

云下雨滴蒸发产生硫酸盐 气溶胶速率的研究

刘小红

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

任传森

(北京大学地球物理系, 北京 100871)

王明康

(南京大学大气科学系, 南京 210008)

提 要

云下雨滴蒸发是雨滴下降过程中重要的物理过程, 特别是当云下相对湿度较低时更为明显。本文建立了考虑雨滴蒸发的云下雨水酸化的物理化学模式, 用以研究云下雨滴蒸发作用对各种大小雨滴及雨水酸化的影响, 并估算了由于小雨滴的完全蒸发进入到大气中的硫酸盐气溶胶的生成速率。计算结果表明: 这种小雨滴的完全蒸发使雨滴内化学反应生成的硫酸盐结晶进入大气, 在降水初期云下相对湿度较小时, 形成硫酸盐气溶胶的速率可达 $10^0\%h^{-1}$, 与气粒转化速率相当。

关键词: 雨滴蒸发; 云下酸化; 雨水酸化; 硫酸盐气溶胶。

一、引 言

降水的酸化来自云内、云下气溶胶粒子和污染气体的清除, 在不同的污染状况和气象条件下, 云下过程对雨水酸化的重要性是一个值得研究的问题。已有一些野外观测^[1, 2]和数值模式^[3-6]的研究结果表明: 雨水对云下污染气体清除的重要性与多种因子有关, 如: 初始雨滴的 pH 值、云下污染气体浓度、降水效率等。

已有的云下污染气体清除及雨水酸化的数值模式都没有考虑雨滴在下降过程中的蒸发作用, 即假设雨滴半径在降落过程中不发生变化。当云下相对湿度较低时, 雨滴蒸发是雨滴下降过程中重要的物理过程, 蒸发使雨滴半径减少, 从而影响到雨滴内污染物浓度及发生的化学过程, 并且由于相当一部分小雨滴的完全蒸发, 其中化学反应生成的硫酸盐可结晶进入大气, 从而对大气中硫酸盐气溶胶浓度及分布产生影响。

大气中的气溶胶可通过云中核化过程及雨滴的捕获等对云雨化学产生影响; 同样云内发生的物理、化学过程(如: 云的形成、蒸发)也会对大气中气溶胶成分、浓度及分布产生反馈。这种云和气溶胶的相互作用可对大气中 CCN 核的产生及云的反照率产生影

响, 从而影响到全球气候^[7], 所以研究云雨过程与气溶胶的相互作用问题是很意义的。作为第一步, 本文研究了云下雨滴蒸发产生硫酸盐气溶胶的速率, 为进一步研究云的形成—消散(蒸发)过程对大气中硫酸盐气溶胶的浓度、成分及分布的影响打下基础。

二、模式构造

1. 物理模式

将大气分成二个区域, 即云区和云下污染层。雨滴在云区形成, 然后以垂直末速度通过污染层。在雨滴下降过程中, 污染气体不断地向雨滴进行质量输送。本文假设雨滴内部呈均匀混合, 污染气体的质量输送的阻力来自污染气体在气相中的扩散, 而液相扩散阻力远小于气相阻力, 从而可忽略不计。气体质量输送系数 k_g 由 Frossling 相关给出^[8]:

$$k_g = \frac{D_g}{r} \left[1 + 0.3 \left(\frac{2ru(r)}{\gamma} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\gamma}{D_g} \right)^{1/3} \right], \quad (1)$$

式中 D_g 是污染气体在空气中的分子扩散系数, γ 是空气的粘性系数, $u(r)$ 是雨滴降速, r 是雨滴半径。本文考虑了 D_g , γ 随空气温度、压力的变化^[9]:

$$D_g = \frac{2kT}{3\pi d^2 p} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad (\text{m}^2/\text{s}), \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{T^{1/2}}{3\pi\rho_a d_0^2} \sqrt{\frac{4km_0}{\pi}} \quad (\text{m}^2/\text{s}), \quad (3)$$

式中 k 是 Boltzmann 常数, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$, m_0 、 d_0 是空气分子的质量(kg)和直径(m), m 、 d 为污染气体分子的质量(kg)和直径(m), p 为空气压力(Pa), ρ_a 为空气密度(kg/m^3), T 是空气温度(K)。本文考虑了大气温度层结, 即温度随高度的变化, 并且假设大气满足静力平衡条件。

雨滴下降速度 u 和雨滴半径 r 的关系采用下式^[10]:

$$u(r) = 958.0 \{ 1 - \exp[-(r/0.0885)^{1.14}] \} \quad (\text{cm/s}). \quad (4)$$

雨滴在下降过程中, 由于水汽对雨滴是未饱和的, 从而发生雨滴的蒸发现象。使用水汽扩散方程来描述雨滴半径 r 的变化:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{RH - f_r}{\frac{\rho_L R_V T}{D'e_s} + \frac{\rho_L L f_r}{K'T} \left(\frac{L}{R_V T} - 1 \right)} F_V, \quad (5)$$

式中 $f_r = a_w \cdot \exp[2\sigma/(\rho_L R_V T_r)]$, RH 为云下相对湿度, ρ_L 为液态水的密度, R_V 为水汽的气体常数, L 是凝结潜热, e_s 是饱和水汽压, σ 是液滴的表面张力, a_w 是雨滴溶液的活度, F_V 是雨滴下落的通风系数, K' 、 D' 分别为修正的空气热传导系数和水汽扩散系数, 它们的表达式为^[11]

$$D' = \frac{D}{\frac{r}{r + \Delta_V} + \frac{D}{r\alpha_c} \left(\frac{2\pi}{R_V T} \right)^{1/2}}, \quad (6a)$$

$$K' = \frac{K}{\frac{r}{r + \Delta_T} + \frac{K}{r\alpha_T C_p p} (2\pi R_d T)^{1/2}}, \quad (6b)$$

式中 Δ_V 、 Δ_T 的值分别取为 2.15×10^{-5} 、 1.04×10^{-5} cm, α_T 是热调节系数(thermal accommodation coefficient), 取值为 0.7, α_c 是水汽凝结的调节系数, 取值为 $1.0^{[12]}$, C_p 为干空气的比热, R_d 为干空气的气体常数。

雨滴溶液活度 a_w 的表示式为

$$a_w = \frac{1}{1 + \frac{M_w}{1000} \sum_i C_i}, \quad (7)$$

式中 C_i 是雨滴中某种污染物 i 的浓度(mol/L), M_w 为水的分子量。

雨滴下落的通风系数 F_V 的表达式为^[13]

$$F_V = \begin{cases} 1.00 + 0.108(Sc^{1/3} Re^{1/2})^2 & \text{当 } Re < 2.5 \text{ 和 } Sc = 0.71, \\ 0.78 + 0.308 Sc^{1/3} Re^{1/2} & \text{当 } Re > 2.5 \text{ 和 } Sc = 0.71, \end{cases} \quad (8)$$

Sc 、 Re 分别为 Schmidt 数和 Reynolds 数。

采用 Best 的雨滴尺度分布密度函数:

$$f(r) = \frac{2n}{a} \left(\frac{2r}{a} \right)^{n-1} \exp \left[- \left(\frac{2r}{a} \right)^n \right] \quad (\text{mm}^{-1}), \quad (9)$$

式中 $a = 1.3I^{0.232}$, $n = 2.25$, I 为降水强度(mm h^{-1})。雨滴在下降过程中, 由于雨滴蒸发而使降水强度减小, 则有

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\int_{J_e}^{\infty} (u(r) - w)(r/x)^3 f(x) dx}{\int_0^{\infty} u(x) f(x) dx}, \quad (10)$$

式中 x 是雨滴在云底的初始半径, I_0 为云底雨水的降水强度, J_e 表示在某一高度上完全蒸发的半径最大的雨滴, 因此从 $0 \rightarrow J_e$ 这部分雨滴就不包含在雨水之中。本文采用

$$r < r_c \quad \text{或} \quad u(r) < w \quad (11)$$

的标准来判断雨滴留在空气中, 并完全蒸发掉而形成气溶胶粒子。(10)、(11)两式中 w 为云下空气的上升速度, r_c 取为毛毛雨的下限($50 \mu\text{m}$), 本文还讨论了计算结果对 r_c 的敏感性。

雨滴在下降过程中, 雨滴内某一污染物浓度的变化除包括污染气体对雨滴的质量输送和雨滴内的化学反应外, 还须包括雨滴蒸发造成的雨滴半径变化所产生的效应。对于雨滴内污染物 i 的浓度 C_i (mol/L) 有以下方程:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{3k_{gi}}{rRT} \left[P_i - \frac{C_i}{H_i} \right] + RE_i - \frac{3}{r} \frac{dr}{dt} \cdot C_i, \quad (12)$$

式中 P_i 是污染气体在气相中的分压, H_i 是污染气体在液相的有效 Henry 定律常数, RE_i 是污染物 i 的液相氧化反应速率, R 是通用气体常数, dr/dt 表示雨滴半径的蒸发减少速率。

雨水平均污染物浓度 $\bar{C}_i(z)$ 由下式给出:

$$\bar{C}_i(z) = \frac{\int_{J_{r+1}}^{\infty} (u(r) - w)(r/x)^3 C_i(z, r) f(x) dx}{\int_{J_{r+1}}^{\infty} (u(r) - w)(r/x)^3 f(x) dx} \quad (13)$$

由于蒸发作用, 降落过程中的一些小雨滴不断被蒸发掉, 其中由于云下 SO_2 溶解并经液相 S(IV) 氧化反应生成的硫酸盐结晶进入大气, 本文估计了这部分硫酸盐气溶胶的生成速率:

$$S_{6E} = 3.456 \times 10^{-3} m_r \int_0^{J_r} (u(r) - w) \cdot (r/x)^3 \cdot C_{S_6}(z, r) \cdot f(x) dx \quad (\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}), \quad (14)$$

式中 C_{S_6} 是雨滴中 S(VI) 浓度 (mol/L), m_r 是雨水量 (g/m^3), 它与降水强度 I (mm h^{-1}) 的关系为

$$m_r = 0.07 I^{0.85} \quad (15)$$

2. 化学模式

考虑云下污染层存在四种污染气体: SO_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 CO_2 , 它们的溶解和电离平衡常数见表 1。这些污染气体通过扩散进入雨滴, 并在其中发生溶解、电离和液相氧化反应。

以 SO_2 为例给出它们的有效 Henry 定律常数:

$$H_{\text{SO}_2} = K_{\text{HS}} \left(1 + \frac{K_{1S}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{1S} \cdot K_{2S}}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (16)$$

雨滴内 SO_2 液相氧化生成 SO_4^{2-} 无疑是云下雨水酸化重要因子。本文采用 Martin^[14] 的 H_2O_2 液相氧化 S(IV) 的速率表达式:

$$\frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = \frac{8 \times 10^4 \exp\left[-3650\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \times [\text{H}_2\text{O}_2][\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{0.1 + [\text{H}^+]} \quad (17)$$

采用 Maahs^[15] 的 O_3 液相氧化速率表达式:

$$\frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = \left[4.39 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{4131}{T}\right) + \frac{2560 \exp\left(-\frac{966}{T}\right)}{[\text{H}^+]} \right] \times [\text{O}_3][\text{S(IV)}] \quad (18)$$

本文还考虑了金属离子 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 催化氧化的贡献, 并认为当液相 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 同

表 1 液相化学平衡及其常数 (引自文献[17])

化 学 平 衡	常数 ($M^0(101325\text{Pa})^{-1}$ 或 M^0)
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{aq})$	$K_{\text{HS}} = 1.76 \exp \left[3120 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{SO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$K_{1\text{S}} = 1.66 \times 10^{-2} \exp \left[1964 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_{2\text{S}} = 7.59 \times 10^{-8} \exp \left[1432 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$K_{\text{HH}} = 2.07 \times 10^5 \exp \left[6600 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{aq})$	$K_{\text{HO}} = 1.54 \times 10^{-2} \exp \left[2560 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$K_{\text{HC}} = 4.11 \times 10^{-2} \exp \left[2423 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{1\text{C}} = 5.86 \times 10^{-7} \exp \left[-913 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{2\text{C}} = 3.61 \times 10^{-11} \exp \left[-1760 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{\text{S}_4} = 1.40 \times 10^{-2} \exp \left[2714 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_{\text{W}} = 4.52 \times 10^{-15} \exp \left[-6706 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$

 $T_0 = 288.15 \text{ K}$.

时存在时, 它们之间的氧化作用存在协同效应^[16], 氧化速率表达式见表 2。

三、计算结果与讨论

在计算中, 气相 H_2O_2 、 O_3 和 CO_2 的浓度分别取为: 1 ppb、40 ppb 和 345 ppm, 考虑气相 SO_2 浓度随高度的变化: $P_{\text{SO}_2} = 15.8 \exp(-z/H_c)$ ppb, H_c 为云底高度,

表 2 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 催化氧化生成硫酸盐的速率 ($d[\text{S}(\text{VI})]/dt$) (引自文献[16])

	pH > 4	pH < 4
$\text{S}(\text{IV}) < 10^{-5}$	$5000[\text{Mn}^{2+}][\text{HSO}_3^-]$	$3 \left\{ 5000[\text{Mn}^{2+}][\text{HSO}_3^-] + \frac{0.82[\text{Fe}^{3+}][\text{S}(\text{IV})]}{[\text{H}^+]} \right\}$
$\text{S}(\text{IV}) > 10^{-5}$	$\frac{4.7 \times [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]} + 1 \times 10^7 \times [\text{Fe}^{3+}][\text{S}(\text{IV})]^2$	$4.7 \times [\text{Mn}^{2+}] + \frac{0.82[\text{Fe}^{3+}][\text{S}(\text{IV})]}{[\text{H}^+]} \times \left(1 + \frac{1.7 \times 10^3 [\text{Mn}^{2+}]^{1.5}}{6.3 \times 10^{-6} + [\text{Fe}^{3+}]} \right)$

取 $H_c = 2$ km, 在 0—2 km 范围内气相 SO_2 的平均浓度为 10 ppb。本文着眼于云下雨水酸化过程, 故假设雨滴在云底的酸性来自 CO_2 的溶解, 不含其它成分, 此时 $\text{pH}_0 \approx 5.5$ 。液相 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 的浓度分别为 10^{-5} mol/L 和 10^{-6} mol/L。大气中温度层结为: 地面 23°C , 温度递减率 $0.65^\circ\text{C}/100\text{m}$ 。地面气压为 1000 hPa。云下相对湿度分成 70%、80% 和 90% 讨论。雨水在云底的降水强度为 1 mm h^{-1} 或 10 mm h^{-1} , 假设云下空气上升速度满足 $w = w_c \cdot z/H_c$, z 是距离地面的高度, w_c 是云底上升速度, 取 $w_c = 1\text{ m/s}$ 。在计算中, 将雨滴谱按对数分成 30 档, 最小档雨滴的半径为 0.0137 cm , 对应的下降末速度为 106.6 cm/s , 表示了本文所选择的在云底能够降落下来的最小档雨滴, 最大档雨滴半径取为 0.331 cm 。

1. 云下雨滴蒸发对雨滴半径及降水强度的影响

图 1 表示云下雨滴蒸发对雨滴半径的影响。云底降水强度为 1 mm h^{-1} , I、II、III 分别表示第 5、10、20 档雨滴的蒸发, 它们在云底的半径分别为 0.213 mm 、 0.369 mm 、 1.105 mm , IV 表示雨滴优势半径 $r_p = 0.05I^{0.232}(\text{cm})$, 在云底处 $r_p = 0.5\text{ mm}$ 。由图可以看出: (1) 初始半径较大的雨滴(III)蒸发很少, 而较小雨滴(I、II)蒸发很明显, 这是因为 $(dr/dt) \propto (1/r)$ 的缘故; (2) 云下相对湿度越小, 蒸发作用也越明显, 当 $RH = 70\%$ 时, 各种大小的雨滴半径都有较明显的减少; (3) 在雨滴下降过程中, 有一部分小雨滴将被完全蒸发。曲线 I 的雨滴在 $RH = 70\%$ 和 80% 时, 在较高的高度上满足 $u(r) < w$, 从而留在空气中并完全蒸发, 此时它们的半径稍大于 $50\mu\text{m}$ 。对于曲线 I 的雨滴在 $RH = 90\%$ 以及曲线 II 的雨滴在 $RH = 70\%$, 在靠近地面时完全蒸发, 此时半径恰好为 $50\mu\text{m}$, 说明雨滴在较低高度时的蒸发是由于满足 $r < r_c$ 。

图 2 表示云下雨滴蒸发对降水强度的影响。I、II 分别对应于云底雨强 I_0 为 1 mm h^{-1} 和 10 mm h^{-1} 。由图可知: 雨滴蒸发使降水强度减小, 初始降水强度小的情形(曲线 I)减小的程度大于降水强度大的情形(曲线 II)。这是因为 $I_0 = 1\text{ mm h}^{-1}$ 的雨水平均半径比 10 mm h^{-1} 为小, 小的雨滴多而容易蒸发的缘故。相对湿度越低, 降水强度

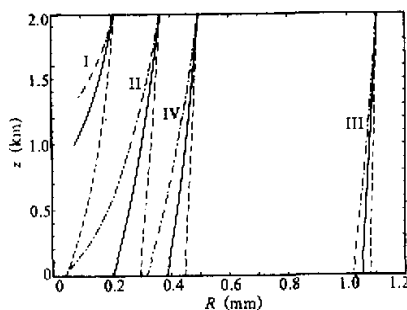


图 1 雨滴半径由于云下蒸发而减小
($I_0 = 1\text{ mm h}^{-1}$)

—— $RH = 80\%$, - · - · - $RH = 70\%$,
- - - $RH = 90\%$

I: $J = 5$; II: $J = 10$; III: $J = 20$; IV: $r = r_p$

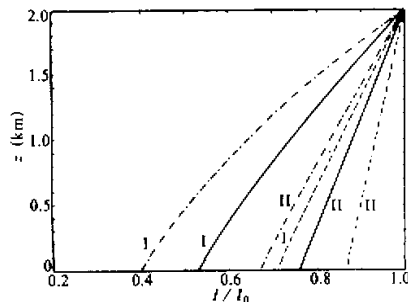


图 2 云下蒸发对降水强度的影响

—— $RH = 80\%$, - · - · - $RH = 70\%$,
- - - $RH = 90\%$

I: $I_0 = 1\text{ mm h}^{-1}$; II: $I_0 = 10\text{ mm h}^{-1}$

的减少也越明显。

2. 云下雨滴蒸发对雨滴污染物浓度及雨水酸化的影响

图 3、图 4 表示有、无雨滴蒸发情况下, 不同大小雨滴中 $S(VI)$ 浓度及 pH 值的高度变化。云底降水强度 $I_0 = 1 \text{ mm h}^{-1}$, 实线表示有雨滴蒸发的情形 ($RH = 80\%$), 虚线表示无蒸发情形。I、II、III 分别表示第 10、20、30 档雨滴中污染物浓度的变化, 它们在云底的初始半径分别为 0.369 mm , 1.105 mm , 3.31 mm , IV 表示平均雨水 $S(VI)$ 浓度和 pH 值的变化。由图可知: 小雨滴中 $S(VI)$ 浓度和酸度比大雨滴要高。雨滴的蒸发作用造成雨滴中 $S(VI)$ 浓度及酸度的增加, 这种作用对小雨滴的影响更大, 而对大雨滴 ($J=30$) 的作用就不明显, 这显然是因为小雨滴的蒸发作用较之大雨滴明显的缘故。由 IV 的实虚线对比可知: 虽然雨滴蒸发造成各种大小雨滴 $S(VI)$ 浓度和酸度的增加, 但对于雨水 $S(VI)$ 浓度和酸度的作用并不明显, 相反还会出现蒸发使雨水中污染物浓度降低的现象。这是因为: 雨滴的蒸发作用一方面造成了雨滴 $S(VI)$ 浓度和酸度的增加, 另一方面也使相当一部分小雨滴被蒸发掉, 而这些小雨滴中 $S(VI)$ 浓度及酸度又是相对最高的, 这二个因素的综合作用使总的雨水 $S(VI)$ 浓度及酸度变化不明显, 且可能还会出现蒸发使 $S(VI)$ 浓度及酸度减少的现象。另外, 由于大雨滴占总水量的主要部分, 蒸发对大雨滴中污染物浓度影响不明显, 这也是蒸发不大影响地面降水 $S(VI)$ 浓度和 pH 值的一个原因。

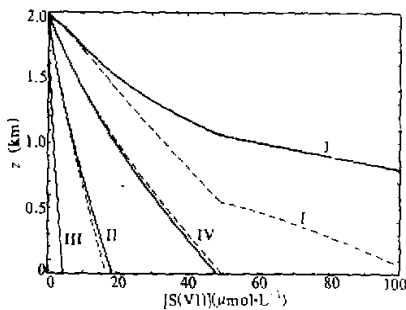


图 3 云下雨滴蒸发对雨滴 $S(VI)$ 浓度及雨水酸化的影响 ($I_0 = 1 \text{ mm h}^{-1}$)

——有蒸发 ($RH = 80\%$), ——无蒸发

I: $J = 10$; II: $J = 20$; III: $J = 30$;

IV: 平均雨水

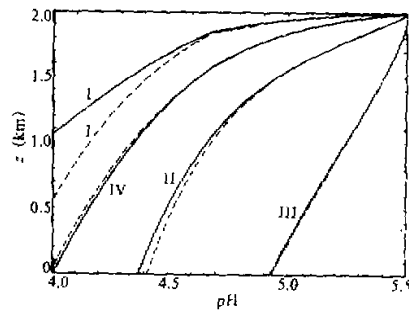


图 4 云下雨滴蒸发对雨滴和雨水 pH 值的影响 ($I_0 = 1 \text{ mm h}^{-1}$)

图例说明同图 3

3. 雨水蒸发产生硫酸盐气溶胶的速率及对一些因子的敏感性

表 3 表示了云底高度、云底降水强度及云下相对湿度对地面雨水 $S(VI)$ 浓度、pH 值和雨水蒸发的硫酸盐气溶胶生成速率的影响。当云底高度从 2 km 变成 1 km 时, 其它条件均不改变, 则此时空气在云底上升速度为 0.5 m/s , 所对应的能够降落的最小的雨滴半径为 0.0075 cm 。

表 3 地面雨水 SO_4^{2-} 浓度、pH 值及雨水蒸发的硫酸盐气溶胶生成速率对一些因子的敏感性

情况		pH		SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)		S_{6E} ($\times 10^{-8}$ $\text{kg/m}^2\text{h}$)	
		1 mm h^{-1}	10 mm h^{-1}	1 mm h^{-1}	10 mm h^{-1}	1 mm h^{-1}	10 mm h^{-1}
$RH = 70\%$	1 km	4.26	4.51	25.56	11.96	0.323	0.736
	2 km	3.97	4.29	49.24	22.98	1.21	3.07
$RH = 80\%$	1 km	4.27	4.51	24.17	11.95	0.376	0.843
	2 km	4.00	4.29	48.26	22.89	0.686	1.63
$RH = 90\%$	1 km	4.26	4.50	24.58	12.15	0.202	0.441
	2 km	4.01	4.29	47.85	23.02	0.503	1.13
无蒸发	1 km	4.23	4.49	26.65	12.78		
	2 km	3.99	4.28	49.70	23.97		

由表 3 可以看出: (1) 当云底高度从 1 km 变成 2 km 时, 无论对那种相对湿度或降水强度的雨水, 其中 SO_4^{2-} 浓度都增加了 1 倍左右, 雨水酸度也有明显增强, 硫酸盐气溶胶的生成速率也增加了 1—3 倍, 因此云底高度是影响云下雨水酸化重要因子之一。(2) 对于相同的云底高度和降水强度, 有、无雨滴蒸发以及云下相对湿度的变化对地面雨水中 SO_4^{2-} 浓度和酸度影响并不明显, 这也是因为蒸发作用一方面使含有高污染物浓度的小雨滴消失, 另一方面又使雨滴中污染物浓度增加, 这二种因子的综合结果使地面雨水 SO_4^{2-} 浓度及酸度变化不明显。(3) 降水强度为 10 mm h^{-1} 时雨滴蒸发产生硫酸盐气溶胶的浓度高于降水强度为 1 mm h^{-1} 时的值, 这显然是因为降水强度较大时雨水量较高引起的(见式(14)和(15))。当云底高度为 2 km 时, 生成速率随着云下相对湿度的减少而增加, 这是因为较低的相对湿度使更多的雨滴完全蒸发从而使产生的硫酸盐气溶胶浓度增加。但是当云底高度为 1 km 时, 比较 $RH = 80\%$ 与 70% 可知: 生成速率并未随着 RH 的减少而增加。其原因是: 当相对湿度较低时, 雨滴更易蒸发, 小雨滴尚未下降较长的距离就被蒸发掉, 其中氧化反应生成的硫酸盐浓度还较低, 从而造成总的进入到大气中的硫酸盐气溶胶浓度比 RH 高时还低, 这是二种相互对立因子共同作用的结果。本工作还检验了气溶胶生成速率对空气上升速度 w_c 及 r_c 的敏感性, 也发现有类似相对湿度的变化趋势, 这也是上述二种相互对立因子共同作用的结果。

当 $I_0 = 10 \text{ mm h}^{-1}$, $RH = 70\%$, $H_c = 2 \text{ km}$ 时, 硫酸盐气溶胶的生成速率为 $3.07 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$, 硫酸盐气溶胶由于蒸发作用的转化速率($\% \cdot \text{h}^{-1}$)可写成

$$S_{6E} / (H_c \cdot S_0) \times 10^{11},$$

其中 S_0 为大气中硫酸盐气溶胶的浓度 ($\mu\text{g/m}^3$), 取 $S_0 = 1 \mu\text{g/m}^3$, 则转化速率为 $1.53\% \text{h}^{-1}$, 这与气粒转化生成硫酸盐气溶胶的速率相当。随着降水的进行, 云下相对湿度会增加, 从而对硫酸盐气溶胶的生成速率产生影响, 从表 3 可以看出: 当 RH 由 70% 增至 90% 时, 此时转化速率减少为 $0.56\% \text{h}^{-1}$ 。本文在考虑雨滴下落蒸发过程中忽略了雨滴温度低于环境大气温度的热滞后效应, 而认为雨滴与环境的热交换随时达到平衡, 这会对雨滴蒸发产生硫酸盐气溶胶的速率产生影响。但文献[18]表明: 热滞后效应对大雨滴蒸发的影响比小雨滴要大得多, 本文硫酸盐气溶胶的产生主要来自小雨滴蒸发的贡献, 所以热滞后效应对硫酸盐气溶胶生成速率的影响可能并不很大。

四、结 论

本文建立了考虑雨滴蒸发的云下雨水酸化的物理化学模式,用于计算雨滴蒸发作用对雨水酸化的影响,以及由于雨滴蒸发作用产生硫酸盐气溶胶的速率,可以得到以下几点结论:

(1)雨滴蒸发可造成雨滴半径的减少,从而造成雨滴内污染物浓度增加。蒸发作用对小雨滴的影响较之大雨滴明显。但是,由于蒸发使一部分含有较高污染物浓度的小雨滴完全消失,从而蒸发对总的雨水平均污染物浓度的影响并不明显。

(2)云下蒸发造成一部分小雨滴消失,其中化学反应生成的硫酸盐结晶进入大气成为硫酸盐气溶胶。这种气溶胶的生成速率与降水强度、云底高度和云下相对湿度等因子有关。本文估算了这种气溶胶的转化速率,在降水初期云下相对湿度较小时可达 $10^0\%h^{-1}$,与气粒转化生成硫酸盐气溶胶的速率相当,随着降水进行,相对湿度的增大,转化速率可在 $10^{-1}\%h^{-1}$ 量级。

致 谢: 秦瑜副教授、黄美元研究员对本文提出了许多宝贵的意见,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Castillo, R.A. et al., 1983, The pH and ionic composition of stratiform cloudwater, *Atmos. Env.*, **17**, 1497-1505.
- [2] 黄美元等, 1988, 重庆地区云水和雨水酸度及其化学组分的观测分析, *大气科学*, **12**(4), 389-395.
- [3] Overton, J.H. et al., 1979, Production of sulfate in rain and raindrops in polluted atmospheres, *Atmos. Env.*, **13**, 355-367.
- [4] 刘仲仁, 黄美元, 1988, 云下雨水酸化过程数值模拟及其重庆酸雨形成机理的探讨, *大气科学特刊*, 245-257.
- [5] Kumar, S., 1985, An Eulerian model for scavenging of pollutants by raindrops, *Atmos. Env.*, **19**, 769-778.
- [6] Kumar, S., 1986, Reactive scavenging of pollutants by rain: a modeling approach, *Atmos. Env.*, **20**, 1015-1024.
- [7] Charlson, R.J. et al., 1987, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, **326**, 655-661.
- [8] Frossling, N., 1938, The evaporation of falling drops, *Beitr. Geophys.*, **52**, 170-216.
- [9] 李榕, 1978, 热学, 高等教育出版社, 103-112.
- [10] Markowitz, A.H., 1976, Raindrop size distribution expressions, *J. Appl. Meteor.*, **15**, 1029-1031.
- [11] Fitzgerald, J.W., 1974, Effect of aerosol composition on cloud droplets size distribution: a numerical study, *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1358-1367.
- [12] Leaitch, W.R. et al., 1986, Cloud droplet nucleation and cloud scavenging of aerosol sulphate in polluted atmospheres, *Tellus*, **38B**, 328-344.
- [13] Pruppacher, H.R. and Klett, J.D., 1978, *Microphysics of clouds and precipitation*, D. Reidel, Boston, MA.
- [14] Martin, L.R., 1983, Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution, *Acid Precipitation*, J.G. Calvert, Ed., Ann Arbor Sciences.
- [15] Maahs, H.G., 1983, Kinetics and mechanisms of the oxidation of S(IV) by ozone in aqueous solution with particular reference to SO₂ conversion in nonurban tropospheric clouds, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10721-10732.
- [16] Jacob, D.J. and Hoffmann, M.R., 1983, A dynamic model for the production of H⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻ in urban fog, *J. Geophys. Res.*, **88**, 6611-6621.
- [17] Walcek, C.J. and Taylor, M.R., 1986, A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds, *J. Atmos. Sci.*, **43**, 339-355.

[18] 吴兑, 1991, 关于雨滴在云下蒸发的数值试验, 气象学报, 49(1), 116—121.

A Study of the Production Rate of Sulfate Aerosol Resulting from the Evaporation of Raindrops Falling below the Cloudbase

Liu Xiaohong

(LAPC, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Ren Chuanshen

(Department of Geophysics, Peking University, Beijing 100871)

Wang Mingkang

(Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract

The evaporation of raindrops falling below the cloudbase is an important physical process, especially under the condition of low relative humidity below cloudbase. A physico-chemical model of sub-cloud acidification of rainwater including the evaporation of raindrops is used to study the effect of evaporation on acidification of raindrops and rainwater and to estimate the production rate of sulfate aerosol resulting from the total evaporation of small raindrops. The results show that at the beginning of the precipitation, when the relative humidity below cloudbase is low, the conversion rate of sulfate aerosol by evaporation can reach $10^0 \text{ \% h}^{-1}$, which is comparable to gas-particle conversion.

Key words: evaporation of raindrops; subcloud acidification; acidification of rainwater; sulfate aerosol.