

大气气溶胶的粒度谱分布函数及其 随高度的变化

王明星 任丽新 吕位秀 曾伟 游荣高

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

本文对用光学粒子计数器在飞机上测量的大气气溶胶数密度-粒度谱分布进行了分析研究。根据对气溶胶谱形成过程的分析,指出大气气溶胶是四种气溶胶体系的混合物,需要用四个正态分布函数的和来描述大气气溶胶的体积-粒度谱分布。用非线性最小二乘法计算了谱分布函数的经验参数;研究了粒子浓度、体积、及粒度谱分布函数随高度的变化。观测资料表明,在大气温度和湿度水平均匀、层结稳定的情况下,气溶胶粒子浓度水平分布不均匀,而且垂直方向上也并不随高度单调递减。

一、引 言

大气气溶胶是一种很重要的大气微量成分。它在许多大气化学过程中起催化作用,是许多大气化学过程的中间产物或最终产物。大气气溶胶还与大气辐射、云和降水的形成等许多大气物理过程密切相关。为了定量研究大气气溶胶在大气物理和大气化学过程中的作用,需要详细地分析大气气溶胶的物理化学特征,这包括气溶胶粒子的浓度、形态、粒度谱分布以及化学组成等。

大气气溶胶的来源很复杂。以颗粒物的形式直接进入大气的粒子称为原生粒子,它们的平均粒度较大,化学成分比较接近地壳物质的化学成分;由气-粒转化过程生成的粒子称为再生粒子,它们的平均粒度较小,化学成分比较复杂且随时间和空间有较明显的变化。气溶胶粒子的结构也很复杂,再生粒子往往会有一个不溶性的“核”,外面包着一层有机物组成的膜,中间是许多种盐类的水溶液所组成的混合溶液^[1]。气溶胶粒子在大气中的寿命是几小时到几十天不等,在它的生命史上经历着非常复杂的物理-化学变化,如凝结增长、碰并、挥发以及表面化学反应等等。这些过程每时每刻都在改变气溶胶体系的粒度分布。由于上述这些原因,使大气气溶胶的粒度谱分布变得十分复杂,而且急剧地随时间和空间变化。因此,不可能设想用一个简单的解析函数来描述实际大气气溶胶的粒度谱分布。

过去几十年中,人们对大气气溶胶的粒度谱分布进行了许多观测,积累了大量实验资

1983年6月18日收到,1983年8月15日收到修改稿。

料,并据此提出了各式各样的数学模式来描述气溶胶的数密度-粒度谱(以下简称为数密度谱),表面积-粒度谱(以下简称为表面积谱),体积-粒度谱(以下简称为体积谱)。但是,这些模式大多过于简单,不能很好地描述实际大气气溶胶,而且不少是拟合实验资料的纯经验公式,物理含意不明确。

本文对1982年9月在北京密云水库上空500—3800米之间8个不同高度上用光学粒子计数器观测的气溶胶数密度谱进行了仔细分析,结合对气溶胶来源的认识提出,要正确描述气溶胶粒度谱需要用四个正态分布函数的和作为气溶胶粒度谱分布函数。因为气溶胶的四种模,在体积分布中表现明显,所以具体计算了体积谱,用非线性最小二乘法^[2]计算了经验参数,并进而研究了粒度谱分布函数随高度的变化。

二、飞机观测概况

1982年9月地质部遥感中心在北京东北郊密云水库上空进行遥感实验。作为遥感探测中大气效应研究的一部分,我们进行了气溶胶数密度及其粒度谱分布随高度变化的观测。使用仪器是日产PM-730-D₂-P型光学粒子计数器。这种仪器利用粒子对光的散射效应,按粒子的光学等效直径分0.3—0.4, 0.4—0.5, 0.5—0.6, 0.6—0.8, 0.8—1, 1—1.2, 1.2—1.5, 1.5—2, 2—3, 3—4, 4—5, 5—6, 6—8, 8—10, >10微米等15档自动记录抽进辐照腔内空气样品的粒子数目,或所有粒径大于0.3微米的粒子总数。这种仪器原来是为实验室测量而设计的,用于室外测量时受风的影响较大,在风速大于5米/秒左右时便会产生较大的测量误差,必须采取适当措施(主要是改进进气口的结构)来减少风对测量结果的影响。在进行飞机观测时,飞机航速为240公里/小时,这相当于在70米/秒左右的大风下进行测量,必须使用特制的进气口。我们根据文献[3]提供的资料设计加工了一套等动能取样头。取样头和温度、湿度感应元件并排固定在双水獭实验飞机的后仓底盖板上,位于后仓的正下方,伸出机身外50厘米以避免受飞机影响的气层。粒子计数器的进气管口位于采样头的中心附近,保证实现等动能采样。

实验地区是密云水库库区上空。飞机由首都机场起飞,从实验区的西南方进入实验区,在一定高度上由西南向东北平飞,航速为240公里/小时,一次航程约22公里。然后爬高绕回原点进入下一高度的观测航线。飞行观测高度分别为500米,750米,1000米,1500米,2000米,3000米,3800米等8个高度,各次航线方向一致,基本处于一个铅直剖面内。整个实验区都在密云水库的蓄水区上空。局地几乎没有任何污染源,观测结果可以代表北京郊区大气的区域性特征。观测时水库蓄水较少,许多植被很少的土丘露出水面,这些黄土表面有可能对低层观测的巨粒子有一定贡献。

飞机进入预定观测高度平稳飞行时立即开始观测,先记录2—3次粒子总数浓度,然后开始记录数密度谱,记录完数密度谱后再记3—5次粒子总数浓度。完成这样一次观测需时5.5分,恰好是飞机的平飞时间,因此需专人在飞机上操纵仪器,由领航员指挥。粒子计数器的抽气速率为300毫升/分,采样时间20秒,样品量为100毫升。

观测共进行三次,分别在9月10日上午,9月11日上午和9月11日下午。观测时天气晴朗,地面能见度很好,风力一、二级,地面温度为18—20℃,三次观测取得23个谱

分布资料(9月10日上午7个高度)和120多个粒子总数。每一高度上的粒子总数密度至少有五次观测,而粒度谱只有一次观测。我们把每一高度上总数浓度的五次观测值求平均作为该高度的粒子总数浓度。

三、观测结果和讨论

(1) 大气气溶胶的粒度谱分布函数

大气气溶胶是多种气溶胶体系的混合物,实际观测到的大气气溶胶粒度谱分布极为复杂,很难用一个简单的解析函数来表示。过去20年中广泛应用的Junge分布在坐标图上是一条直线,而实测大气气溶胶谱却远非如此简单。实际观测谱在对数坐标图上一般都不是直线,而且经常出现多峰。如果把数密度谱换算成体积谱,则实际观测谱偏离Junge谱的情形就更显而易见了^[4,5]。

我们定义数密度谱分布函数为

$$n = \frac{dN}{dr} \quad (1)$$

体积谱分布函数为

$$n_v = \frac{dV}{dr} \quad (2)$$

其中, r 为粒子半径, dN 是单位体积空气中单位粒径间隔内,半径为 $r-r+dr$ 的粒子的数目, dV 则是这些粒子的总体积。 n 的单位是个/ $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$, n_v 的单位为 $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$ 。对于球形粒子,显然有

$$n_v = \frac{4}{3} \pi r^3 n \quad (3)$$

在上述定义下,Junge谱分布函数可以表示为^[5]

$$\begin{cases} n = c_1 r^{-\nu} \\ n_v = c_2 r^{-(\nu-3)} \end{cases} \quad (4)$$

c_1 , c_2 和 ν 为经验常数,对于都市大气 ν 在4—5之间, c_1 和 c_2 与粒子浓度有关。图1是实测体积谱(500米高度;9月11日下午),与Junge谱比较,可以看出二者的差异很大。Junge谱不能反应观测谱的细微结构。应当指出,气溶胶粒度分布的这种细微结构在数密度谱中也是客观存在的,只是由于数密度谱变化幅度很大,在图形上细微结构表现不明显而已。

大气气溶胶的来源大致可分成两大类。一类是固体、液体物质的机械破碎作用,这类过程所产生的粒子粒度较大,构成我们通常所说的粗粒态气溶胶。另一类是气体-粒子转

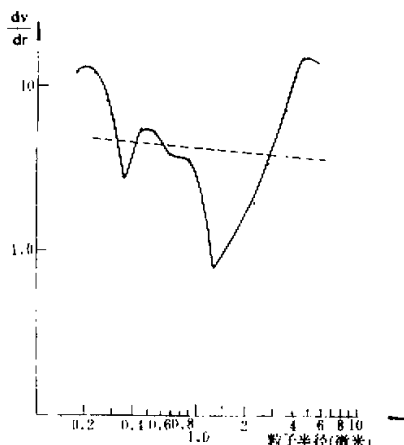


图1 实测谱与Junge谱的比较。
实线是实测谱,虚线是Junge谱。

dV/dr 单位: $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$

化过程,这种过程所产生的粒子粒度较小,构成通常所说的细粒态气溶胶。但是,细粒态气溶胶并不是单一态,这是由气-粒转化过程的特征决定的。理论和实验研究都已经证明,大气中的气-粒转化过程可划分为三个阶段^[7]。第一阶段是新粒子形成阶段,在这一阶段中,由大气化学反应产生的低挥发性气体(例如矿物燃料燃烧产生的污染气体经大气化学过程形成的气体)的分子相互碰撞发生聚核作用,形成粒径小于0.01微米的粒子。第二阶段是碰并增长阶段。聚核作用产生的极小粒子,在布朗运动作用下相互碰撞、凝并而成为较大的粒子。第三阶段是碰撞、凝并和凝结增长使粒子进一步长大。这种过程产生的粒子直径很难超过1微米。在粒子增长过程的第二阶段,碰并过程存在两个发展方向,一个是凝聚核与凝聚核自相碰撞凝并,另一个是一个已经长大的粒子与凝聚核相互碰撞凝并。在大粒子浓度较高时,这第二种过程就显得重要起来,实际上可以看成是在已存在气溶胶粒子条件下的均质成核及随后发生的碰撞凝并增长。实验室研究表明^[5,6],上述两种过程将会形成两种不同的气溶胶体系,其体积峰值直径分别为0.01—0.05微米和0.15—0.3微米。另外,在城市污染大气中经常存在一些有特殊物理化学特性的有机气体。这些气体自身均质成核的可能性较小,而倾向于在直径为0.2—0.5微米的粒子上凝结累积(凝结临界直径为>0.2微米)^[7]。这种过程将在大气中形成第三种气溶胶体系,其体积峰值直径在0.5微米左右。

综上所述,大气气溶胶是由四种粒度谱分布不同的气溶胶体系混合而成的,四种模型的体积谱分布峰值直径分别为0.01—0.05, 0.15—0.3, 0.5—1, 和5—10微米。因此,描述大气气溶胶的粒度谱分布函数应当具有多项式形式,而不能是一个简单的解析函数。考虑到气溶胶粒子在大气中形成和增长过程的随机特性,每一个气溶胶体系的粒度谱分布能最好地被一个正态分布函数来描述。整个大气气溶胶的粒度谱分布函数将被四个正态分布函数的和最好地描述。

用光学粒子计数器测得的气溶胶粒度谱(>0.3微米)只包含三种气溶胶体系(体积峰值直径为0.01—0.05微米的一个气溶胶测不到)。所以,我们观测的气溶胶粒度谱可以写成:

$$n_v = \frac{c_1 \alpha_1}{(r-r_1)^2 + \alpha_1^2} + \frac{c_2 \alpha_2}{(r-r_2)^2 + \alpha_2^2} + \frac{c_3 \alpha_3}{(r-r_3)^2 + \alpha_3^2} \quad (5)$$

$$n = ar^{-3}n_v \quad (6)$$

其中, r_1, r_2, r_3 分别为三种气溶胶体系的体积峰值直径。 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别为三个正态分布函数的宽度的一种度量。 c_1, c_2, c_3 分别与三种气溶胶体系的浓度有关。

用(5)式拟合观测气溶胶的粒度谱,计算比较复杂。这是一个有9个未知数的非线性问题,而且迭代能否收敛与初值的选择有关。对观测资料的初步分析发现, r_1, r_2 和 r_3 的变化很小。所以我们先用作图法确定 r_1, r_2 和 r_3 ,然后再用非线性超定方程组的数值解法^[8]计算出其它6个参数。

1982年9月在密云水库上空观测的气溶胶粒度谱的处理结果表明,(5)式能够很好地拟合实际大气气溶胶的粒度谱。图2是观测谱分布与拟合谱分布比较的一个实例。可以看出,两者符合较好,而且观测谱中的细微结构在拟合谱中都能明显地反映出来。为了进一步说明拟合精度,我们计算了拟合谱分布函数下粒子的总体积和由实测谱计算的粒

子总体积(见表1),可以看出两者之差均在10%以下,在测量误差范围之内。

表1 由拟合谱分布函数和实测谱计算的粒子总体积比较
(三次观测平均值,500米高度上只有两次观测)

高度(米)		500	1000	2000	3000	3800
粒子总体积 ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)	实测谱	31.59	44.83	2.98	0.97	0.98
	拟合谱	31.62	40.02	3.01	0.91	0.99
相对误差%		0.1	10.7	1.0	6.2	1.0

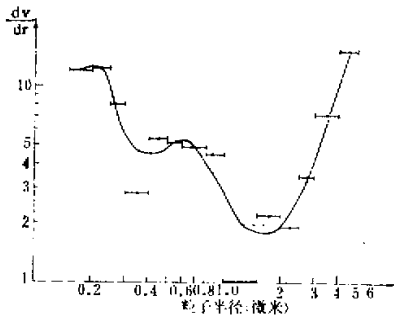


图2 拟合体积谱与实测体积谱的比较
(1982年9月11日下午观测,高度500米)
 dV/dr 单位: $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$

(2) 气溶胶粒度谱随高度的变化

多谱气溶胶体系的粒度谱分布是随时间和空间明显变化的,这种变化与大气状态密切相关.我们在1982年9月的三次观测中,尽管粒子数浓度变化很大,但同一高度上三次观测的粒度谱却有几乎完全相同的形状.所以我们把每一高度上三次观测的结果平均,再用(5)式拟合各高度上的平均体积谱,结果如图3a所示.表2列出了各高度上谱分布函数的相应参数.作为比较,图3b画出了各高度上的数密度谱。

表2 体积谱分布函数随高度的变化
(三次观测的平均,500米二次观测)

参数 高度(米)	c_1	c_2	c_3	r_1	r_2	r_3	α_1	α_2	α_3
500	0.70	1.41	13.68	0.2	0.625	4.5	0.06	0.3	0.9
1000	0.82	1.30	15.27	0.2	0.45	3.5	0.05	0.1	0.85
2000	0.36	0.074	1.10	0.2	0.45	1.75	0.05	0.1	0.5
3000	0.33	0.071	0	0.2	0.55	—	0.05	0.1	—
3800	0.27	0.10	0	0.2	0.55	—	0.07	0.05	—

由图3可以看出,气溶胶粒度谱随高度有明显变化,即随着高度的增加粒度谱越来越窄,大粒子数目迅速减少.但这种变化并不是连续变化,而是“跃变”,如500米和1000米两高度上的谱分布大致相同,而从1000米到2000米却发生了较大的变化,从表2列出的

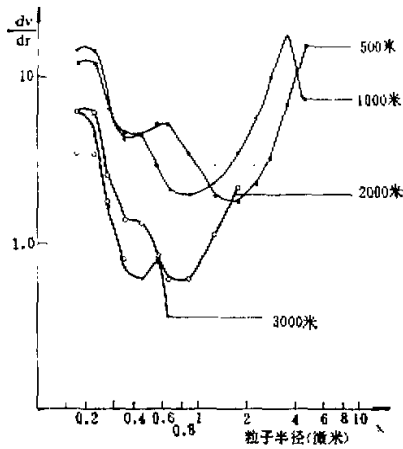


图 3a 拟合的体积谱分布函数随高度的变化
(三次观测平均)

dv/dr 单位: $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$

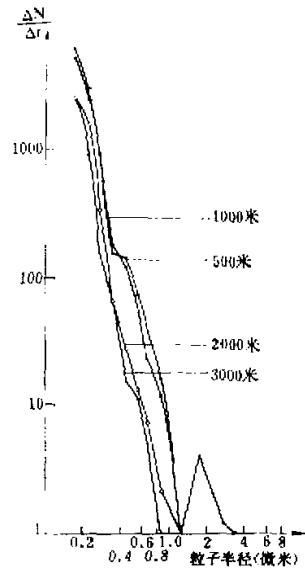


图 3b 数密度谱随高度的变化
(三次观测平均)

dN/dr 单位: $\text{个}/\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$

数字可以更清楚地看出这一特点。表 2 的数字还清楚地表明,变化最大的是粗粒态气溶胶(c_3 在 1000 米和 500 米高度上相差不多,而在 2000 米却急剧下降到接近零),由均质成核作用形成的极小粒子(其浓度由 c_1 决定)变化很小。

这种变化规律与上节关于气溶胶谱分布函数形成机制的分析是完全一致的。(c_3 , r_3 , a_3) 所表示的粗粒态气溶胶来自地表物质的机械破碎过程,因其粒度较大,重力沉降作用显著,所以很难到达混合层以上的高度,中午前后混合层高度为 1000 米左右,所以 1000 米以上大粒子数急剧下降。由均质成核作用形成的小粒子在大气中寿命较长,且重力沉降作用较小,故容易被大气动力过程带到较高的高度,同时,引起气-粒转化的光化学作用在高层大气中比低层更强,所以小粒子浓度随高度变化缓慢。

(3) 大气气溶胶浓度随高度的变化

图 4 画出了单位体积空气中粒子总数、粒子总体积和直径大于 1 微米的巨粒子总数随高度的变化。与谱分布的变化一样,粒子总数密度、体积、和巨粒子数浓度都随高度有明显变化,三者都表现出明显的层结特征。从 500 米到 1000 米,粒子浓度随高度不是减小反而略有增加,但变化幅度不大。而在 1000—1500 米之间粒子浓度却突然急剧下降,总数浓度减少近 5 倍,总体积浓度减少了 20 倍,而巨粒子浓度则减少了 30 倍以上。1500 米以上粒子浓度随高度的变化又比较缓慢了,1500 米和 2000 米高度上几乎相同,2000 米到 3000 米缓慢减少,3000 米和 3800 米两高度又差不多相同。这一观测事实说明,大气中气溶胶的分布存在明显的层结特征。在 1000 米到 1500 米之间的层结界限最为明显,来自地面的气溶胶很难越过这一界限,而在 1000 米高度左右累积,形成浓度较高的气

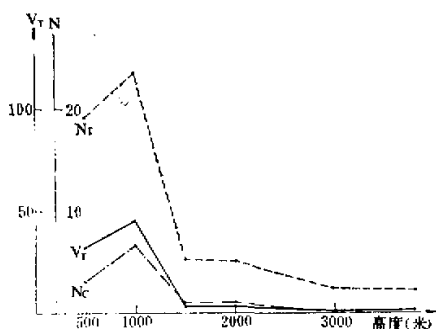


图4 大气气溶胶浓度随高度的变化

(N_T ——粒子总数浓度, N_c ——巨粒子数浓度乘以10, 单位: 个/厘米³; V_T ——单位体积空气中粒子总体积, 单位: 微米³/厘米³)

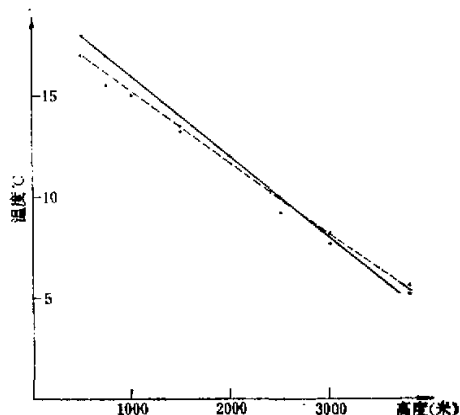


图5 大气温度随高度的变化

——9月10日下午, ---9月11日下午

溶胶层。在实际观测中我们还发现, 粒子数浓度在水平方向上也有突变现象, 表3给出了一次观测实例。这一结果表明, 大气中气溶胶的分布似乎是“团块”分布。这种团块的水平尺度大约为1公里到几十公里, 垂直尺度为几百米到1公里。这种团块形成及其在大气中维持的机理现在还不不清楚, 因为同时观测的大气温度和相对湿度没有发现有这样的结构。图5是飞机气象仪实测的温度随高度的变化。可以看出, 两次观测时温度随高度大约以4℃/公里的递减率均匀下降, 而且在水平方向上没有明显变化, 飞机平飞时温度连续记录曲线平缓始终不变。相对湿度始终在30%—40%之间, 限于篇幅, 不再一一列出。

表3 气溶胶浓度在水平方向上的变化

(9月10日下午观测, 高度1000米)

水平距离(公里)	0	1.3	2.6	3.9	5.3	20	21.6	23
粒子数浓度(个/厘米 ³)	2131	2028	1658	1140	809	542	560	560

四、结 论

大气气溶胶浓度及其谱分布随高度变化的观测是很重要的。但是观测困难较多, 难以取得大量的有统计意义的资料。我们在1982年9月10日和11日共进行了三次观测, 只取得了23个粒度谱, 各高度上的谱分布只是三个观测的平均, 数量尚感不足, 所得到的结论只能是初步的。

观测中的主要困难, 亦是引起测量误差的主要因素有:

- (1) 飞机颠簸引起粒子计数器抽气流量波动直接造成计数误差。

(2) 同时性较差。我们所用的粒子计数器测量一个粒度谱需要将近 5 分钟, 在这段时间里飞机飞行近 20 公里。在这样大的范围内气溶胶的分布是不均匀的, 因而各不同粒度间隔内记录的粒子数严格说来代表着不同地点不同的气溶胶粒度谱。把它们放在一起作为一个高度上的一个粒度谱是不够准确的, 特别是当水平方向上气溶胶浓度有突变时, 问题就更大。

尽管存在上述问题, 这样的观测资料仍然是很宝贵的。由此我们可以得到下列两点比较明确的结论:

(1) 大气气溶胶粒度谱分布函数极为复杂, 需要用四个正态分布函数的和来表示。

(2) 大气气溶胶浓度及其谱分布随高度明显变化, 但这种变化是不连续的, 存在突变。在水平方向上也存在突变。这表明大气气溶胶在大气中的分布呈团块结构, 这种分布与温度和湿度的分布不同。

参 考 文 献

- [1] Weschler C. J. and Graedel T. E., *Geophysical monograph*, 26, 196—204, 1982.
- [2] Baker C. T. H. and Phillips C., *The numerical solution of non-linear problems*, Oxford Press, 1981.
- [3] Pena J. A., *J. P. C. A.*, 27 337, 1977.
- [4] Meszaros E., *Atmospheric Chemistry*, Akademiai Kiado, 1981.
- [5] Whitby K. T., *Atmospheric Environment*, 12, 135, 1978.
- [6] 常乐丰译, 烟、尘和霾, 科学出版社, 1983.
- [7] Friedlander S. K., *Atmospheric Environment*, 12, 187, 1978.

SIZE DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC AEROSOL AND ITS VARIATION WITH HEIGHT

Wang Mingxing Ren Lixin Lu Weixiu Zen Wei You Ronggao

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Abstract

Size distributions of number concentration of atmospheric aerosol measured by optical particle counter aboarded on aircraft were analysed. Based on the analysis of the formation processes of the size distribution of aerosol, it is pointed out that the atmospheric aerosol is a mixture of four aerosols so that the size distribution function of the aerosol should be a polynomial composed of four normal functions. Parameters for the size distribution function were calculated by means of non-linear least square method, based on the measured size distributions. The variations of number concentration, volume and size distribution function with height are studied. It is found that the spatial distribution of atmospheric aerosol is ununiform in horizontal direction and stratified in vertical direction.