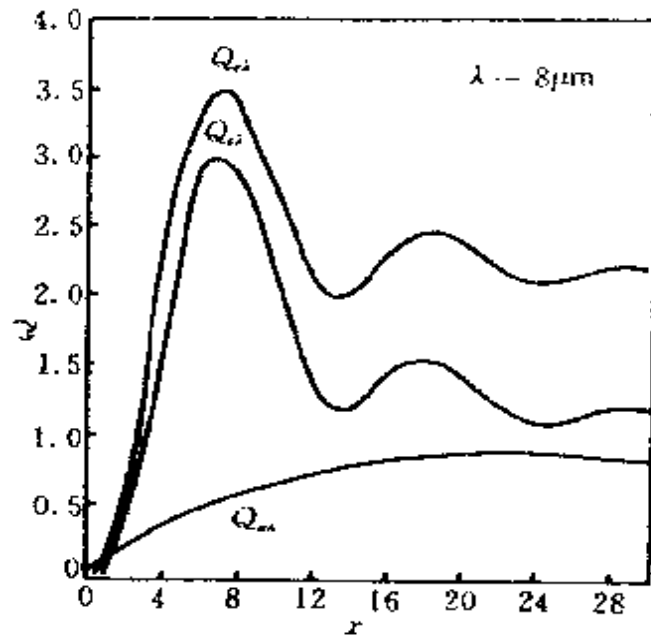


图 9.15 复折射指数为  $n = 1.293 - 0.023i$  的消光。散射和吸收效率随尺度参数的变化

对城市污染,典型的  $dn(r)/dr$  在  $r = 0.1 \mu\text{m}$  约  $10^4 \times 10^{-1} \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 代入 Junge 谱得  $C_1 = 2.3 \times 10^{-11}$ 。 $C_2$  与波长和质粒折射指数有关,由(9.39)式可得

$$Q_{a\lambda} = \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) 24n_r n_i / [(n_r^2 - n_i^2 + 2)^2 + 2(n_r n_i)^2]$$

当  $n_i \ll n_r$  时,简化成

$$Q_{a\lambda} = \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) 24n_r n_i / (n_r^2 + 2)^2$$

在红外波段,尚无具代表性大气气溶胶的  $n$  值,假定  $n = 1.55 - 0.1i$ , 对  $\lambda = 9 \mu\text{m}$ ,  $C_2(dQ_a/dr) \cong 1.34 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 。

考虑如何确定  $r_1, r_2$  和  $r_3$ 。因 Junge 谱的峰值常在  $0.01 \mu\text{m}$ , 故取  $r_1 = 0.01 \mu\text{m}$ 。对如上的  $\lambda$  和  $n$ , 当  $r = 7 \mu\text{m}$  时,  $Q_{a\lambda}$  接近于 1, 故把  $7 \mu\text{m}$  取作  $r_2$ 。最后取  $r_3 = 10r_2$ 。

由此可得  $\lambda = 9 \mu\text{m}$  的  $\sigma_a$  值

$$\sigma_a(1)(0.01, 7 \mu\text{m}) = 2.8 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1} = 2.8 \times 10^{-2} \text{km}^{-1}$$

$$\sigma_s(2)(7.70\mu\text{m}) = 4.4 \times 10^{-8}\text{cm}^{-1} = 4.4 \times 10^{-3}\text{km}^{-1}$$

$$\sigma_s = \sigma_s(1) + \sigma_s(2) = 3.24 \times 10^{-2}\text{km}^{-1}$$

对于小的  $n_i$ ,  $C_2$  与  $n_i$  成正比, 故  $\sigma_s$  与  $n_i$  关系密切。如对碳气溶胶,  $n_i$  约为 0.6, 此时对上述谱分布  $\sigma_s = 1.9 \times 10^{-1}\text{km}^{-1}$ 。

对于其它的指数律分布, 只需改变  $\nu$  值, 如取  $\nu = 2$ , 则

$$\sigma_s(1) = (\pi C_1 C_2 / 2.3)(r_2 \leftarrow r_1) \quad Q_{\text{ext}} < 1 \quad (9.42a)$$

$$\sigma_s(2) = (\pi C_1' / 2.3) [\ln(r_3 / r_2)] \quad Q_{\text{ext}} = 1 \quad (9.42b)$$

其中  $C_1'$  的量纲和数值与  $C_1$  不同。

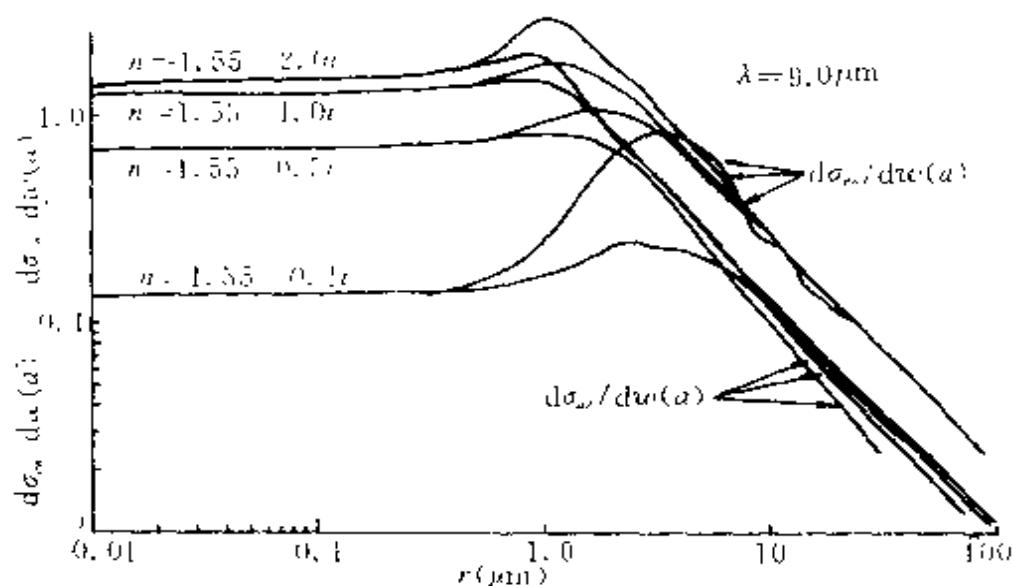


图 9.16 对  $\lambda = 9\mu\text{m}$ , 四种不同折射指数, 单位质量球形质粒的  $\sigma_s, \sigma_a$  与  $r$  间的函数关系

由方程(9.41a)可以看出, 每一量级的半径的气溶胶质粒对吸收具有同等重要性; 而在方程(9.42a)中小于  $r_2$  的每一量级半径的贡献随  $r$  的减小, 降低达一个量级, 因此对  $r_2$  的取值很重要; 对方程(9.41b),  $r_2$  的取值相对不重要; 而方程(9.42b)中大于  $r_2$  的每一量级半径的贡献具有同等重要性。当 Jungc 谱中  $\nu = 4$  时, 重要的是确定最小半径  $r_1$ , 因数浓度  $n(r)$  随  $r$  增大而迅速增加。

在  $x$  值许可范围内, 可利用  $Q_s$  和  $Q_a$  的近似式如(9.38)和

(9.39) 式, 计算  $\sigma_s$  和  $\sigma_a$ 。

$\lambda = 9\mu\text{m}$  时  $d\sigma_s/dw(a)$ ,  $d\sigma_a/dw(a)$  随  $r$  的变化如图 9.16 所示。在一个很宽的尺度范围内,  $d\sigma_s/dw(a)$  不随  $r$  变化, 吸收效率  $Q_a$  与  $r$  成正比, 散射可忽略。该事实表明  $\sigma_s, \sigma_a$  基本上与气溶胶谱分布无关。

由于  $n_r$  在红外区存在很宽的光谱变化, 随着湿度增长, 质粒半径也增大, 逐渐具有水的  $n_r$  值, 此时可考虑对其折射指数进行经验修正, 包括  $n_r$  的湿度修正:

$$n_r = n_{rw} + (n_{r0} - n_{rw})[r(RH)/r(O)]^{-3} \quad (9.43)$$

$$n_r = n_{rw} + (n_{r0} - n_{rw})[r(RH)/r(o)]^{-3} \quad (9.44)$$

式中  $W$  和  $O$  分别指水和干的气溶胶质粒,  $r(RH)$  表示相对湿度  $RH$  增加后的质粒半径。

## § 6 能见度和视程

光散射和消光的主要应用, 即大气能见度的研究和探测, 它在一定意义上可表征质粒污染的特征。

直接应用于飞机着落、船舶和公路运输的气象能见度是一种主观性定义, 即指正常人的视力在白天无云的天空背景下, 辨认出视角大于  $0.5^\circ$  的黑色目标物的形体或轮廓的最大水平距离。相应的科学术语为视程, 意指在给定方向能看到多远的距离。此定义和术语均与视神经的生理特征有关, 表现为受视力分辨和对比两个因子影响。例如我们不能在过远距离阅读, 尽管此时字与纸面的对比很高, 此即受视力分辨的限制。我们可清晰地从夜空分辨亮星, 因亮星与夜空之间的对比为极端值。而在白天同样的星却不可见, 因空气分子和气溶胶对太阳的散射光, 使星与天空的对比减至零。在大多数场合, 目标物与其周围之间缺乏明显的对比, 限制了我们远视目标, 主要原因是气溶胶质粒, 尤其是  $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$  尺度产生的散射光, 减小了目标与背景的视亮度对比。空气分子散射的效应

很小,但它也限制了最大可视距离 100~300km。从目标射来的光被散射偏离可见路径,不能到达人目。太阳光被散射进入可见路径,使黑暗目标变亮,随着距离的增加,对比减小到目标刚能分辨,此即视程。

Koschmieder (1924) 首先创建能见度理论, Middleton (1968) 对它作了简洁概括。

下面对它作一介绍。目标的亮度  $B$  与背景亮度  $B_0$  之间存在一对比度  $C$ , 定义为

$$C = \frac{B - B_0}{B} \quad (9.45)$$

它意指黑色目标 ( $B = 0$ ) 在明亮视场中的对比度  $C = -1$ 。考虑位于水平距离  $L$  处的黑色目标, 面积为  $A$ , 它在观测者眼睛处的立体角为  $\Delta\Omega = A/L^2$ 。假设大气是均匀不相干散射体介质, 则从元量体积  $\Delta A\Delta L'$  向观测者射出的散射通量为

$$\Delta F = C_1 \sigma_s \Delta A \Delta L'$$

$C_1$  为比例常数,  $\sigma_s$  为大气消光系数。到达观测者眼睛上的照度为

$$\Delta E = C_2 \sigma_s A L^{-2} \exp(-\sigma_s L') \Delta L'$$

比例常数  $c_2$  已包括前一式的  $c_1$ 。目标在观测者眼睛的亮度为

$$\Delta B = \frac{\Delta E}{\Delta\Omega} = c_2 \sigma_s \exp(-\sigma_s L') \Delta L'$$

在视线范围 ( $0 \sim L$ ) 内对大气介质进行积分, 得黑色目标物的视亮度为

$$B = c_2 \int_0^L \sigma_s \exp(-\sigma_s L') dL' = C_2 [1 - \exp(-\sigma_s L)]$$

为了确定  $C_2$ , 设想目标移至无限远处, 则其亮度等效于地平天空的亮度  $B_0$ , 即当  $L \rightarrow \infty$  时,  $B_0 = C_2$ , 故

$$B = B_0 [1 - \exp(-\sigma_s L)] \quad (9.46)$$

此即 Koschmieder 公式, 可作为激光探测能见度的基础。把它代入 (9.45) 式得到

$$C = - \exp(- \sigma_e L)$$

正常人视力识别目标的对比度阈值, Koschmieder 取为 0.02 (实际上并非常数, 变化范围为 0.007~0.04, 决定于目标物的视角), 将此时对应的最大距离记为能见度  $V_m$ , 由此可得均匀不相干大气的能见度方程为

$$V_m = \frac{3.912}{\sigma_e} \quad (9.47)$$

由此可见, 严格按气象能见度定义观测获得的  $V_m$ , 仅与大气水平消光系数有关。

世界气象组织(WMO)规定的气象光学距离(MOR)定义一色温为 2700K 的白炽灯, 当其平行光束的光通量减小到原始值的 0.05 时, 在大气中所通过的距离。意即把人眼的对比度阈值取为 0.05, 此时

$$\text{MOR} = \frac{2.996}{\sigma_e} \quad (9.48)$$

方程(9.47)是针对人眼感应的可见光范围。作为近似, 可用人眼最敏感的绿光( $\lambda = 0.55\mu\text{m}$ )的消光系数代替, 当用其它波长时应作相应的订正

$$V_m = \frac{3.912}{\sigma_e} \left( \frac{\lambda}{0.55} \right)^g \quad (9.49)$$

$g$  为波长修正因子, 视能见度不同而取不同数值

$$g \begin{cases} = 0.585 & V_m < 6\text{km} \\ = 1.3 & \text{中等能见度} \\ = 1.6 & \text{能见度好} \end{cases}$$

(9.49)式常用于估计霾的消光系数。对以散射为主要消光因素的辐射具适用性。

气溶胶质粒对光的散射特征可应用于灵敏测量气溶胶质粒尺度、形态、浓度, 已如第七章 § 2 所述。

## 第十章 大气气溶胶的气候效应

最近一二十年来,先后出现的无意识人工影响天气、酸雨、核冬天、北极霾、南极臭氧洞,以及突发性灾变事件等引起社会普遍关注的问题,无一不与大气气溶胶有关,而且都具有一定程度的气候效应。有关气候变化的数值模拟,前几年主要致力于大气和海洋环流模式之间的耦合上,近年来森林火灾、火山喷发及科威特油井大火已引起新的气溶胶气候效应模拟的活跃。有关气溶胶的气候效应非常复杂,应通过数值模拟进行分析和讨论。

大气气溶胶的气候效应,既包含它与太阳辐射和地球辐射的相互作用,也具有相应的动力学变化,尤其是气溶胶的辐射吸收加热的动力效应,还包括地面-大气的水分循环过程。目前对气溶胶的辐射效应研究进展很快,这是气溶胶影响气候的主要途径。而有关它的动力反应和水分循环影响,仍限于模式噪声限制之下,只有赤道以北的非洲局部地区的模拟结果,显示出气溶胶辐射强迫作用,改变对流和风场,引起降水减少而导致沙漠化发展。对云模拟的困难,尤其是气溶胶与云相互作用无确定的关系,这是气溶胶气候模拟中存在的主要因素。

为了从物理原理上深入理解,本章主要讨论气溶胶与辐射相互作用的一般理论,介绍火山气溶胶、北极霾和突发灾变事件的应用结果,并给出三维数值模拟的一般结论。

### § 1 背景气溶胶特征的监测和长期变化趋势

人类影响气候研究(SMIC)的历次国际会议上多次强调长期监测背景气溶胶特征的必要性。WMO明确建议组成全球本底污

染监测网,其中选用了大气浑浊度作为监测大气气溶胶现有水平和长期变化的重要参数。由于气象能见度与大气光学厚度密切相关,在一定条件下也可把它作为大气消光的直接测定。在当前缺乏大气气溶胶长年观测资料的情况下,可望利用气象台站的能见度资料,配合其它气象要素,分析空气质量的长期变化趋势。

### 1. 大气浑浊度概念

太阳辐射入射大气时主要受到三种削弱:①空气分子的散射;②气溶胶质粒的散射和吸收;③痕量气体,主要是水汽、臭氧的吸收。故到达近地面的太阳单色辐射通量密度可写成

$$S_{\lambda} = S_{0\lambda} \left(\frac{D_0}{D}\right) \exp[-(\tau_{R\lambda} + \tau_{D\lambda} + \tau_{W\lambda} + \tau_{O_3\lambda})m] \quad (10.1)$$

式中  $S_{0\lambda}$  为大气上界太阳光谱辐射通量密度,  $D_0, D$  分别是日地平均距离和日地距离,  $\tau_{R\lambda}, \tau_{D\lambda}, \tau_{W\lambda}, \tau_{O_3\lambda}$  分别为空气分子、气溶胶、水汽和臭氧的光学厚度,  $m = m_0(P/P_0)$  为大气质量数,  $m_0 = [\cos\theta + 0.150(93.885 - \theta)^{-1.253}]^{-1}$ ,  $\theta$  为太阳天顶角,  $P, P_0$  分别为测点的气压和标准大气压。直接太阳辐射通量密度可写成

$$S = \left(\frac{D_0}{D}\right)^2 \int_0^{\infty} S_{0\lambda} \exp[-(\tau_{R\lambda} + \tau_{D\lambda} + \tau_{W\lambda} + \tau_{O_3\lambda})m] d\lambda \quad (10.2)$$

Linke 最早引入浑浊度因子  $T$ , 作为大气气溶胶和水汽含量的一个简单量度:

$$T = \bar{\tau} / \bar{\tau}_R \quad (10.3)$$

其中  $\bar{\tau}_R$  为晴天条件下全波段空气分子光学厚度的平均值,  $\bar{\tau}$  为全波段各种空气组成物质对太阳辐射削弱的综合光学厚度平均值。其物理意义为:太阳辐射受到气溶胶和水汽的削弱相当于干洁大气削弱的倍数,显然  $T > 1$ 。此时(10.2)式可写成

$$S = \left(\frac{D_0}{D}\right)^2 S_0 \exp[-T \bar{\tau}_R m] \quad (10.4)$$

$S_0$  为太阳常数, 从而 Linke 浑浊度因子  $T$  的计算式为

$$T = P(m) \left[ 2 \log \left( \frac{D_0}{D} \right) + \log S_0 - \log S \right] \quad (10.5)$$

其中  $P(m) = (m \bar{\tau}_R \log e)^{-1}$ , 称为浑浊度系数, 可根据大气上界太阳光谱辐射通量密度和 Rayleigh 削弱系数进行计算。常引用 Hoyt (1975) 的计算结果, 可由查算表从  $m$  值得到  $P(m)$  值, 对日射测站来说, 只要有  $S$  的资料, 即可求出  $T$ , 比较简便。但由于空气分子、气溶胶和水汽对太阳辐射的削弱随波长而异, 即使大气透明状况不变时,  $T$  仍随大气质量数  $m$  而变化, 故在对  $T$  作日变化分析时, 应考虑因  $m$  变化引起的虚假的  $T$  的变化影响。同时在比较不同海拔高度测站之间的 Linke 浑浊因子  $T$  时, 应订正到海平面上的垂直气柱条件下, 订正公式为

$$T_{\infty} = 1 + (T - 1) \frac{P(m)}{P(m_0)} \quad (10.6)$$

Ångström 大气浑浊度参数是直接表征大气中气溶胶含量的大气光学参数, 把气溶胶质粒理想化为遵循 Mie 散射理论的球状粒子群, 气溶胶的光学厚度

$$\tau_{D\lambda}(r) = N_r \pi r^2 f(a, n) \quad (10.7)$$

式中  $N_r$  为单位面积垂直气柱内半径为  $r$  的质粒总数,  $f(a, n)$  为散射面积系数, 是无量纲量, 它表示质粒的散射截面为几何截面的倍数, 其中  $a = 2\pi r/\lambda$ , 为质粒尺度参数,  $n$  为折射指数。在  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  范围内, 大气气溶胶质粒尺谱分布符合负指数律,  $dN = N_r dr = K r^{-\nu}$ ,  $K$  为常数, 取决于气溶胶浓度,  $\nu$  为幂指数, 决定于气溶胶的谱分布特征。在垂直气柱内各种尺度质粒对太阳辐射的削弱的光学厚度为

$$\tau_{D\lambda} \int_0^{\infty} \tau_{D\lambda}(r) dr = \int_0^{\infty} \pi r^2 f(a, n) K r^{-\nu} dr = \beta \lambda^{-\alpha} \quad (10.8)$$

式中  $\alpha = \nu - 3$ , 表征质粒的平均半径, 而  $\beta$  的表达式为

$$\beta = 2^{\nu-3} \pi^{-3} K \int_0^{\infty} f(a, n) a^{-(\nu-2)} da \quad (10.9)$$

即  $\beta$  与  $K$  成正比, 由此可见垂直气柱的气溶胶质粒对太阳辐射削弱的光学厚度, 与波长的  $\alpha$  次方成反比, 与质粒总数成正比。 $\beta$  称为 Ångström 大气浑浊度系数, 在数值上等于  $1\mu\text{m}$  处的光学厚度。它与测站上空垂直气柱内的气溶胶质粒总数有关。 $\alpha$  称为波长指数, 它表征垂直气柱内气溶胶质粒的谱分布, 表示质粒的平均半径。这两个物理量合在一起用以表征大气气溶胶质粒的基本特征。通常可以假定  $\alpha$  为标准值 1.3。用配有锐截止型玻璃滤光片的直接辐射表, 获得的波长小于  $630\text{nm}$  太阳光谱辐射通量密度, 根据大气质量数  $m_0$ , 计算得到 Ångström 大气浑浊系数  $\beta_0$ , 再乘以  $p/p_0$  可得测点上空实际大气浑浊度系数  $\beta$ 。此法设备简单, 操作简便, 用查算表可由  $S_{630}, m_0$  直接获得  $\beta$ , 但实际上  $\alpha$  变化于  $0.5 \sim 1.6$  之间, 而且大气气溶胶的光学厚度并不总符合  $\tau_{D\lambda} = \beta\lambda^{-\alpha}$  的关系式, 故由此获得的  $\beta$  值仍比较粗略。也可以由 Volz 太阳光度表直接测定, 该仪器装置几个简单的干涉滤光片, 适于广布站网观测, 但对较浑浊的大气, 灵敏度很低, 而且大气质量数只能按测站位置和观测时间进行计算。

## 2. 大气浑浊度应用于研究大气质量的长期变化趋势

大气浑浊度的年际变化, 可用于研究测站空气柱受人为气溶胶影响的长期变化特征。图 10.1 为北京 1957~1977 年浑浊度的逐年变化。总趋势是逐年增高, 大体分为三个阶段: 1957~1962 年平均为 3.16, 浑浊度最低; 1963~1969 年先是上升, 1966 年后又下降, 平均为 3.26, 可能受 1963 年阿贡 (Agung) 火山爆发的影响; 1970~1977 年普遍较高, 平均为 3.29, 比火山爆发时的影响还大, 与北京燃煤量逐年增加有关。1961~1978 年雾日数和烟尘日数的统计表明, 1961~1970 年北京不利于污染物扩散的雾日数平均每年为 19.3 次, 烟尘日每年平均为 100 天, 而 1971~1978 年平均每年分别增至 42.8 次和 250 天, 是前 10 年的 2.2 和 2.5 倍, 从而导致大气浑浊度增大。

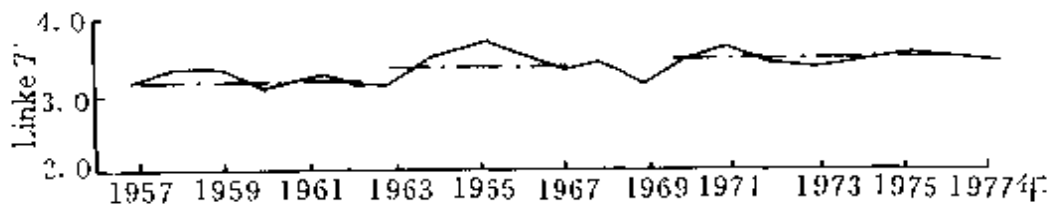


图 10.1 北京 Linke 浑浊度因子  $T$  的年际变化

图 10.2 表示墨西哥城 1967~1980 年期间 Ångström 大气浑浊度系数的变化趋势。图中  $\beta$  为无云条件下, 不考虑太阳天顶角的变化平均特征, 逐年递增很明显, 与 1911~1928 年期间相比, 平均增加约 300%。主要是叠加在背景之上的人为气溶胶增加和积累的影响。而且发现 60 年代以后, 在湿季也出现浑浊度的峰值, 说明气粒转化和多相核化作用在人为源气溶胶中是主要产生途径。

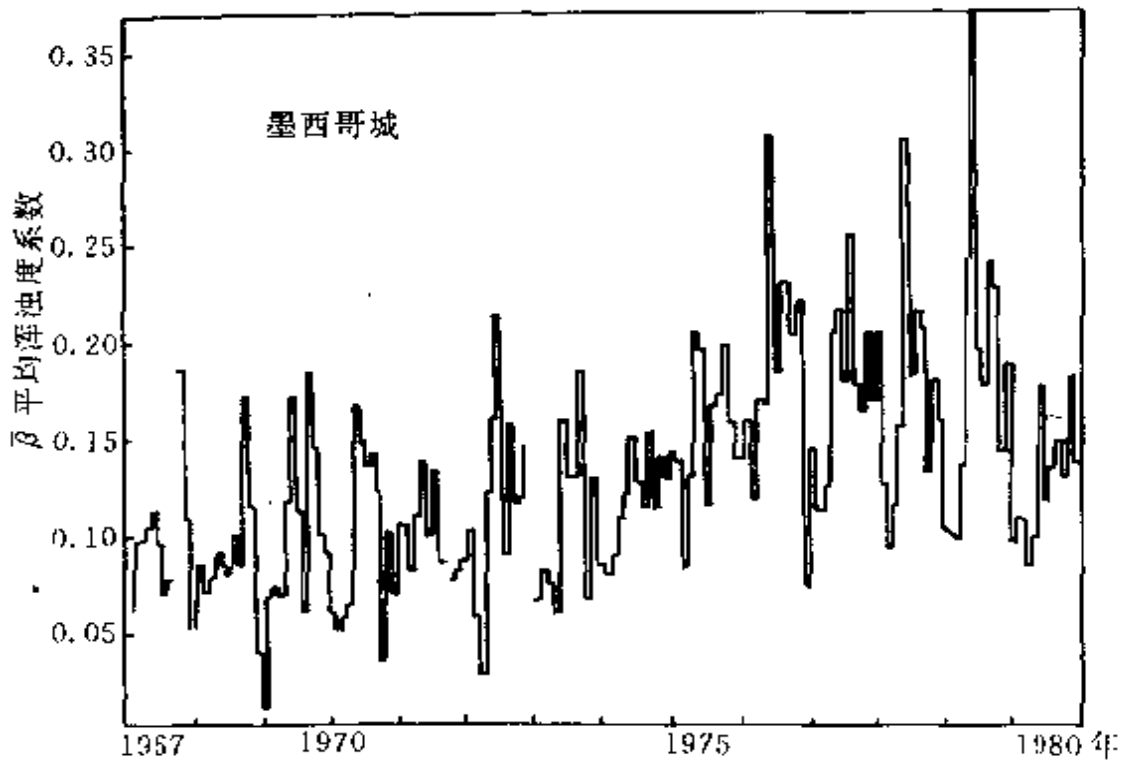


图 10.2 墨西哥城 Ångström 浑浊度系数的年际变化(1967~1980 年)

由于超长系列的大气浑浊度观测资料很少, 近年来提出由日照和云量记录来估算大气浑浊度, 其基本原理是大气浑浊度明显

减小日出、日没时刻的日照时间。在大气浑浊度因子  $T$  与日照起止时刻的太阳高度角  $h$  之间存在着线性相关：

$$T = (ah + b) \ln \frac{I_0}{I_c} \quad (10.10)$$

$a, b$  为经验常数,  $I_0$  为大气上界的太阳辐射强度,  $I_c$  为康培尔-斯托克日照计(玻璃球)自记纸燃迹的太阳辐射强度阈值[WMO 建议(1981),  $S_c = 120 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ]。由于气象资料中并不包含日出日没时刻的云量, 只能考虑日平均云量, 此时可建立如下的经验关系：

$$B + RS + \frac{100 - B}{100} T = f(B) = 103 + 0.57B$$

$B$  为日平均云量(0 ~ 100%),  $RS$  为日照百分率;  $T$  为日平均浑浊度因子。  $f(B) = 102 + 0.57B$ , 由 1967 ~ 1981 期间在德国的 Deuselbach (49°46'N), 由 Volz 太阳光度表测定浑浊度因子, 经统计分析拟合而获得。对  $B \leq 60\%$ , 相关系数高达 0.98。通过与 Uccle, Brussels (50°48'N) 在 1966 ~ 1980 期间每日  $B, RS$  和所得相应的  $T$  估算值, 与由直接辐射表按(10.5)式决定的  $T$  值比较, 统计分析表明两时间序列无显著差异。

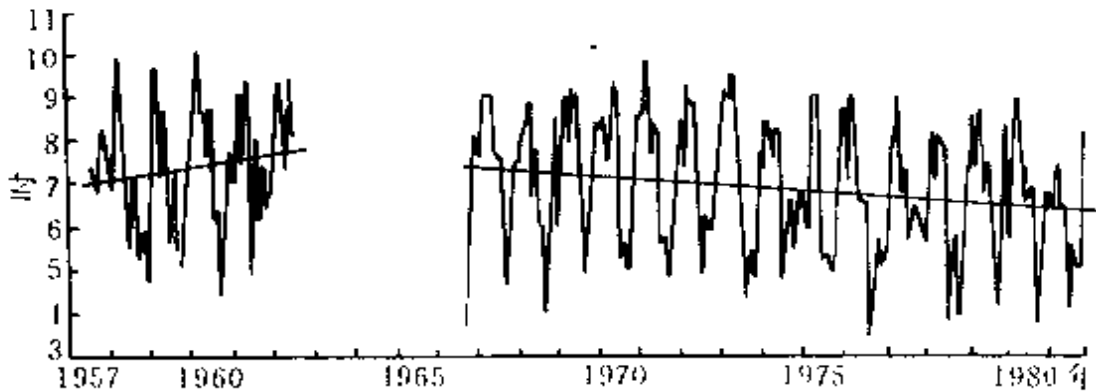


图 10.3 墨西哥城日照时数年际变化(1957~1981)

人为源气溶胶引起的地区性气候影响, 也可直接由典型的日照时数时间序列变化来说明。图 10.3 为墨西哥城 1966~1981 年日照时数的年际变化, 表现出明显的负斜率, 日出后日照记录推迟

30~60 分钟。这可用于探讨浑浊度的可能变化趋势。但附近的非谷地测站却为零斜率。由此说明在城市地区由于人口增多,燃料消耗逐年增加,致使对流层低层气溶胶人为源影响的积累,促使日照时数逐年降低,而且表现为与浑浊度因子密切相关。

### 3. 大气浑浊度和气溶胶光学参数的测定

为了克服 Volz 太阳光度表对浑浊大气探测灵敏度太低的缺陷,研制了在可见光和近红外(400~1025nm)5~9 个干涉滤光片的 Mainz 太阳光度表,并已应用于布网观测。该仪器对中心波段内不可避免的痕量气体( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$ )的吸收影响,通过探测根据其吸收谱带特征进行计算从中扣除,适用于能见距离 0.1~200km 范围内的浑浊大气和清洁大气条件下的精确测定,可以得到直接用数字显示在 500nm 处的浑浊度因子  $T$ , 浑浊度系数  $\beta$  和波长指数  $\alpha$  以及  $O_3$  总含量,从而决定大气气溶胶的光学厚度。

卫星装载的改进的甚高分辨率辐射仪(AVHRR)已能测定下垫面为水面、沙漠等的后向散射以及对突发森林火灾、火山爆发和沙尘暴的监视,而且可测定作为云凝结核(CCN)的气溶胶质粒的间接辐射影响,如因船尾排放污染物引起的海洋层积云的云量和反射特征的变化。虽然误差仍较大,但卫星覆盖大面积,代表性较好,在一定程度上弥补了探测精确度较低的不足。然而在陆面上方的卫星探测,由于其反射特征的不均匀性随时空变化很大,其后向散射的监测仍未突破。

激光雷达基于所发射的脉冲激光被气溶胶质粒所产生的 Mie 散射过程,由激光雷达接收与激光波长相同的后向散射光信号,从而获得大气气溶胶特征的物理原理。它既可以探测气溶胶的消光系数、后向角散射系数等气溶胶光散射参量的空间分布,又可以反演气溶胶浓度、尺度谱分布等气溶胶物理参数。目前已应用于空气污染监视。

#### 4. 气象能见度应用于研究空气质量的长期变化趋势

按气象能见度定义

$$V_m = 3.912/\delta \quad (10.11)$$

$V_m$  为能见度,以能见距离(米或千米为单位), $\delta$  表示人眼对可见光敏感波长  $0.55\mu\text{m}$  的大气消光系数,在近地面主要受大气气溶胶的控制。在其它因素不变的条件下,能见度与大气气溶胶质量密度成反相关。

研究表明,经验分布相关变换法,适用于分析能见度的历史演变和随主要气象要素的变化规律。由于气象台站能见度资料积累时间长,且对有关影响因子相当敏感,故可用于分析大气质量和空气污染影响的长期变化。

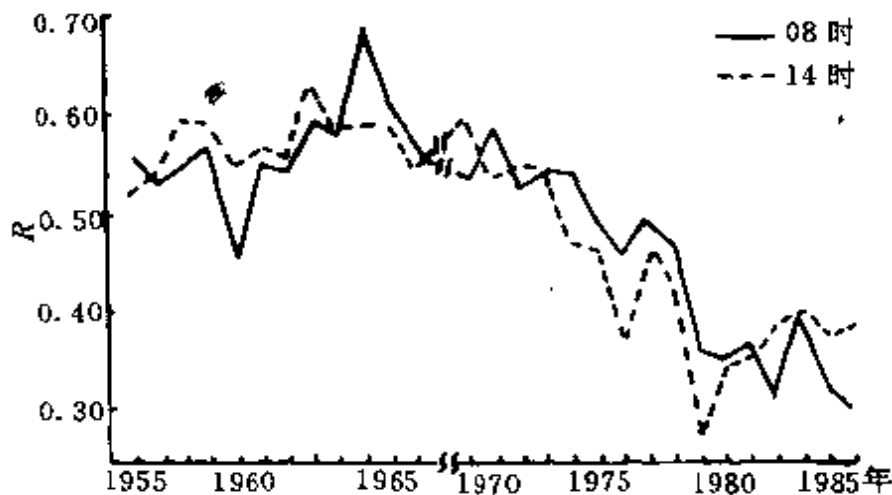


图 10.4 南京能见度平均经验相关变换值逐年变化

图 10.4 表示南京地区能见度平均经验相关变换值的逐年变化。由图可以看出:①50年代中期至70年代初期,能见度变化比较平稳,60年代初趋于好转,70年代中期迅速衰退,80年代初在较差的基础上变化平缓,随后又趋于恶化。其中70年代末的能见度迅速退化,这与当时南京的钢铁、电力、化工企业较大发展和建筑材料行业兴盛,加剧向大气排放密切相关。80年代初能见度变

化平缓与大力开展大气环境保护工作,改造锅炉加强回收处理有关。②08时和14时能见度逐年变化趋势基本类似,08时的年际变率稍大于14时,这与08时大气层结比较稳定,相对湿度较高有关。

## § 2 气溶胶与辐射的相互作用

气溶胶的气候效应主要通过影响地-气系统的辐射场,其符号与温室气体的辐射强迫作用相反,而量值可与温室气体相比拟(Charlson,1990)。一般可分为直接影响和间接影响两个方面。

### 1. 气溶胶对辐射的散射和吸收的一般讨论

气溶胶对太阳辐射的散射和吸收,是气溶胶对地-气系统辐射场的直接影响。而散射和吸收的相对量及气溶胶层的反射率受气溶胶的单次散射反照率( $\bar{\omega}_0$ )、非对称因子( $g$ )、气溶胶层的消光光学厚度( $\tau_s$ )以及下垫面或大气层的反照率的控制。在美国东部直径1000km范围的直接测量表明,到达地面的太阳辐照度,因气溶胶的散射和吸收的直接影响,年平均减少约7.5%,与早先考虑的区域性人为干扰大气硫循环的影响5~10%相符。由此说明人为气溶胶的直接辐射效应很重要。

作为一般规律,弱吸收气溶胶( $\bar{\omega}_0 \sim 1$ ),主要作用是散射,它增加了向空间的后向散射。由于减小了进入地-气系统的能量,必然引起该系统的净冷却效应。此时增加的行星反射率决定于气溶胶质粒尺度、总光学厚度和气溶胶层的高度。对给定的辐射波长和规定的气溶胶组成, $g$ 随质粒尺度增大而增大,即具有较大的前向散射。这样在相同光学厚度下,质粒尺度较小,行星反照率增加。对给定气溶胶尺度谱分布,随光学厚度增加反照率增大,直至当 $\tau_s \rightarrow \infty$ 时达到极限值。但由于大气中气溶胶含量很难达到如此大的光学厚度,因而反照率的极限值无实际意义。

气溶胶与下垫面和大气反照率的相互作用很复杂。地球行星反照率约 30%，主要由云和光亮的地面，如积雪和沙漠造成，其次由 Rayleigh 散射引起。在光亮地表或云层之上的弱吸收气溶胶，对反射率的影响最小，因反照率已很高。实际上很明亮的表面，还能对总反射率稍有减弱。但对位于低反照率如海洋之上的相同气溶胶层来说，则它可显著地增加总的反射率，而且气溶胶层的高度愈高它所增加的反射率愈大。原因是较高层次的后向散射是相对于未被大气削弱的入射辐射而发生的。

具吸收性气溶胶 ( $\bar{\omega}_0 < 0.8$ )，通过吸收太阳辐射以减小地-气系统的太阳辐射损失，否则这部分能量将被地面或云反射，从而增加系统的能量输入，引起净加热效应。此时气溶胶与太阳辐射的相互作用比前述更为复杂，不仅有量的变化，还可出现符号的改变，受气溶胶质粒尺度、组成、光学厚度以及气溶胶层的高度所控制。显然  $\bar{\omega}_0$  较小，气溶胶层趋于减小行星反照率，Hasen(1980) 计算得到  $\bar{\omega}_0$  的临界值为 0.85。若对流层中的  $\bar{\omega}_0$  小于此值，将使系统加热，而大于此值，又将使系统冷却。

气溶胶的光学厚度和非对称因子也影响气溶胶与辐射的相互作用。例如增加  $\tau_s$ ，可引起层内吸收增加，同时层内反射率也增大。对给定光学厚度，较大质粒因前向散射增强，使反射率减小，此时增加的吸收超过了增加的反射。由于气溶胶的光学性质是其尺度和组成的函数，故不容易确定单一气溶胶光学性质的变化与行星辐射平衡最终变化之间的一般关系。而且下垫面反照率又使上述关系变得更为复杂。必须提醒注意的是上述所讨论的加热或冷却作用，都是应用于地-气系统作为一个整体，并非特指行星表面。

高层气溶胶具有潜在的对紫外线的后向散射作用，约 10~15% 的紫外辐射返回空间，部分补偿了因  $O_3$  衰减的影响。平流层气溶胶对太阳辐射的反射的增强（位于低反照率地表的非吸收性气溶胶）或减弱（位于高反照率地表的吸收性气溶胶），其临界条件决定于太阳天顶角和气溶胶非对称因子。从全球范围整体考虑，行星反

照率随平流层气溶胶负荷的增加而增大,从而导致地面和对流层的冷却。Lenoble(1982)认为 $\bar{\omega}_0 = 0.88$ 时,行星反照率达到平衡。由于增加的硫酸和硫酸盐气溶胶层( $\bar{\omega}_0 = 0.998$ ),光学厚度为0.03,致使冬季反照率增量从中纬度的0.5%变至高纬度的1%,引起辐射能量损失 $27\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ,其中已包括红外温室效应的辐射吸收补偿 $1.5\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ (吸收地表向上辐射,以较低温度向空间辐射)。

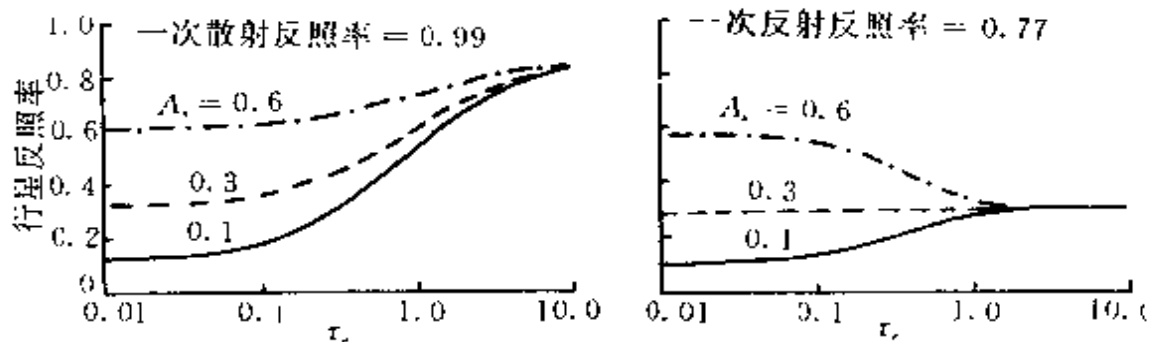


图 10.5 单一气溶胶层的行星反照率随光学厚度的变化

作为光学厚度  $\tau_p$  的函数的单一气溶胶层的行星反照率的计算结果,如图 10.5 所示。计算采用  $\delta$ -四-流近似<sup>①</sup>,假定  $g = 0.75$ , 太阳天顶角余弦等于 0.5,  $\bar{\omega}_0$  分别为 0.99 和 0.77, 相应于弱吸收和强吸收气溶胶。地表反照率取三种几乎覆盖了下垫面可能的反照率特征(海面最低为 0.05, 新雪面可高达 0.85)。由图可见,弱吸收气溶胶因其后向散射作用,常增加行星反照率;面对强吸收的气溶胶,则对光亮地表,行星反照率减小了,但对黑暗地表,行星反照率反而增大。这些计算未包括瑞利散射及云的效应,因而未计及气

① 双-流近似广泛应用于辐射通量计算(《大气物理基础》,许绍祖等编著,气象出版社,1992),按此可导出向上和向下两个以分析形式表示的辐射通量,数值计算简便。但双-流近似的相对误差仍达 15~20%。为了提高计算精度,廖国男(1974)提出了四-流近似,考虑上下两半球各为双-流辐射,同时把散射相函数展开,取四项,以与四-流辐射一致。而对大质粒的强烈前向散射,引入  $\delta$  函数调整,进一步改善辐射通量的计算精度。 $\delta$ -四-流近似(Liou, 1988, J. Atmos. Sci. 45, pp1940~1947)计算时间少、精度高,适合于各种大气条件下的辐射通量和加热率的计算。当应用于非均匀大气时,计算时间决定于计算中所取的均匀层数;全波段太阳辐射平均通量计算的相对精确度约限于 5%。

溶胶层在大气中的高度变化的影响。

大气气溶胶与长波辐射的相互作用较弱,因气溶胶质粒相对于长波辐射波长较小,此时 $\tau_s$ 很小,而且大多数气溶胶质粒在红外波段表现为中等到强的吸收率,故很小,从而对长波辐射可把气溶胶质粒近似地处理成吸收体,不计散射效应。这样气溶胶在一定程度上增强了所在大气层的发射能力,可引起气溶胶的局地加热和通过增高向下发射而增高其下大气层和下垫面的温度。

## 2. 直接影响的定量估计

由于气溶胶直接辐射效应的多重性和复杂性,不同过程之间又具有相互作用,故不可能对辐射传输方程分析求解。评价半球或全球范围内的气溶胶气候效应,只能进行模拟计算。但为了说明其物理基础,下面作一简单的分析。

从全球硫发射源考虑,人为源硫酸盐气溶胶约占70%,因此人为硫酸盐气溶胶的散射效应是气溶胶气候效应的主要因子。为此计算自然和人为源 $\text{SO}_4^{2-}$ 层增加的反射通量 $\Delta F_R$ 。它相应于行星反照率 $\Delta R_p$ 的增加。此时假设气溶胶主要位于边界层,仅考虑晴空辐射平衡。因若气溶胶层位于具有较高反照率的云之上或之下,并不能提高行星反照率。

气溶胶层的光学厚度 $\tau$ 是吸收和散射光学厚度之和,即 $\tau = \tau_a + \tau_s$ ,但因硫酸、硫酸盐和水对太阳光谱基本不吸收,故近似取为 $\tau \approx \tau_s$ 。通常气溶胶是光学薄层( $\tau \ll 1$ ),可忽略多次散射。辐射传输方程简化成 Beer 定律,此时气溶胶散射通量 $F_s$ 与入射通量 $F_i$ 之比为

$$\frac{F_s}{F_i} = 1 - \exp(-\tau \sec \theta) \approx \tau \sec \theta \quad (10.12)$$

$\theta$ 为太阳天顶角。由于 $F_s$ 中只有 $\beta$ 份数被散射返回空间,故气溶胶层的反射率为

$$R_a = \beta \cdot \frac{F_s}{F_i} = \beta \sec \theta \quad (10.13)$$

为了计算气溶胶层引起的行星反照率的增量  $\Delta R_p$ , 还必须对  $R_a$  引入三种效应的订正; 即下垫面反照率  $R_s$ , 上层大气透射率  $T_a$  和晴空面积分量  $(1 - A_c)$ ,  $A_c$  为云量百分比。按简单的多重反射模式可得气溶胶 - 地表系统的反照率  $R_{as}$  如下

$$\begin{aligned} R_{as} &= R_a + T_a^2 R_s [1 + R_a R_s + (R_a R_s)^2 + \dots] \\ &= R_a + \frac{T_a^2 R_s}{1 - R_a R_s} \end{aligned} \quad (10.14)$$

其中  $T_a = 1 - R_a$ , 为非吸收气溶胶层的透射率。由于气溶胶层而引起的系统的反照率的变化为

$$\begin{aligned} \Delta R_{as} &= R_{as} - R_s \approx R_a + (1 - 2R_a)R_s(1 + R_a R_s) - R_s \\ &\approx R_a(1 - R_s)^2 \end{aligned} \quad (10.15)$$

因  $R_a \ll 1$ , 可略去  $R_a^2$  项。此为气溶胶层顶的反照率变化。由于上层大气具有透射率  $T_a$ , 它在入射和反射路径两方面对反射通量产生削弱, 故行星反照率  $\Delta R_p$  的变化小于  $\Delta R_{as}$ 。考虑到晴空面积分量的订正, 得到

$$\begin{aligned} \Delta R_p &= T_a \Delta R_{as} (1 - A_c) \\ &= T_a^2 (1 - A_c) (1 - R_s)^2 \beta \tau \sec \theta \end{aligned} \quad (10.16)$$

相应的反射太阳辐射增量  $\Delta F_R$  为

$$\Delta F_R = S_0 \cos \theta \Delta R_p = S_0 T_a^2 (1 - A_c) (1 - R_s)^2 \beta \tau \quad (10.17)$$

而 
$$\beta(\cos \theta) = \frac{1}{4\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} P(\mu, \varphi, \cos \theta) d\varphi d\mu$$

其中  $P(\mu, \varphi, \cos \theta)$  为气溶胶质粒的散射相函数。当忽略  $T_a, A_c, R_s, \beta$  和  $\tau$  之间的相关性, 近似计算太阳反射辐射通量的增量, 可得

$$\Delta \bar{F}_R \approx 0.5 S_0 \bar{T}_a^2 (1 - \bar{A}_c) (1 - \bar{R}_s)^2 \bar{\beta} \bar{\tau} \quad (10.18)$$

$\bar{\beta}$  是  $\beta \cos \theta$  对  $\cos \theta$  的平均, 即

$$\bar{\beta} = \int_0^{\pi/2} \beta(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

因子 0.5 是考虑地球上任一处, 仅一半时间受太阳照射。代入相应数值:  $S_0 = 1367 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\bar{T}_a = 0.76$ ,  $\bar{A}_c = 0.61$ ,  $\bar{R}_s = 0.15$ ,  $\bar{\beta} =$

0.29, 可得

$$\Delta \bar{F}_R \approx 32\tau$$

然后估算气溶胶  $\text{SO}_4^-$  的光学厚度。它是气柱内气溶胶负荷  $\beta_{\text{SO}_4^-} = (\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$  与质量散射系数  $\alpha (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$  的乘积。按 White (1986) 在美国的广泛测定以及海洋大气遥感测量,  $\alpha$  可取为  $8.5 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而  $\beta_{\text{SO}_4^-}$  可由人为  $\text{SO}_2$  中的硫的源强  $F_{\text{SO}_2-s}$  和对流层中气溶胶  $\text{SO}_4^-$  的生命期  $\tau_{\text{SO}_4^-} = (\sim 5 \times 10^5 \text{s})$  来估算。 $\text{SO}_4^-$  质量通量等于  $\text{SO}_2$  中的元素硫的通量的 3 倍乘以  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_4^-$  的份数 ( $\sim 1/2$ )。估计  $F_{\text{SO}_2-s} \approx 71 \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$  故

$$\begin{aligned} \bar{B}_{\text{SO}_4} &\approx \frac{F_{\text{SO}_4^-} \times \tau_{\text{SO}_4^-}}{A_e} = \\ &= \frac{3 \times \frac{1}{2} \times 71 \times 10^{12} \times 3.2 \times 10^{-8} \times 5 \times 10^5}{5.1 \times 10^{14}} \\ &\approx 3.3 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

$A_e$  为全球表面积 ( $= 5.1 \times 10^{14} \text{m}^2$ )。因而  $\tau = 3.3 \times 10^{-3} \times 8.5 \times \approx 2.8 \times 10^{-2}$ , 故  $\Delta \bar{F}_R \approx 0.9 \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由此认为人为源气溶胶  $\text{SO}_4^-$  层使行星反照率增加  $\Delta R_p \approx 0.26\%$ 。

对地球表面气温的影响为

$$\Delta T = -C \Delta \bar{F}_R \quad (10.19)$$

$C$  为气候敏感度 ( $\text{K}/\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )，负号表示因增加反照率而导致降低温度。实际上地表气温与大气顶辐射平衡之间有非常复杂的关系，决定于大气和地表的性质和反应时间。这里只能粗略地以线性相关处理<sup>①</sup>。 $C$  值一般变化于  $0.3 \sim 1.0$ ，Charlson (1987) 取  $c = 0.77 \text{K}/\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ，则  $\Delta T_s = -0.7 \text{K}$ 。由于人为源气溶胶  $\text{SO}_4^-$  主要

<sup>①</sup> 由斯蒂芬-玻尔兹曼定律  $F = \epsilon \sigma T^4$ ,  $\epsilon$  为非黑体的相对发射率,  $\sigma$  为斯蒂芬-玻尔兹曼常数对温度求微分

$$\Delta F = \epsilon \sigma 4T^3 \Delta T = \frac{4F}{T} \Delta T$$

改写成  $\frac{\Delta T}{\Delta F} = C, C = \frac{T}{4F}$  作为简单处理, 可视作  $(\Delta T, F)$  线性相关。

限于北半球,则对北半球来说,因面积减半, $SO_4$  和  $\tau$  加倍, $\Delta F_R \approx 1.8 W \cdot m^{-2}$ ,  $\Delta T_s \approx 1.4 K$ 。此值与 Charlson(1990)基于地面辐照度损失的简化计算是一致的。此值与  $CO_2$  等温室气体的辐射强迫增温相比是很重要的。当然,由于北半球气溶胶  $SO_4$  并非均匀分布,为了揭示人为源气溶胶  $SO_4$  的确切的气候效应,只能依赖于完善的数值模式计算。下面概要介绍一个三维气象/化学模式及其计算结果。

建立一个模拟对流层中硫循环的三维传输-化学模式,用以计算作为高度、纬度、经度的函数的气溶胶  $SO_4$  年平均浓度及负荷  $B_{SO_4}$ 。模式水平分辨率为  $10^\circ \times 10^\circ$ ,垂直分辨率从地面至 100hPa 为 10 层。平流输送采用气候月平均风,小尺度输送过程采用涡动扩散参数化处理。深对流云中的垂直输送也作参数化处理,模式中取  $SO_2$ ,  $SO_4$  和 DMS 三种物质作为预报量。主要关注北半球人为硫源的输入,也分别考虑了生物质燃烧、火山喷发,海洋 DMS,土壤、植物生物硫的贡献。

模式考虑了 DMS,  $SO_2$  与 OH 基的气相氧化反应,以一阶衰减过程参数化处理  $SO_2$  的液相氧化。对  $SO_4$  和  $SO_2$  的干、湿沉降分别海、陆进行定量处理。

模式计算了对流层中(1000~100hPa)气溶胶  $SO_4$  的年平均负荷  $\bar{B}_{SO_4}$ ,对流层硫酸盐总光学厚度  $\tau$ ,年平均反射辐射损失  $\Delta F(\varphi, \lambda)$  以及全球和半球平均的  $\Delta F_R$  和  $\tau$ ,以便与地-气系统的其它辐射强迫作用相比较。结果如表 10.1 所示。图 10.6 表示由模式计算得到的在对流层中,人为源气溶胶  $SO_4$  反射至空间的辐射通量增量。说明人为源气溶胶的影响从 0 至超过  $4 W \cdot m^{-2}$  限于北半球。这与美国东部实测的地面辐照度由于消光而减小 7.5% 非常一致,而后者包含了与散射消光相当的吸收消光。由于云量地理分布的影响,  $\Delta F_R$  的分布不同于  $\tau$  的分布。比较图 10.6 和表 10.1 可以看出,人为源气溶胶  $SO_4$  的分布是很不均匀的。就整个北半球而言,无云天空人为气溶胶的后向散射产生的净太阳辐照度损

失约  $-1\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ , 降低温度  $1\sim 2\text{K}$ 。

表 10.1 对流层气溶胶  $\text{SO}_4^-$  的面积平均光学厚度  $\tau$  和  
太阳反射通量增量  $\Delta F_R (\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$

| 面积  | 自然和人为发射               |              | 单纯自然源发射               |              | 总的源发射与自然源发射之差         |              |
|-----|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
|     | $\tau$                | $\Delta F_R$ | $\tau$                | $\Delta F_R$ | $\tau$                | $\Delta F_R$ |
| 北半球 | $4.43 \times 10^{-2}$ | 1.57         | $1.39 \times 10^{-2}$ | 0.50         | $3.04 \times 10^{-2}$ | 1.07         |
| 南半球 | $1.48 \times 10^{-2}$ | 0.46         | $1.13 \times 10^{-2}$ | 0.35         | $0.35 \times 10^{-2}$ | 0.11         |
| 全球  | $2.96 \times 10^{-2}$ | 1.02         | $1.26 \times 10^{-2}$ | 0.42         | $1.70 \times 10^{-2}$ | 0.60         |

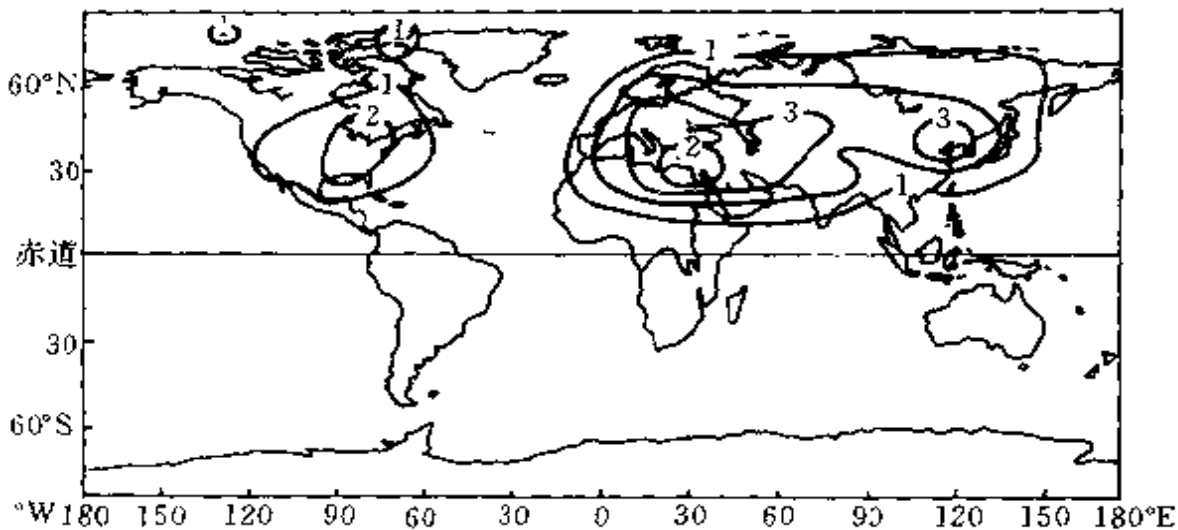


图 10.6 计算的对流层中人为源气溶胶  $\text{SO}_4^-$  反射至空间的辐射通量  
增量  $\Delta F_R (\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$

在上述讨论人为气溶胶  $\text{SO}_4^-$  气候效应的基础上进一步推广至整个大气气溶胶,并由气溶胶的单次散射反照率  $\omega_0$ ,考虑气溶胶的辐射吸收作用。此时(10.16)式可改写成(Koepke,1992)

$$\Delta R_p = T_i^2 (1 - A_c) \tau [\beta \omega_0 (1 - R_s)^2 - 2(1 - \omega_0) R_s] \quad (10.20)$$

式中已假定取平均太阳天顶角。由无云条件下的卫星探测资料发现  $C=0.4\text{K}/\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$  (Raval,1989),对光学厚度为 0.1 的气溶胶层,与辐射相互作用的直接效应,估算为  $\Delta F_R = 4\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ,或  $\Delta T,$

$=1.5K$ 。这与 80 年代中后期的较复杂模式的计算结果一致。由此得出结论：对较低的下垫面反照率和通常的低效吸收自然气溶胶的共同作用，将导致气溶胶层的冷却效应，此为全球范围内的基本情况，只有极地和大沙漠区是例外。

### 3. 间接效应的讨论

高层大气中的气溶胶，因吸收辐射而局地增温可促进对流层上层的氧化作用，还可通过烟炱沉降雪面，减小雪面反射，如科威特油井大火期间，在喜马拉雅山地区出现黑雪。这些均属于气溶胶与辐射相互作用的间接效应。

主要的间接效应则是通过气溶胶对云的辐射性质的影响来实现的。实际上为气溶胶的微物理强迫作用，即包括气溶胶的转化（云质粒核化，云质粒碰并增长、聚合过程）和气溶胶的干、湿清除，当然主要是通过云、降水过程的湿清除。虽然初始表现为微物理强迫作用，最终仍导致通过云的辐射强迫作用。

气溶胶作为 CCN，它们的浓度、尺度和可溶性将明显地改变云滴的浓度和尺度分布。尤其当人为源气溶胶质粒大量增加时，将使 CCN 迅速增加。其结果为云滴浓度增加和云滴平均尺度减小，两者均使云的反射率增强。同时较高的云滴浓度，常抑制降水发展，延长了低云的生命期。这类变化已为许多事实所证实。如 Simpson(1969)对动力学条件一致而微物理状况不同的云计算得到：海洋性云，云滴浓度  $N = 50\text{cm}^{-3}$ ，降水量约  $1.48\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ；而大陆性云， $N = 2000\text{cm}^{-3}$ ，降水量仅  $0.19\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。增加云量和增大云的反射率，对太阳辐射的削弱具有相同的作用。而对地球辐射还应区分是高云或是低云。因增加卷云，对地球辐射来说，表现为一定的加热效应，只有增加低云才表现为冷却效应。后一情况可以举海洋层云受船尾排放物影响所引起的局地云量增加和云的反射率增强为例，估计其影响概量。卫星云图上容易发现在灰色背景上的白线，其亮度变化表明反射率增加约 0.2，如图 10.7 所示。



图 10.7 卫星辐射计通过海洋层云在可见光区的扫描图,表示船队通过时,使低层大气凝结核数量增加,引起云反射率的明显增强

云量变化对辐射的影响是很明显的,但直接测定全球范围云量的变化很困难。同样必须重视云的反射率变化。Hansen(1984)提出,若太阳常数变化 2%,则其所产生的气候效应可与大气中  $\text{CO}_2$  含量增加一倍相比拟。故可以想像,若海洋层积云增加 4%,即可完全抵消大气中  $\text{CO}_2$  浓度增加一倍所产生的增温效应。

简单的地-气系统辐射平衡方程

$$\sigma T_e^4 = (1 - A_p) S_0$$

中直接以太阳常数  $S_0$  和  $(1 - A_p)$  的乘积出现,地-气系统短波辐射反照率  $A_p$  的变化应与  $S_0$  的变化相当(当然符号相反),式中  $T_e$  表示地-气系统的有效温度。

云的反射率除受含水量控制外,对无吸收作用的云层来说,主要由其光学厚度决定,可相当精确地把云层的散射削弱光学厚度表示成  $\tau = 2N\pi r^2 h$ ,  $h$  为云的几何厚度。云的光学厚度对云滴浓度  $N$  的敏感度,在含水量不变时,可写成

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{1}{3} \frac{\Delta N}{N} \quad (10.21)$$

在计算云层反射率时,必须考虑水滴前向峰值散射特征对各向同性光学厚度的修正,故有效的各向同性光学厚度取为  $\tau(1 - g)$ ,  $g$  即散射的非对称因子。利用二流近似,给出简单的云反射率  $R_c$  的表达式为

$$R_c = \frac{\tau(1-g)}{2 + (1-g)\tau} \quad (10.22)$$

对太阳辐射,  $g$  为准常数, 取 0.85, 故(10.22)式简化成

$$R_c = \frac{\tau}{13 + \tau} \quad (10.23)$$

从而得到云反射率对云滴浓度的敏感度

$$\left(\frac{dR_c}{dN}\right)_w = \frac{R_c(1-R_c)}{3N} \quad (10.24)$$

对给定的  $N$ , 最敏感的云应是  $R_c = 0.5$ , 但敏感度随  $R_c$  的变化比较平缓。对固定的  $R_c$ ,  $(dR_c/dN)_w$  与  $N$  呈反相关。而实际大气中  $N$  的变化可超过两个量级, 如图 10.8 所示。对清洁大气如海洋和远陆,  $N$  很低,  $R_c$  对浓度变化非常敏感, 如  $\left(\frac{dR_c}{dN}\right)_w \sim 1\% \text{ cm}^{-3}$ , 意即浓度变化  $1 \text{ cm}^{-3}$ , 反射率变化 0.01。正因为这样, Schwartz(1988) 估计在南半球每年人为源发射硫  $6 \times 10^{12} \text{ g}$  所造成的影响远超过在北半球人为源发射硫  $150 \times 10^{12} \text{ g}$  的作用。

由于目前尚无气溶胶  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度与 CCN 数浓度之间的确切定量关系, 因而尚不能定量地讨论间接效应的强弱, 更不清楚气溶胶作用与气候变化之间的反馈机制。但可以肯定的一点是气溶胶的微物理强迫作用, 通过对云量和云的反射率的影响是非常重要的。因为 1985 年的地球辐射平衡试验(Ramanathan, 1989)探测表明, 在大气上界云的净辐射冷却为  $13 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , 而全球  $\text{CO}_2$  含量瞬时增加一倍, 在大气顶的净辐射加热效应仅  $2.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由此说明云的变化将具有明显的气候效应。而大气环流模式的灵敏度研究表明, 为了研究气溶胶和云对气候变化的贡献, 若以  $\text{CO}_2$  强迫作用作为标准, 则在模式中模拟这些云量及卫星监测云, 两者的最低相对精确度必须达到 5%, 而对低云量要求其绝对精确度为 1%。这是很严格的要求, 主要目的在于强调应改进模拟和监测云对气候的影响。

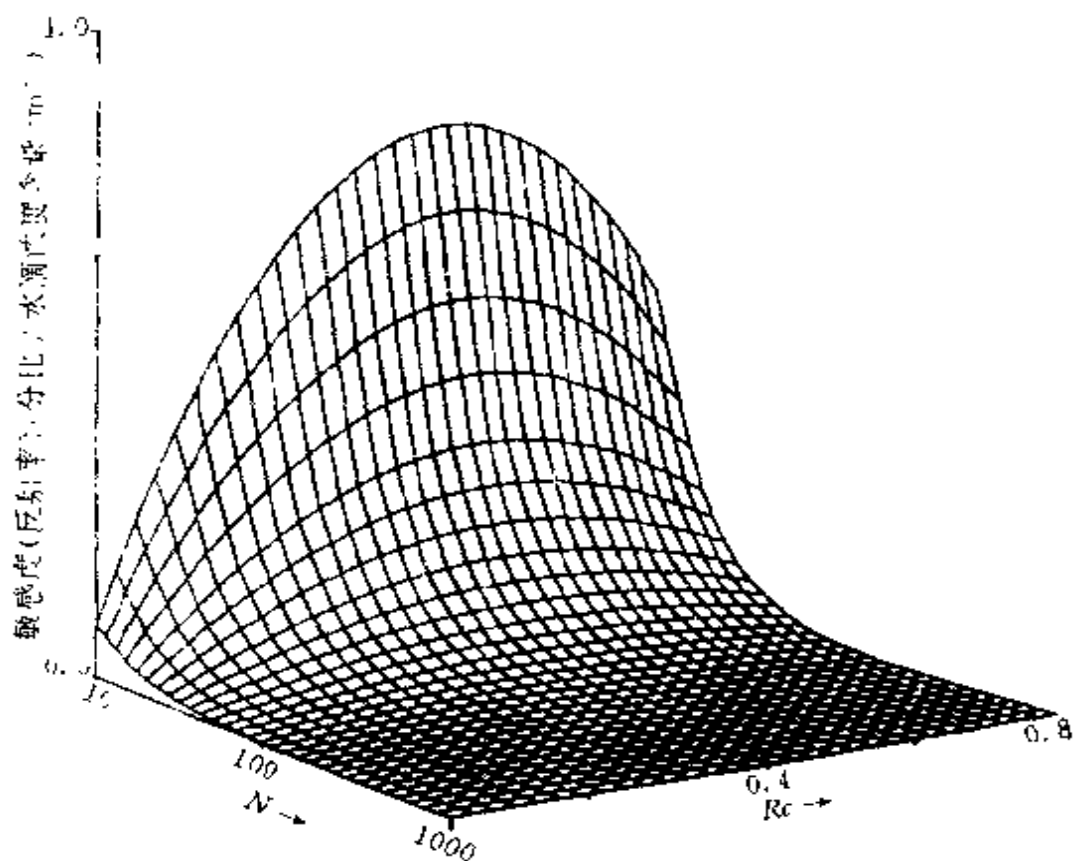


图 10.8 云反射随云滴浓度变化的敏感度

### § 3 火山气溶胶、北极霾和突发性灾变的气候效应

#### 1. 火山气溶胶

早期利用一维辐射对流模式研究火山喷发引起的平流层气溶胶负荷与大气温度之间的定量关系,模式参数和观测均具有明确的不确定性,其中关于海洋混合层厚 70m 的假设起了重要作用。其后对 EL·Chichon(1982)火山喷发,用二维纬向平均模式作了深入研究,发现北半球地面气温降低约 0.9K,同时热带辐合区向南漂移,北半球哈特莱环流加强。火山气溶胶通过吸收向上的地球辐射而引起平流层增温,同时减小到达对流层的直接太阳辐射,虽

然可增加向下的散射,但总辐射仍将减少。在低反照率的地表上,火山气溶胶使行星反照率增加,在高反照率的地表上,火山气溶胶增加或是减少行星反照率取决于气溶胶含量、太阳天顶角及地表特征。但当火山气溶胶含量非常高时,因到达地面的辐射通量很小,行星反照率与地表特性无关,也与气溶胶浓度的关系不密切。较大的火山喷发在全球范围内可产生 0.2~0.5K 的冷却作用,出现于火山喷发后第一个夏季和第二个夏季。

1991 年 7 月菲律宾 Pinatubo 火山大爆发,其岩浆为 EL·Chichon 火山的 3~5 倍,破坏了目前的增暖趋势。全球气候模式计算表明,其气候冷却效应可达全球年平均温度标准差的 1.5~3 倍。

## 2. 北极霾

北极霾由地处中纬度的西欧北美城市和工业中心排放的污染物向极地输送、转化和积累形成,存在于极区对流层,具有较强的吸湿性。其对气候的影响与火山气溶胶形成鲜明的对比。

北极霾中气溶胶质粒的组成,一般表现为固态核和硫酸壳。核源为土壤、烟炱、城市污染物,也含有可溶性盐,形成与硫酸、水的均匀混合液滴。尺度主要位于积聚模,少量在粗模,冬夏之间气溶胶数浓度变化很大,夏至初秋,主要是自然源成分,如硫酸铵、土壤、花粉和海盐,浑浊度很低,是所有气溶胶分布类型中最低的,几乎成单分散,与平流层气溶胶有些类似。冬季人为源成分如硫酸、烟炱明显增加,春季数浓度达最大。其间冬季日光不足和极锋南移,对北极霾的维持也起了促进作用。南极也常出现大气中爱根核突然增加现象。

北极霾气溶胶质量分布廓线如图 10.9 所示。垂直分布很均匀,与中纬度形成明显对比。数浓度约  $0.4\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  的烟炱含量,在可见光区吸收系数可增至 3~10 倍。同时硫酸水合物通过与周围湿空气维持热力平衡而使液滴增大,随之吸收和散射能力也增强。

从高度 80m 至 7km 的飞机测量表明,春季北极霾气溶胶光学厚度在  $0.5\mu\text{m}$  约 0.2~0.3,霾层的宽谱吸收辐射达  $80\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,转化成瞬时加热率约  $1.1\sim 1.6\text{K}\cdot\text{d}^{-1}$ ,为不出现北极霾时的 2~2.5 倍。

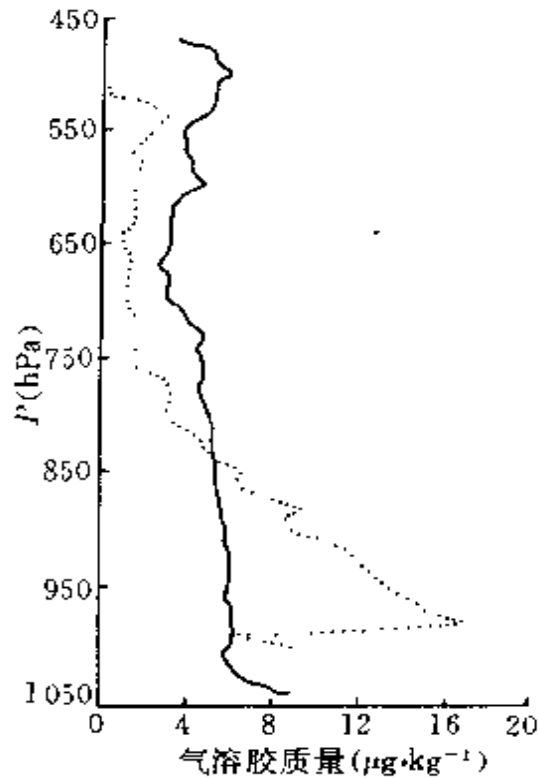


图 10.9 北极 (Alert,  $85^{\circ}\text{N}$ ) 和北美中纬度 (North Bay,  $43^{\circ}\text{N}$ ) 气溶胶质量浓度垂直廓线 (1984 年 1~2 月)

— Alert 1986 年 4 月; ..... North Bay

Mac-Cracken (1986) 采用考虑气溶胶浓度季节变化的二维模式, 研究北极霾的气候效应, 运行 6 年达平衡。与无扰动的控制模拟相比较, 在  $65^{\circ}\text{N}$  和  $90^{\circ}\text{N}$  之间月平均地面气温的变化如图 10.10 所示。说明霾层导致地面气温增加, 最大值出现在 5 月, 增温约  $1^{\circ}\text{C}$ 。而且发现温度的增加主要是由霾层吸收太阳辐射局地加热大气, 从而增加向地面的红外辐射而引起的。

北极霾的辐射效应还应考虑气溶胶沉积于下垫冰面, 减小冰面反照率和北极云层光学性质可能受霾层调制, 以及由于表面能

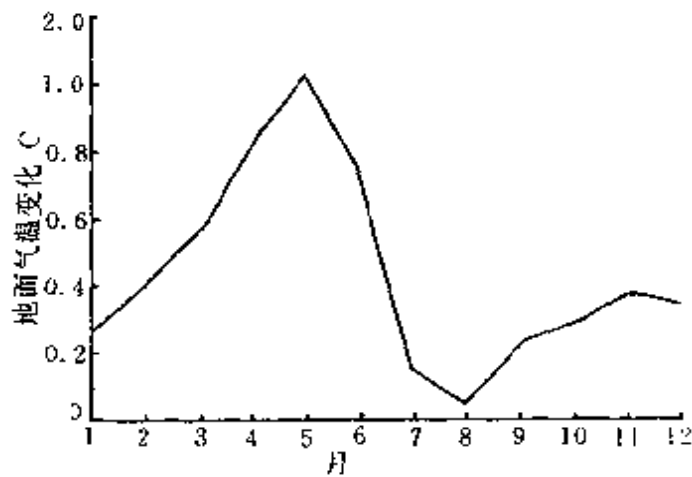


图 10.10 包括北极霾的二维模式计算的地面气温(扰动~控制)的月平均变化

量平衡的变化影响到冰雪的融化等气候效应。一般认为,北极霾对区域和季节的气候变化具有重要作用,但并不出现明显的全年的或全球性的影响。

### 3. 突发性灾害事件

80年代初期提出的小行星与地球碰撞或大规模核战争可能引起的核冬天,获得了有关学者的关注并进行了广泛的模拟研究。地球大气的组成,使太阳辐射的吸收主要发生在地面。若在大气中引入一浓密的气溶胶层,则因气溶胶层对太阳辐射的直接吸收,产生局地加热而导致局地对流和产生大尺度运动,同时地面冷却。考虑到达地面的太阳辐射逐步减小,开始时地面向大气的潜热和感热输送减小。因地面温度降低,其红外辐射也减小。当太阳辐射进一步减弱,潜热和感热输送可改变符号。此时由于地面比大气冷,近地面气层为稳定层,这时反向输送很弱。虽然气溶胶层因直接吸收太阳辐射而使其向下的红外辐射增强,但不足以补偿太阳辐射的损失。考虑到气溶胶层将吸收的太阳辐射以红外辐射方式向上下两个方向辐射,则相对于地面来说,有一半的太阳辐射损失了,

最终趋向于近似等温的光学厚度较大的气溶胶层,地表气温趋近于行星的辐射平衡温度。

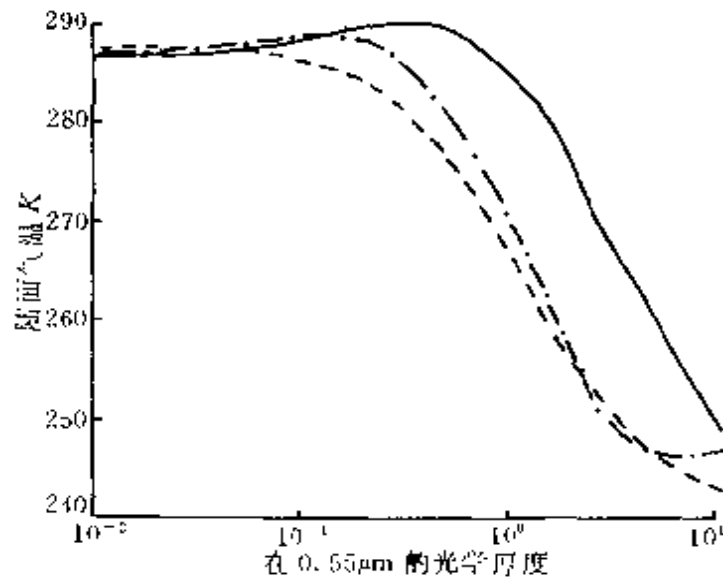


图 10.11 辐射-对流模式得到的地表气温随气溶胶可见光区光学厚度的变化

- 三曲线表示大气中不同高度的气溶胶层；
- 1~4km    - · - · 4~8km    - - - 8~14km

上述过程可用 Turco(1983)的辐射-对流模式的定量计算来描述,如图 10.11 所示。在  $10\mu\text{m}$  波长的气溶胶光学厚度为  $0.55\mu\text{m}$  处的  $1/10$ 。由图可见,对很小的光学厚度气溶胶层,开始时地表稍受加热,因为此时气溶胶层使行星反射率减小,地表和对流层仍为对流耦合。当光学厚度增加时,地表温度减小,开始时较慢,当光学厚度趋于 1 时,地表迅速降温。而当光学厚度很大时,地表温度从出现最低值后,又稍有增加,因此时气溶胶层已成为红外辐射光学厚度较大的层。但气溶胶光学厚度甚大的层次能否出现,值得怀疑。因而上述关于地表温度与大气之间的对流耦合的敏感度的变化特征是否真实,尚需通过正确模拟地表-大气间的输送、研究日循环、极地气候以及稳定大气条件来改善。

科威特油田大火激发了人们更为关注核冬天的研究、模拟和预测,也在一定程度上显示了突发性灾难事件的严重影响。

## § 4 关于气溶胶气候效应的思考

### 1. 气溶胶气候效应的证实分析

通过分析地表气温的变化以证实气溶胶的气候影响是很困难的。因为研究平流层和对流层气溶胶的强迫作用,必须同时考虑太阳和厄尔尼诺变动、反照率和温室气体的变化以及海洋惯性和环流等的强迫作用。而且半球温度趋势的观测和统计的不确定性也很大。

迄今统计和气候模式得出的有关地表气温变化趋势与仅根据痕量气体的气候强迫项所得的理论结果完全不一致,而只有当考虑了火山尘和硫酸盐气溶胶的影响后,才能作出较好的解释。

• 50年代以来北半球中纬度的温度增加并不明显。很易考虑到与那时以来相应地区硫酸盐质粒的不断增加具有相关性。其中重要的事实是过去40年间北半球出现的大多数加热效应,表现为平均最低温度的增加(主要是夜间),而平均最高温度变化很微弱或无变化(主要是白天)。此结论是Karl(1991)统计分析了中国(57站,1951~1989年),美国(497站,1901~1990年),前苏联(190站,1936~1986年)三国744站历年月平均最高最低地面气温的变化趋势后得出的。三国面积总和占北半球陆面面积的40%,占全球陆地面积的25%,记录具有充分的代表性。图10.12为我国57站年平均最高、最低气温的变化趋势。由于气溶胶强迫的气候效应,主要通过对太阳辐射的散射,上述极值温度的非对称变化,与人为源气溶胶含量的增加而引起的冷却效应密切相关。

### 2. 气候模式中如何考虑气溶胶的作用

目前大多数气候模式对气溶胶的作用都按参数化进行处理。这里涉及参数化处理是否合适的问题,尤其是参数化能否概括气

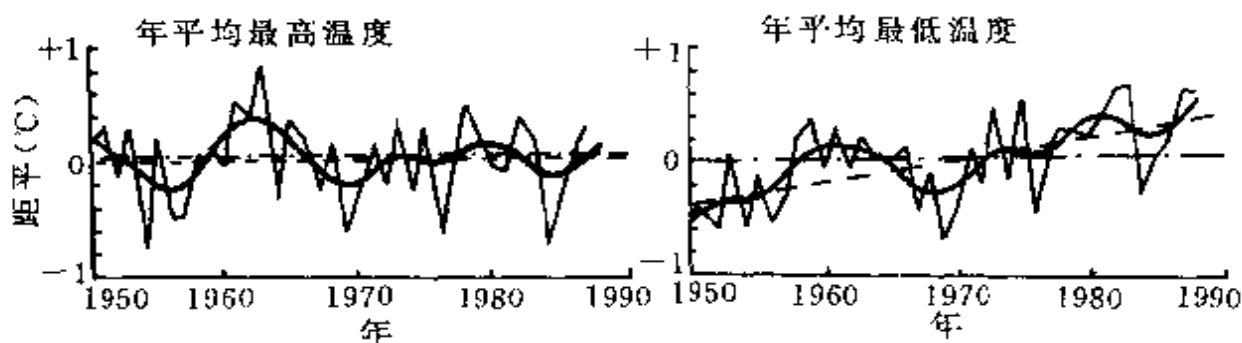


图 10.12 我国 57 站平均最高最低温度距平变化

粗实线: 9 点二项式滤波; 虚线: 线性倾向

溶胶与云的微物理强迫作用。Twomey(1991)对此提出质疑,其基本依据是,在温室气体中水汽是主角,CO<sub>2</sub> 的增暖作用要通过增温引起的水汽含量增加来放大,即水汽的正反馈作用

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{\partial T_s}{\partial w} \frac{dw}{dt} + \frac{\partial T_s}{\partial c} \frac{dc}{dt} + \sum_i \frac{\partial T_s}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \quad (10.25)$$

其中  $w$  表示平均水汽浓度,  $c$  为 CO<sub>2</sub> 浓度,  $x_i$  表示其它可能影响行星表面气温的参数,而  $w$  决定于  $T_s$ , 把  $\frac{dw}{dt} = \frac{dw}{dT_s} \cdot \frac{dT_s}{dt}$  代入

(10.25) 式解出  $\frac{dT_s}{dt}$ , 得

$$\frac{dT_s}{dt} = \left\{ 1 - \frac{\partial T_s}{\partial w} \cdot \frac{dw}{dT_s} \right\}^{-1} \left( \frac{\partial T_s}{\partial c} \frac{dc}{dt} + \sum_i \frac{\partial T_s}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \right) \quad (10.26)$$

这就表明影响地面气温的因子(如 CO<sub>2</sub> 浓度增加一倍),被放大了一个因子  $\left( 1 - \frac{\partial T_s}{\partial w} \cdot \frac{dw}{dT_s} \right)^{-1}$ 。因 CO<sub>2</sub> 的吸收光谱范围有限,其浓度增加一倍,直接产生的温度增量  $\Delta T_s \sim 1\text{K}$ , 因水汽反馈放大了 4 倍,即  $\Delta T_s = 4\text{K}$ 。实际上关于大气中水汽含量随温度增加而增大的假设很粗略。Charlock(1982)关于对给定的相对湿度,由饱和水汽压方程预报,温度每增加 1K,绝对湿度增加 6% 的结论是在孤立气块上升绝热冷却条件下作出的。实际云上升并非绝热过程。Somerville(1984)由前苏联云中含水量资料,从液水含量与温度的关系估计  $dw/dT_s$ , 仅及饱和水汽压方程预报值的一半。正是由于

云的非绝热性,云中含水量和空气中的水汽含量与温度的关系不能完全确定。而且云的微物理过程变化很广,其中气溶胶的作用很关键,它既可引起云量的变化,也可产生云的反射率的变化。一般参数化不能概括气溶胶的辐射强迫和微物理强迫作用。

气溶胶中碳黑成分的增加主要是人类活动的结果,虽然其所占比例不高,但对太阳辐射的吸收作用却很明显。已发现从非洲、南美输送到大西洋上空的气溶胶吸收作用,高于太平洋上空的。城市上空的气溶胶中的碳黑成分,使近地层大气白天增温约 1K。春季北极霾中的烟炱可使空气加热  $2\text{K} \cdot \text{d}^{-1}$ 。因此在气溶胶气候效应的模拟中必须充分考虑其吸收作用。

为了改善对气溶胶气候效应的数值模拟,还必须考虑非球形质粒因素,因其后向散射分量比球形大。同时为了模拟质粒中不同化学成分对辐射特征的影响,必须考虑在非对称因子  $g$  和单次散射反照率  $\bar{\omega}_0$  之间为线性相关关系。这两种气溶胶的微物理属性,均使气溶胶与辐射相互作用的冷却效应增强。

气溶胶是气候强迫的最大不确定性源,因其空间分布、相互作用及辐射效应、不仅决定于气溶胶浓度、微物理性质、气象条件、还与太阳位置和下垫面特征有关。目前对气溶胶气候效应的研究,似应加强实验和外场探测,其中加强对云微物理特征的连续监测,将有助于决定云中含水量的控制因子和定量关系,对从根本上改善气溶胶气候效应的数值模拟具有重要作用。

### 3. 气溶胶与温室气体在气候效应方面的差异

平流层和对流层气溶胶对气候产生的辐射强迫作用具有全球性,为温室气体的反效应,量级上可以比拟,但不能认为气溶胶的冷却效应可自动补偿温室气体的加热效应。其主要原因有:火山喷发变化大,具有不可预报的突发性;对流层中的气溶胶质粒生命期较短,受源的分布的控制;气溶胶时空变化和分布很不均匀,不同于主要温室气体的均匀分布。

主要人为源气溶胶来自化石燃料燃烧和生物质燃烧。今后随着人口、能耗增加,气溶胶和痕量气体仍将进一步增加,若不远的将来人为发射得到控制,痕量气体和气溶胶两者之间的差别将如图 10.13 所示。图中表明若全球化石燃料消耗逐渐持平,然后缩减,则  $\text{CO}_2$  等温室气体的辐射强迫作用可持续相当长时间,而气溶胶则因其生命期短,其辐射强迫作用将很快衰减。

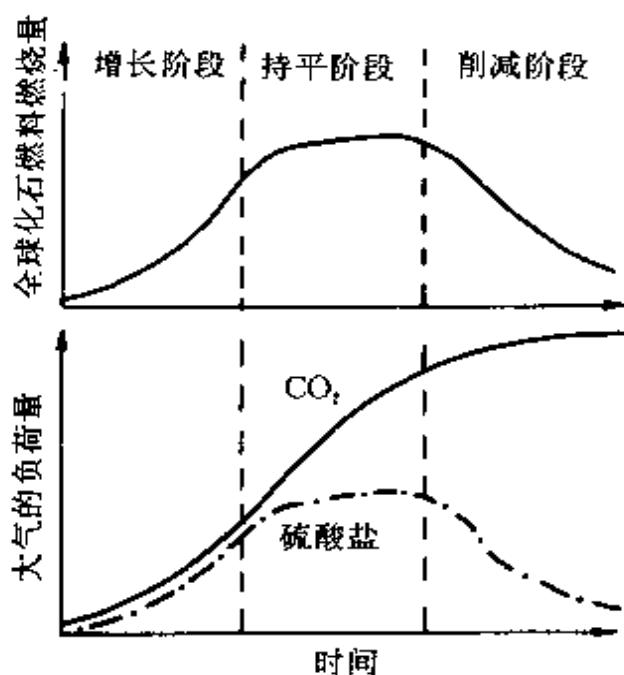


图 10.13  $\text{CO}_2$  加热和硫酸盐气溶胶冷却的辐射强迫作用之间的差异随全球化石燃料消耗模式的变化

未来硫酸盐气溶胶的地理分布将主要集中于热带和副热带地区,那里相应表现为最强的气溶胶辐射强迫效应。因为这些地区辐射较强,云量较低(尤其是副热带),较强的边界层对流混合,进入自由对流层导致较长生命期和广为散布的气溶胶硫酸盐。

### 参考文献

专著、教材和会议文集

- [1] 马广大等,大气污染控制工程,中国环境科学出版社,45~132(1985)。
- [2] 王明星,大气化学,气象出版社,141~221(1991)。
- [3] 日色和夫(日),环境监测技术,程振华等译,中国环境科学出版社,223(1985)。

- [4] 弗里德兰德, S. K. (美), 烟、尘和霾, 常乐丰译, 科学出版社, 350(1983)。
- [5] 布拉塞, G. 和 S. 索洛蒙, 中层大气化学物理学, 黄润恒译, 气象出版社, 462 (1988)。
- [6] 孙景群, 大气电学基础, 气象出版社, 316(1987)。
- [7] 孙景群, 激光探测大气污染, 科学出版社, 287(1992)。
- [8] 季学李, 大气污染控制工程, 同济大学出版社, 18~49, 134~205(1992)。
- [9] 赵德山, 王明星, 煤烟型城市污染大气气溶胶, 中国环境科学出版社, 404(1991)。
- [10] 图梅, S. (澳), 大气气溶胶, 王明星等译, 科学出版社, 202(1984)。
- [11] 帕尔特里奇, G. W. 和 C. M. R. 普拉特(美), 气象学和气候学中的辐射过程, 吕达仁等译, 科学出版社, 207(1981)。
- [12] 高桥干二(日), 气溶胶工学基础, 高正雄译, 台湾台南复汉出版社, 218(1985)。
- [13] 高桥干二(日), 气溶胶工学应用, 高正雄译, 台湾台南复汉出版社, 258(1985)。
- [14] 福克斯, H. A. (苏), 气溶胶力学, 顾震潮等译, 科学出版社, 384(1960)。
- [15] 斯莱德, D. H. (美), 气象学与原子能, 张永兴等译, 原子能出版社, 399(1979)。
- [16] Cadle, R. D., *The Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons Inc. New York, (1975)。
- [17] Davies, C. N., *Aerosol Science*, Academic Press, 31~58, 111~191(1966)。
- [18] Deepak, A., *Atmospheric Aerosols, Their Formation, Optical Properties and Effect*, 480(1982)。
- [19] Everett, D. H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal society of Chemistry paperbacks, 243(1988)。
- [20] Finlayson-pitts, B. j. and J. N. Pitts, JR., *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley&Sons Inc., (1986)。
- [21] Fukuta, N and P. E. Wagner, *Nucleation and Atmospheric Aerosols A*, Deepak publishing, 523(1992)。
- [22] Gerber, H. E. and Deepak, A., *Aerosols and Their Climatic Effects*, A. Deepak publishing, 297(1984)。
- [23] Hidy, G. M., *Aerosols An Industrial and Environmental Science*, Academic press, Inc, 745(1984)。
- [24] Hinds, W. C., *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne particles*, John Willy & sons, 395(1982)。
- [25] Hobbs, P. V. and M. P. McCormick, *Aerosols and Climate*, A. Deepak publishing, 480(1988)。
- [26] Hobbs, P. V., *Aerosol-Clouds- Climate Interactions*, International Geophysics Series vol. 54, 233(1993)。
- [27] Houghton, H. G., *Physical Meteorology*, the Mit press, 442(1985)。
- [28] Jelinek, Z. K., *Particle Size Analysis*, Halsted press, 172(1974)。
- [29] Kneip, T. J. and P. J. Lioy, *Aerosols; Anthropogenic and Natural Sources and Transport*, The New York Academy of Science, vol. 338, 618(1980)。
- [30] Masuda, S. and K. Takahashi, *Aerosols; Science, Industry Health and Environment*, vol. 1, 11, Pergamon Press, 1348(1990)。
- [31] Macias, E. S. and P. K. Hopke, *Atmospheric Aerosol, Source/Air Quality Relationships ACS symposium Series*, 167, 359(1981)。
- [32] Oikawa, K., *Trace Analysis of Atmospheric Samples*, Halsted Press, 152 (1977)。

- [33] Pruppacher, H. R. and I. D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation*, D. Reidel Publishing Co., 714(1978).
- [34] Reist, P. C., *Introduction to Aerosol Science*, Macmillan publishing Co., 299 (1984).
- [35] Shaw, D. F., *Fundamentals of Aerosol Science*, A Willy-interscience publication John Willy & sons, (1978).
- [36] Springer, G. S., *Homogeneous Nucleation*, *Advances in Heat Transfer* vol. 14, Academic Press, (1978).
- [37] Vincent, J. H., *Aerosol Sampling: Science and Practice*, John Willy & Sons, 390 (1989).
- [38] Wagner, P. E. and G. Vali, *Atmospheric Aerosol and Nucleation*, Springer Verlag, 729(1988).
- [39] Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, *International Geophysics Series* vol. 41, Academic Press, 278~373(1988).

期刊

- [40] 任丽新等, *科学通报*, **29**, 1121~1124(1984).
- [41] 谷福印等, *环境科学学报*, **9**, 318~327(1988).
- [42] 杨东贞等, *气象学报*, **49**, 334~342(1991).
- [43] 章澄昌, *北京气象学院学报*, **1**, 26~32(1991).
- [44] 游荣高, *科学探索*, **1**, 11~22(1981).
- [45] Anderson, T. I. and R. S. Charlson, *Atmos. Environ.*, **25**(A), 2445~2448(1991).
- [46] Ball, B. J. and G. D. Robinson, *J. Appl. Meteor.*, **21**, 171~188(1982).
- [47] Bohren, C. F., *J. Geophys. Res.*, **96**(D3), 5269~5277(1991).
- [48] Charlson, R. J., *Nature*, **348**, 22(1990).
- [49] Charlson, R. J. et al., *Tellus*, **43**, A~B, 152~167(1991).
- [50] Coakley, J. A. et al., *J. Atmos. Sci.*, **40**, 116~138(1983).
- [51] deAlmeida, G. A. and P. Koepke, *J. Aerosol Sci.*, **17**, 249~253(1986).
- [52] Ferrare, R. A. et al., *J. Geophys. Res.*, **95**(D7), 9911~9925(1990).
- [53] Fitzgerald, J. W., *Atmos. Environ.*, **25**(A), 533~545(1991).
- [54] Friedlander, S. K. et al., *J. Aerosol Sci.*, **17**, 240~244(1986).
- [55] Hegg, D. A., *WMO/TD No. 439*, 25(1991).
- [56] Horvath, H., *Atmos. Environ.*, **27**(A), 293~317(1993).
- [57] Jäger, H., *J. Aerosol Sci. Supplement*, (S)517~520(1991).
- [58] Karl, T. R. et al., *Geophys. Res. Letters*, **18**, 2253~2256(1991).
- [59] Kreidenweis, S. M. et al., *Atmos. Environ.*, **25**(A), 2491~2500(1991).
- [60] Molina, M. J., *Atmos. Environ.*, **25**(A), 2535~2538(1991).
- [61] Preining, O., *Atmos. Environ.*, **25**(A), 1443~2444(1991).
- [62] Ramanathan, V. et al., *Science*, **243**, 57~63(1989).
- [63] Romay, F. J. and D. Y. H. Pui, *J. Aerosol Sci.*, **23**, 679~692(1992).
- [64] Slingo, A., *Nature*, **343**, 49~51(1990).
- [65] Stechmann, H. and W. Dannecker, *J. Aerosol Sci. Supplement*, (S)287~290 (1990).
- [66] Twomey, S., *Atmos. Environ.*, **25**(A), 2435~2442(1991).
- [67] Whitby, K. T., *Atmos. Environ.*, **12**, 135~159(1978).