

黑碳与非吸收性气溶胶的不同混合方式对其光学性质的影响

周 晨^{1,2} 张 华² 王志立³

¹ 南京信息工程大学大气物理学院, 江苏 南京 210044
² 中国气象局国家气候中心气候研究开放实验室, 北京 100081
³ 中国气象科学研究院, 北京 100081

摘要 为了研究不同混合方式对气溶胶粒子光学性质的影响, 利用典型外混合模型和三种内混合模型, 计算了黑碳与硫酸盐及有机碳组成的混合气溶胶在 550 nm 波长处的光学性质。结果表明, 除 Maxwell-Garnett 模型与 Bruggeman 模型的差异普遍小于 2% 外, 所有混合模型对混合粒子及粒子群的光学性质都有明显影响。相比于外混合粒子群, 内混合粒子群的吸收系数增强了 20% 以上, 散射系数则削弱了 10%~15%, 并导致消光系数的最大增强达到 25%; 内混合模型对于单次散射反照率的减弱效果最明显, 尤其在黑碳体积比小于 30% 和相对湿度高于 70% 的情况下, 内混合模型使粒子群的单次散射反照率降低了 20% 以上。此外, 除不对称因子外, 混合气溶胶的其他光学性质与体积混合比以及相对湿度均呈现出明显的相关性。

关键词 散射; 气溶胶; 内外混合; 黑碳; 硫酸盐

中图分类号 P224.9 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0829001

Impact of Different Mixing Ways of Black Carbon and Non-Absorbing Aerosols on the Optical Properties

Zhou Chen^{1,2} Zhang Hua² Wang Zhili³

¹ Institute of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

² Laboratory for Climate Studies, National Climate Center, China Meteorological Administration, Beijing 100081, China

³ Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China

Abstract In order to study the impact of mixing ways of aerosols on their optical properties, one typical external mixing model plus three different internal mixing models of aerosols are introduced. The optical properties of mixed aerosol particles formed by black carbon, sulfate and organic carbon at 550 nm wavelength are calculated. The results show that there are great differences in optical properties of mixing particles and particle groups obtained by these models except Maxwell-Garnett model and Bruggeman model (difference less than 2%). Compared with externally mixed particle groups, the mass absorption factors of internally mixed particle groups are increased by about 20%, while the mass scattering factors of the particle groups are decreased by 10%~15% in most cases. The internal mixing models make a large enhancement of the mass extinction factors of mixed particle groups by 25% for maximum. Furthermore, the reduction of single scattering albedo is significant. In particular, the reduction of the scattering albedo of the mixed particle groups can be larger than 20% under circumstances that the volume ratio of

收稿日期: 2013-02-25; 收到修改稿日期: 2013-04-16

基金项目: 国家 973 计划(2011CB403405, 2012CB955303)、国家自然科学基金(41205116)、中国气象科学研究院基本科研业务费(2012Y003)

作者简介: 周 晨(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事大气气溶胶光学性质及辐射强迫等方面的研究。

E-mail: zhouchen19880316@yahoo.cn

导师简介: 张 华(1965—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事温室气体、气溶胶和云的辐射强迫与气候效应等方面的研究。E-mail: huazhang@cma.gov.cn(通信联系人)

black carbon is below 30% and the relative humidity is above 70%. In addition, optical properties of mixed particles, except the asymmetry parameter, are distinctly related to the change of volume ratio or relative humidity.

Key words scattering; aerosols; internal & external mixing; black carbon; sulfate

OCIS codes 290.1090; 290.5850; 290.4020; 290.2200

1 引 言

大气气溶胶一般是指由悬浮在大气中、粒径大小在 $10^{-2} \sim 10^2 \mu\text{m}$ 的固态和液态微粒共同组成的多相体系。气溶胶可以通过吸收和散射红外辐射和太阳短波辐射直接影响地球大气辐射能量收支,造成直接气候效应。气溶胶粒子也可以作为云凝结核或者冰核,通过影响云滴数浓度、云滴有效半径和云生命周期等云微物理特性而间接影响气候^[1]。

黑碳(BC)气溶胶、硫酸盐气溶胶和有机碳气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,三者具有部分同源性。黑碳和有机碳气溶胶主要来源于化石燃料和生物质燃料的燃烧,如汽车尾气排放、农作物燃烧、森林大火和一些与燃烧石油相关的工业活动^[2-3];硫酸盐气溶胶由 SO_2 与大气中其他成分反应生成,主要来源是石油等化石燃料的燃烧;有机碳气溶胶通常伴随着黑碳气溶胶生成,但其自然来源贡献很小,主要是由污染源直接排放的一次有机气溶胶(原生气溶胶)和部分挥发性有机化合物经过大气化学反应产生的二次有机气溶胶(次生气溶胶)组成。黑碳气溶胶对于辐射的影响主要体现在其强烈的吸收作用上,它能广泛地吸收从可见光到红外波段的太阳辐射,从而增加地-气系统对太阳辐射的吸收,造成正辐射强迫,对全球大气起到增温作用^[3-6]并可能对大尺度的气候过程如亚洲夏季风造成影响^[7]。硫酸盐气溶胶最大的特点是对于太阳辐射具有很强的散射作用,能够有效地减少到达地表的太阳辐射,降低地-气系统的能量收入,造成负强迫辐射。有机碳气溶胶对短波和可见光波段辐射有明显的散射作用,产生负辐射强迫,对地-气系统起冷却作用^[8]。

许多观测研究表明,大气中大部分气溶胶粒子是由多种成分混合形成的^[9],并且这些颗粒中很大一部分是以内混合形式存在的。内混合可能以多种形式存在,不同的混合形式对粒子的光学性质的影响均不相同。由于内混合的形成机制尚不明确以及内混合模型自身的局限性,所以目前计算气溶胶辐射强迫通常只考虑易于实现的外混合模型或均匀混合模型。目前已经有一些专家着手开展内混合形成的大气条件和成因的研究。Riemer 等^[10]研究了一天中黑碳气溶胶的老化过程,结果显示新近排放

的黑碳气溶胶随着老化过程的加剧,更加倾向于和其他气溶胶成分形成内混合粒子;Ma 等^[11]对比了华北地区混合粒子中碳类气溶胶的质量比的日际变化后发现碳类气溶胶的混合方式受混合层的日际变化的影响明显,其在白天偏向于外部混合,而在夜间则偏向于内部混合。

有大量的研究都指出,黑碳气溶胶在内混合气溶胶形成过程中扮演至关重要的角色,其往往作为核心部分与硫酸盐、水溶性有机碳等气溶胶形成内混合,此时包裹在黑碳周围的水溶性成分可以充当透镜^[12],从而极大地改变其本身的光学性质,增大黑碳气溶胶的正辐射强迫^[13-15]。Lesins 等^[16]指出在内外混合方式下气溶胶粒子光学性质的差异可能达到 25% 以上,而湿状态下更可能达到 50%,而在硫酸盐-黑碳质量比为 9:1 的情况下,使用内混合模型替换外混合模型后,几乎所有原先估计的冷却效应都会消失。Jacobson^[17]通过比较不同混合情况下黑碳对大气的加热效率后指出:气溶胶内混合能大幅加强黑碳的正辐射强迫,而加强的幅度又与气溶胶粒子的凝结和增长效应有很大关系,这一影响使得黑碳可能成为仅次于 CO_2 的全球变暖影响因子。

气溶胶的几何结构也是其光学性质的一个重要影响因素。许多专家学者探讨了不同几何模型对光学性质的影响;张小林等^[18]使用了包含三种成分的包裹型内混合模型计算了灰尘、黑碳和水组成的气溶胶的光学性质,讨论了等效复折射率在描述此类内混合气溶胶系统时的适用性;卫晓东等^[19]使用 T 矩阵和几何光学方法相结合,计算了具有一定形状和谱分布的非球形沙尘粒子的光学性质,发现非球形与球形沙尘粒子在可见光波段的相函数在短波波段存在明显差异,并指出非球形效应对雷达和卫星反演沙尘气溶胶光学厚度会造成一定影响;邵士勇等^[20]利用 T 矩阵方法探讨了冰晶、沙尘和黑碳成分的单分散气溶胶的相函数随散射角的变化关系;孙贤明等^[21]还将 T 矩阵法扩展到含核椭球粒子的散射性质计算中;Chung 等^[22-23]利用离散偶极子近似(DDA)算法计算了 Cluster-cluster aggregation 模型的气溶胶粒子簇的光学性质,并描述了粒子簇内的基本粒子半径和个数对其光学性质的影响。

但是,迄今为止的内外混合粒子光学性质的研究中考虑的影响因素仍不全面,很难对不同混合模型的优缺点和适用条件给出详细的评估。此外,东亚地区是黑碳气溶胶的主要源区,不同混合模型对黑碳的辐射强迫影响很明显,但是目前针对该区域的内混合气溶胶光学性质的全面认识仍然比较缺乏。因此,全面地比较黑碳与非吸收性气溶胶成分在多种混合模型和外部条件下的光学性质是今后合理和精确地计算混合气溶胶辐射强迫的基础和前提,是非常重要的基础研究。

本文利用三种不同的内混合模型(Core-shell模型、Maxwell-Garnett模型和Bruggeman模型)以及典型外混合模型,结合东亚实测气溶胶数浓度谱,分别计算了黑碳-硫酸盐和黑碳-有机碳混合粒子群在不同体积混合比(即某一成分的体积相对于粒子整体的比例,以下也简称体积比)和不同相对湿度下的光学特性,全面地讨论了不同混合模型对气溶胶光学性质的影响,并解释了造成这些光学性质差异的原因,初步给出了各种模型的适用条件。

2 原理和方法

2.1 气溶胶粒子的数浓度谱

气溶胶粒子的数浓度谱表征了大气中气溶胶粒子在不同的粒径区间内的数量分布,对气溶胶粒子群的物理性质有着决定性的作用,因此合理的气溶胶数浓度谱是计算气溶胶辐射强迫的前提。目前,气溶胶粒子数浓度谱 $n(r)$ 普遍采用对数正态分布进行拟合:

$$n(r) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \cdot r} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log r - \log r_0}{\log \delta}\right)^2\right], \quad (1)$$

式中 r_0 为众数半径, δ 是标准偏差, N 为单位体积大气中气溶胶粒子的个数, r 为气溶胶粒子的半径。黑碳气溶胶数浓度谱参照东亚区域实测资料^[24],众数半径取 $0.13 \mu\text{m}$,相对偏差为 1.8 ,能够较好地拟合中国地域的黑碳气溶胶数浓度谱。计算中假设每一个混合粒子中只有一个黑碳粒子,混合粒子群的数浓度谱积分依据其中包含的黑碳粒子所对应的数浓度谱进行。

2.2 气溶胶的复折射指数

复折射指数是计算气溶胶光学性质的重要参数,由实部、虚部两部分构成,实部的绝对值表征了气溶胶成分的散射能力,虚部的绝对值则表征了气溶胶成分的吸收能力。表1给出了干气溶胶颗粒在

550 nm 波长处的复折射指数和密度^[25]。

表1 三种气溶胶成分在550 nm波长处的复折射指数和密度

Table 1 Complex refractive index at 550 nm wavelength and density of three types of aerosol

Component	Complex refractive index	Density / (kg·m ⁻³)
Sulfate	1.43-1.0×10 ⁻⁸ i	1769.0
Black carbon	1.75-0.44 i	1500.0
Organic carbon	1.53-0.0059 i	1300.0

由于吸湿性气溶胶在潮解过程中与水汽混合,其介电常数会发生变化,因此其复折射指数随相对湿度也发生变化。不同相对湿度下气溶胶的复折射指数需要根据非吸收性成分体积变化分数求得,计算公式为^[26]

$$m = m_w + (m_{\text{dry}} - m_w) \times \frac{[(r_m)^3 - (r_{\text{dry}})^3]}{(r_m)^3}, \quad (2)$$

式中 m 为潮解后气溶胶的复折射指数, m_w 为水的复折射指数, m_{dry} 为潮解前气溶胶的复折射指数, r_m 为潮解后气溶胶粒子的有效半径, r_{dry} 为干气溶胶粒子的有效半径。根据Köhler公式,能得到不同相对湿度下硫酸盐和有机碳的增长幅度。因为黑碳的吸水性很弱,此处没有考虑黑碳的吸湿增长。

图1为硫酸盐和有机碳在550 nm波长的复折射指数的实部和虚部随相对湿度的变化。硫酸盐和有机碳的复折射指数与相对湿度密切相关,两种物质的潮解点比较接近,当相对湿度达到35%左右时,两者复折射指数实部和虚部都会随即出现明显的降低;此后,随着相对湿度的增加,复折射指数进一步下降,并逐渐接近于水的复折射指数。

2.3 气溶胶粒子的混合模型

外混合模型相对简单,假设不同的气溶胶粒子间并不相互发生理化作用,而是以球型粒子独立存在于大气中,粒子间发生独立散射,即电磁波经一个粒子散射后不再被另一个粒子散射,因此外混合粒子的整体光学性质为各部分性质的体积加权求和。

内混合模型中不同气溶胶成分之间存在复杂的相互关系。实际情况下内混合粒子的几何结构随机性很强,视气溶胶成分不同可能出现粘连、包裹、糅合等多种情况,由此可以形成同心球、随机核分布、均匀球、多核心、非对称和不完全包裹等多种混合状态。为了研究内混合和外混合粒子的性质差异以及内混合中不对称结构对于混合粒子光学性质的影响,选择典型气溶胶外混合和Core-shell、Maxwell-

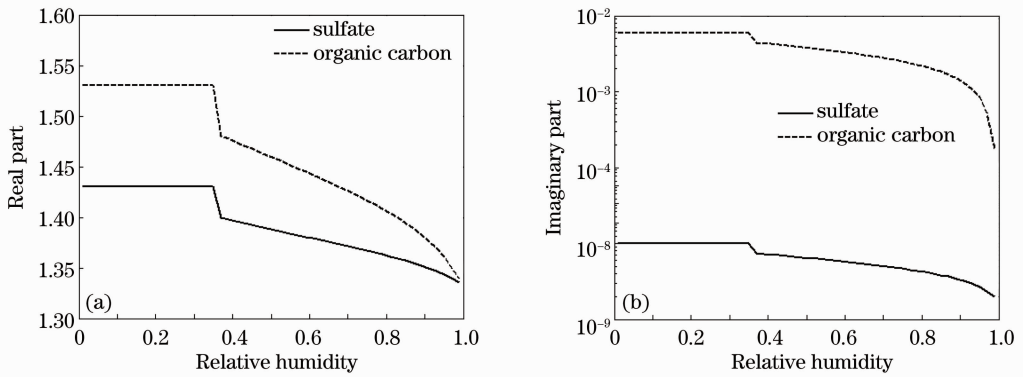


图 1 硫酸盐和有机碳复折射指数随相对湿度的变化

Fig. 1 Change of complex refractive index of sulfate and organic carbon with relative humidity

Garnett 和 Bruggeman 三种气溶胶内混合模型进行分析。

图 2 大致描绘了气溶胶粒子的几种混合方式。其中图 2(a) 表示典型外混合模型, 粒子各部分以球模型独立存在且不发生二次散射; 图 2(b) 为内混合中的 Core-shell 模型, 由吸湿性成分包裹非吸湿性成

分形成同心球结构; 图 2(c) 为 Maxwell-Garnett 模型, 核心粒子的位置随机, 通常由吸湿性成分包裹非吸湿性成分形成; 图 2(d) 为 Bruggeman 模型, 当粒子各部分以相邻的拓扑关系存在时, Bruggeman 模型将其简化为相邻的球体进行处理。

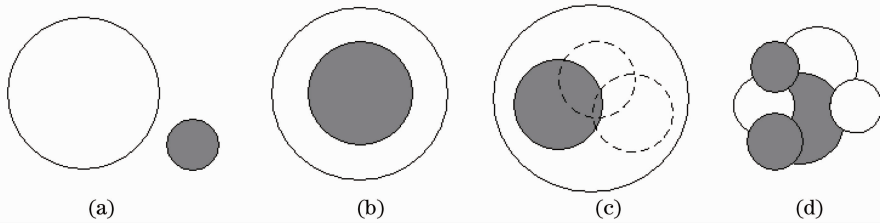


图 2 几种不同的气溶胶混合模型

Fig. 2 Several different mixing models of aerosol

2.4 内混合中吸湿性物质的透镜作用

有研究认为, 内混合模型会使核心物质对于混合粒子整体光学性质的影响明显增强, 这可能是由于吸湿性物质在混合粒子中充当了透镜所致。根据折射定律, 由光疏介质进入光密介质的辐射能量将偏离原始的传输方向, 入射角与折射角的关系为

$$\cos \theta_{re} = \cos \theta_{in} \rho_2 / \rho_1, \quad (3)$$

式中 θ_{re} 为折射角, θ_{in} 为入射角, ρ_1 为入射前介质密度, ρ_2 为入射后介质密度。当辐射能量到达分层球粒子的外壳部分时, 除去被散射和吸收的部分, 剩余的辐射能量经过折射会有向中心会聚的趋势, 从而增大了内核物质与辐射能量作用的机率。

2.5 光学性质的计算方法

除 Core-shell 模型外, 其余模型光学性质的计算方法是基于米氏散射原理得来的。根据米氏散射理论, 可通过粒子的复折射指数、粒子半径、波长等输入量求得单相系粒子的光学参数: 消光系数、散射系数、吸收系数、单次散射反照率和不对称因子。由

于米氏散射原理是针对单个均匀球形粒子的经典理论, 并不适用于非均质的内混合模型, 因此需要对这类内混合粒子进行处理使其转化为适用于米氏散射原理的等效球体。

外混合方式实际上是粒子间的独立散射, 混合气溶胶性质为各气溶胶成分的体积加权之和。假设混合气溶胶粒子中含有 i 种成分, α_i 为该种气溶胶成分的某种光学性质, β 为混合气溶胶的光学性质, f_i 为该种气溶胶成分的体积分数, 则计算公式为

$$\beta = \sum_i f_i \alpha_i. \quad (4)$$

对于内混合中的 Core-shell 模型, 由于在粒子内部发生多次散射过程, 因此简单的权重分布在这种情况下不适用, 需要根据粒子的结构特性计算出该混合粒子的等效复折射指数。Core-shell 模型的计算方法来自 Bohren 等提出的分层球米氏散射方法, 粒子内的多次散射过程需要依据壳物质复折射指数和核物质复折射指数, 以及内核体积混合比 $f = a^3 / b^3$ (a 为内核半径, b 为外壳半径) 和相应的尺度参数

$2\pi a/\lambda$ 和 $2\pi b/\lambda$ 来计算。

对于内混合中的核心随机分布情况,由于核物质在混合粒子中的相对位置不确定,因此对于同一种体积混合比也可能出现很大的光学性质差异。有许多研究资料表明 Maxwell-Garnett 理论^[27]对于这种情况的计算精度较高。Maxwell-Garnett 理论的简化模型是由液态成分包裹的球形固态核心构成的球形混合粒子,这些固态核心的位置是随机的。假设混合粒子的样本空间是无限的,通过统计学方法,可以将同一种混合比下的混合粒子等效复折射指数求出。通过知晓核物质的复折射指数 m_c 和外壳物质的复折射指数 m_s 以及核心的体积比 f_c 可以计算出混合粒子的等效复折射指数。计算公式为

$$m = \sqrt{m_s^2 \frac{m_c^2 + m_s^2 + 2f_c(m_c^2 - m_s^2)}{m_c^2 + 2m_s^2 - f_c(m_c^2 - m_s^2)}}. \quad (5)$$

Bruggeman 理论^[27]也是利用混合粒子各部分的复折射指数和体积混合比求得混合粒子的等效复折射指数后,将混合粒子作为球体导入米氏散射公式求解光学性质。计算公式为(m_1 和 m_2 分别代表两种组成物质的复折射指数)

$$f_1 \frac{m_1^2 - m^2}{m_1^2 + 2m^2} + f_2 \frac{m_2^2 - m^2}{m_2^2 + 2m^2} = 0. \quad (6)$$

由于吸湿性成分的潮解作用的影响,处理吸湿增长后的粒子需要根据不同相对湿度下粒子体积混

合比及复折射指数计算等效复折射指数,并将不同相对湿度下的尺度参数和粒子质量导入米氏散射方程组,求解光学性质。

3 结果分析

为了研究在不同体积混合比和相对湿度条件下内外混合模型对气溶胶粒子光学特性的影响,计算了四种混合模型(体积权重平均外混合模型、Core-shell 模型、Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型)下的黑碳-硫酸盐和黑碳-有机碳混合气溶胶在 550 nm 波长处的光学性质。

3.1 单个混合气溶胶粒子的光学性质

粒子半径是米氏散射计算中重要的输入量,为了排除气溶胶数浓度谱对光学性质的影响,引入单个气溶胶粒子光学性质的比较。图 3 给出不同混合方式下气溶胶粒子光学性质随等效半径的变化,从左至右分别为 550 nm 波长处硫酸盐-黑碳混合气溶胶粒子的质量散射系数(Q_s)、质量吸收系数(Q_a)以及质量消光系数(Q_e)随粒子等效半径的变化曲线,混合粒子中黑碳体积比为 25%。此处等效半径的意义按照混合方式有所不同:内混合的等效半径是指球心至混合粒子表面的距离;外混合的等效半径是指与粒子中各部分体积之和相等的球体之半径。

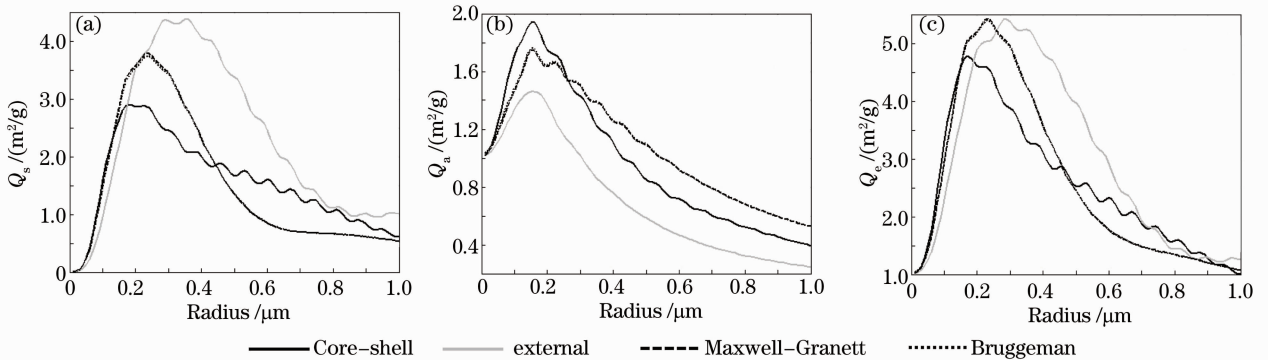


图 3 单个气溶胶粒子的光学性质(Q_s , Q_a 和 Q_e)

Fig. 3 Optical properties of single aerosol particles (Q_s , Q_a and Q_e)

一般来说米氏散射效率最大值出现在粒子直径约等于半波长时,因此过小和过大的粒子的米氏散射效率都较低,中间部分的粒子米氏散射效率最高。从图 3 可知,粒子等效半径对于粒子的散射、吸收乃至消光性质的影响趋势相似。混合气溶胶粒子的三种光学性质都随着等效半径的增长出现一个显著的上升和下降过程,除了 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型之间差异较小外,其他混合模型间

的粒子光学性质差异明显。

质量散射系数的定义与质量吸收系数相似,表示了单位质量粒子对于辐射的散射作用。Core-shell 模型粒子的质量散射系数在半径小于 $0.45 \mu\text{m}$ 的区间中小于 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型约 20%,而在大于 $0.45 \mu\text{m}$ 的区间中则大于这两者约 30%;外混合粒子的质量散射系数在半径小于 $0.2 \mu\text{m}$ 的区间内与内混合粒子差异不大,但是在此后的区间

中则明显高于内混合粒子。除此之外,不同粒子质量散射系数的峰值所对应的半径也不相同,其中 Core-shell 模型混合粒子的峰值半径最小,约为 $0.18 \mu\text{m}$; Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型粒子的峰值半径居中,约为 $0.24 \mu\text{m}$; 而外混合粒子的峰值半径最大,约为 $0.32 \mu\text{m}$ 。造成峰值半径差异的原因主要在于不同模型中非吸收性成分的尺度差异:在 Core-shell 模型中,由于粒子的黑碳核心增大了硫酸盐外壳的外径,非吸收性成分的半径也因此扩大,所以导致散射系数峰值对应的半径比较小,但是由于多次散射过程中黑碳吸收了很大一部分辐射,因此 Core-shell 模型散射系数峰值最小; Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型将两种混合成分换算为另一种复折射指数介于黑碳和硫酸盐之间的等效介质,粒子的尺度仍然和 Core-shell 模型粒子保持一致,但散射性能有所降低,最大散射系数对应的半径有所提高,但是由于不存在透镜效应,所以散射系数的峰值明显高于 Core-shell 模型粒子; 外混合粒子中由于黑碳和硫酸盐分别组成独立的球体,因此等效半径相同的粒子中非吸收性成分的尺度显著小于内混合粒子,从而散射系数峰值出现的位置也最靠后,但是外混合粒子各部分发生独立散射,遂使得其散射系数峰值也最高。

质量吸收系数表示的是吸收截面与粒子的质量之比,表示了单位质量该种混合粒子对于辐射的吸收作用。在质量吸收系数的图线中可以发现,在半径小于 $0.3 \mu\text{m}$ 时 Core-shell 模型粒子的质量吸收系数高于 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模

型粒子,在此之后情况则恰好相反;在所有半径范围内,外混合粒子的质量吸收系数都小于内混合粒子。Core-shell 模型粒子和外混合粒子的质量吸收系数峰值出现的位置是一致的,原因在于混合粒子的吸收作用绝大多数由黑碳造成,而这两种混合粒子的黑碳部分的半径相等; Maxwell-Garnett 模型粒子和 Bruggeman 模型粒子的理论峰值半径应略大于 Core-shell 模型粒子,但是由于涟漪结构(由粒子衍射光和透射光相互干涉形成的光学性质曲线上有规律的起伏波动)的存在,使其实际峰值半径减小至和其他两种模型粒子大致相同。值得一提的是,随着等效半径趋近于 0,粒子的质量吸收系数无限趋近于某一数值,这一数值与构成混合粒子的物质及波长均有关。

质量消光系数是质量吸收系数和质量散射系数之和,表示了单位质量的气溶胶粒子的消光能力。由图中可以看出在等效半径小于 $0.15 \mu\text{m}$ 时,内混合模型粒子之间的质量消光系数差异很小,而在 $0.15 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 区间内, Maxwell-Garnett 模型粒子和 Bruggeman 模型粒子的质量消光系数比 Core-shell 模型粒子高约 15%, 在之后的区间内, Core-shell 模型粒子则比另外两者高约 30%; 外混合粒子的消光作用多数是由散射作用提供的,因此在等效半径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 的范围内,外混合粒子的消光系数明显地大于内混合粒子。

图 4 分别为不同混合方式下单个黑碳-硫酸盐混合粒子的单次散射反照率 ω 和不对称因子 g 随等效半径的变化规律。

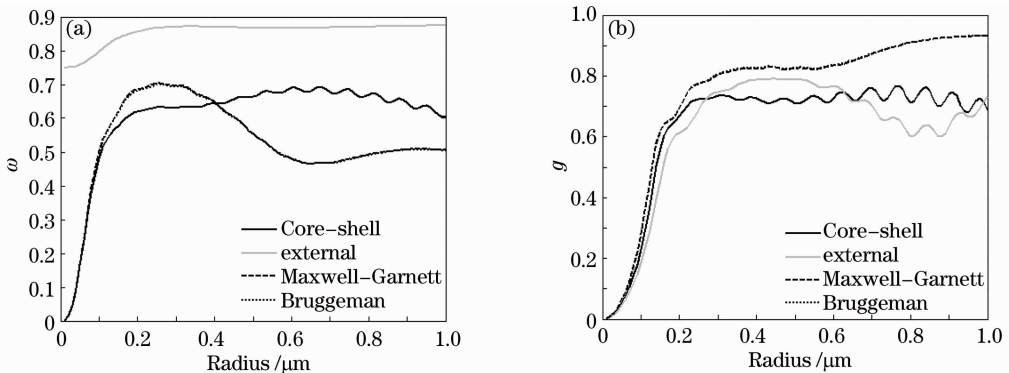


图 4 单个气溶胶粒子的光学性质(ω 和 g)

Fig. 4 Optical properties of single aerosol particles (ω and g)

单次散射反照率是表征粒子散射消光占总消光中比例的一个参数,是散射截面与消光截面的一个比值。由图 4 可以发现外混合粒子的单次散射反照率显著地高于内混合粒子,其仅在 $0 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的区

间内随着等效半径的增长发生了约 10% 的增大,此后基本不出现波动;内混合粒子的单次散射反照率在 $0 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的区间内快速上升,其中 Core-shell 模型粒子在 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的区间内单次散射反照率

大致保持不变,仅有细小的涟漪状波动,而 Maxwell-Garnett 模型粒子和 Bruggeman 模型粒子的单次散射反照率则会再经历一个显著的下陷过程,最小值出现在 $0.63 \mu\text{m}$ 处,相比最高值降低约 31%。

不对称因子是表征粒子前向和后向散射不对称性的参数,定义为散射角余弦的加权平均值,值域 $[-1,1]$ 。不同混合模型粒子的不对称因子差异较小;等效半径 $0\sim 0.25 \mu\text{m}$ 是混合粒子不对称因子的快速上升区间;在 $0.25\sim 0.6 \mu\text{m}$ 的区间中不同模型混合粒子的不对称因子变化不大,且各自差异不超过 15%;在 $0.6\sim 1 \mu\text{m}$ 的范围内,Core-shell 模型粒子的不对称因子在 0.7 附近振荡式变化,外混合粒子经历一个振荡式下降并回升的过程,Maxwell-Garnett 模型粒子和 Bruggeman 模型粒子的不对称因子则随着等效半径增长略微升高约 13%。

总的来说,相对于 $0.55 \mu\text{m}$ 波长,等效半径在 $0\sim 1 \mu\text{m}$ 范围内的变化会显著影响混合粒子光学性质:对于质量散射、吸收和消光系数的影响主要体现在 $0\sim 0.6 \mu\text{m}$ 内,均呈现出显著的先增大后减小规律;对于混合粒子的单次散射反照率与不对称因子,等效半径的影响则主要体现为 $0\sim 0.2 \mu\text{m}$ 内的快速增长过程。需要注意的是,等效半径对混合粒子光学性质的影响视物质构成和体积分数的不同会存在明显的差异。此外根据 2.1 节中计算的数浓度谱可以发现黑碳粒子主要集中于 $0\sim 0.4 \mu\text{m}$ 的半径区间,依照本节 0.25 的黑碳体积混合比换算成等效半径约为 $0\sim 0.64 \mu\text{m}$,此后的区间内由于粒子个数稀少,等效半径对光学性质的影响并不具有显著的参考价值。

3.2 混合气溶胶光学特性随非吸收性物质体积分数的变化

图 5 表示了不同混合方式下气溶胶粒子群的质量吸收系数、质量散射系数和质量消光系数在 550 nm 波长处随硫酸盐和有机碳体积分数的变化。从图 5(a)可见,由于硫酸盐和有机碳在可见光波段主要起散射作用,因此随着非吸收性物质体积分数的增长,内外混合粒子群的质量吸收系数都有明显减弱。外混合粒子群的质量吸收系数明显地小于内混合模型,尤其是在非吸收性成分体积分数超过 60% 的情况下,外混合比内混合平均低了 82%,且外混合模型对于混合比的敏感性强于内混合模型。这一差异主要是因为内混合模型中透镜作用放大了黑碳对粒子光学性质的影响,因此内混合模型受非吸收性成

分体积分数的影响弱于外混合模型,尤其当黑碳体积分数较小时,透镜作用的影响非常明显。通过不同内混合模型结果之间的比较发现,Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型得到的气溶胶吸收系数之间的差异在 1% 以内,当外壳体积比达到 60% 以上时 Core-shell 模型得到的气溶胶的吸收系数相比另外两者偏小 15%。

如图 5(b)所示,外混合粒子群的质量散射系数明显地高于其他模型,且不同模型间的变化呈现很大差异。从大趋势上看,内外混合粒子群的散射作用都随着硫酸盐和有机碳体积分数的增长呈现明显的下降趋势,造成降低的主要原因是等效复折射指数实部下降和粒子尺度增长。其中 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型粒子的质量散射系数下降较平稳,只是当体积分数大于 80% 时下降幅度明显增大。Core-shell 模型和外混合模型粒子群质量散射系数都经历一个下降-增长-下降的过程,前者的表现更为明显,其两个极值点在 55% 和 80% 附近。造成这一差异的主要原因在于 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型是综合考虑了黑碳粒子处于不同位置得到的平均等效复折射指数。混合粒子趋向于均质化,粒子的光学性质不会出现明显的波动。Core-Shell 模型几何结构特殊,其中核心与外壳之间发生的多次散射过程会随着粒子各部分体积分数的变化发生改变并体现在粒子的散射系数上,造成明显的波动。外混合粒子群质量散射系数的第一个下降趋势是由于散射性能较弱的有机碳和硫酸盐体积分数逐渐增大造成的;随着粒子群众数直径逐渐接近半波长,米氏散射效率增大,造成了随后的质量散射系数的上升;最后的下降趋势则主要是质量和半径的增长共同影响的结果。Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型粒子群之间质量散射系数的差异仍然很小,最大不超过 2%;Core-shell 模型在非吸收性成分体积比小于 70% 时小于另外两者 9.6%,而在非吸收性成分体积比大于 70% 时则比其他两者高约 7%。

由图 5(c)可见,Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型得到的混合气溶胶粒子群的消光作用最强,但是这两者间的差异很小,可以忽略;Core-shell 模型的结果略小于前两者,差异平均为 4.9%;外混合粒子群的消光作用明显小于内混合粒子群,与 Core-shell 模型的差异最大达到 14.9%。从大趋势来看,混合粒子群质量消光系数的减弱与非吸收性成分体积分数的增长大致呈线性关系,各

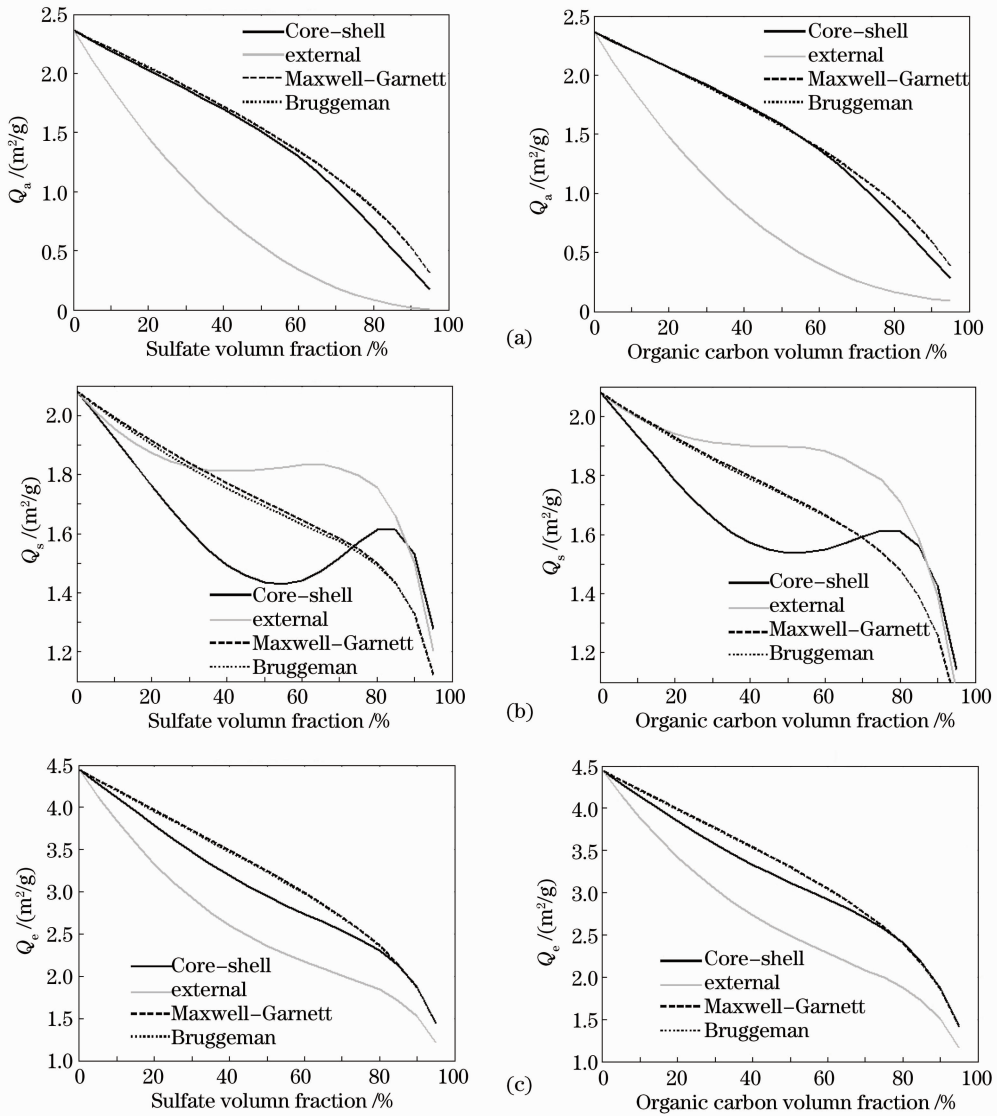


图 5 气溶胶粒子群光学性质随吸湿性物质体积分数的变化(Q_a , Q_s 和 Q_e)

Fig. 5 Change of optical properties of aerosol particle groups with the volume of the hygroscopic substance (Q_a , Q_s and Q_e)

个模型消光系数差异的最大值出现在黑碳体积分数 50%左右。

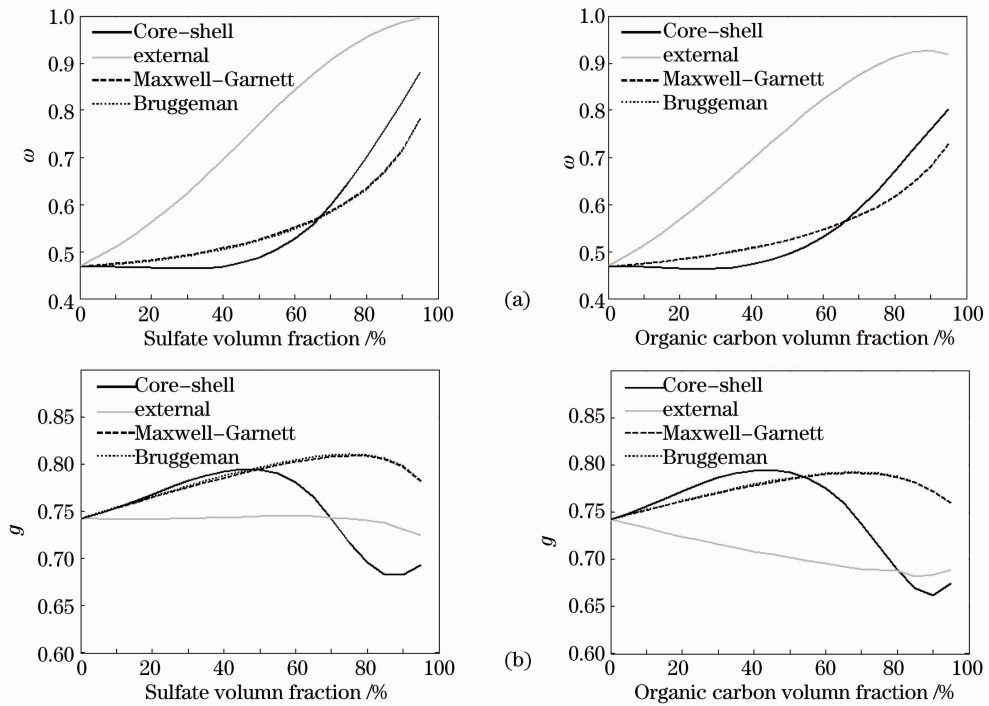
图 6 表示了不同混合方式下气溶胶单次散射反照率和不对称因子随外壳体积分数的变化曲线。根据图 6(a)可知,外混合模型得出的粒子群单次散射反照率明显地高于内混合模型; Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型之间的差异依然很小,与 Core-shell 模型的平均差异为 5.6%。不同模型粒子群间单次散射反照率的差异主要出现在曲线右端,说明细小的黑碳核心对于混合粒子整体的单次散射反照率影响很大,而且黑碳不处于核心位置时对于粒子单次散射反照率的影响更明显。由于硫酸盐和有机碳在 550 nm 波长的单次散射反照率接近

于 1,因此在非吸收性成分占绝大多数时,外混合粒子群的单次散射反照率约等于 1。

如图 6(b)所示,随着非吸收性成分的体积分数的增长,外混合粒子群的不对称因子略微减小, Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型曲线先增大后减小,而 Core-shell 模型则呈现出正弦函数波动趋势,但是各模型的变化幅度都不大。不同模型之间的差异主要体现在黑碳体积分数较小时,但差异的绝对值最大不超过 0.12。

3.3 混合气溶胶的光学特性随相对湿度的变化

根据观测资料,东亚地区含有黑碳的混合气溶胶粒子半径与其中黑碳粒子的半径之比约为 1.6。为了研究混合气溶胶粒子中非吸收性成分潮解作用

图 6 气溶胶粒子群光学性质随吸湿性物质体积分数的变化 (ω 和 g)Fig. 6 Change of optical properties of aerosol particle groups with the volume of the hygroscopic substance (ω and g)

对于混合气溶胶光学性质的影响,本组对比计算中将黑碳体积分数定为 25% (半径比约为 1.6), 计算了 550 nm 波长不同相对湿度下的混合气溶胶光学性质。图 7 表示了不同混合方式下黑碳-硫酸盐和黑碳-有机碳混合气溶胶的质量吸收系数、质量散射系数和质量消光系数随相对湿度的变化。

从图 7(a) 可知,除 Maxwell-Garnett 模型与 Bruggeman 模型粒子群间的质量吸收系数差异很小之外,其余模型间均存在明显的差异。外混合粒子群的质量吸收系数远小于内混合模型,因为外混合模型的整体性质是根据体积权重分配的,硫酸盐和有机碳在 550 nm 波长下的吸收系数接近于 0,而潮解过程会显著增大非吸收性成分的体积并在一定程度上减小其吸收能力;内混合模型中非吸收性成分对辐射起了会聚作用,提高了黑碳在混合粒子中的影响,因此吸收系数明显大于外混合模型。Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型的质量吸收作用比 Core-shell 模型高约 25.8%,说明在黑碳体积很小的情况下,随机分布的黑碳核对于混合粒子的光学性质影响明显高于处于球心位置的黑碳核。在达到吸湿性物质的潮解点之前,相对湿度对于气溶胶粒子群的光学性质没有影响,而达到潮解点之后对粒子群的质量吸收系数有越发明显的减弱趋势,主要原因是非吸收性成分与水汽混合后质量

大幅上升,特别是相对湿度达到 90% 以上时,粒子的质量呈指数形式上升,使单位质量的混合粒子的吸收截面显著减小。

由图 7(b) 分析得,相对湿度在潮解点到 0.9 的区间内,随着非吸收性成分的体积增长各个模型粒子群质量散射系数随相对湿度呈现较为平稳的增长。外混合模型的变化幅度是四种模型中最小的,最大值出现在相对湿度 65%~70% 之间。在未发生潮解前,不同内混合模型之间的质量散射系数差异很小,外混合模型则比内混合模型高 15.3%;发生潮解后,Core-shell 模型粒子群的质量散射系数增长最明显,比 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型高了 9.6%,在相对湿度 70% 时超过外混合模型,并且在 85%~90% 之间达到最大值。当相对湿度达到 90% 以后,各个模型的质量散射系数都呈指数形式下降。图 7(c) 的曲线比较平稳,可见大多数情况下粒子的质量消光系数和相对湿度的相关性不大。由于外混合粒子群的吸收作用大约只有内混合粒子的 20%,因此根据外混合模型求得的质量消光系数明显低于内混合模型;不同内混合模型间的差异不大,特别是有机碳-黑碳的组合,差异仅在 2% 以内。当相对湿度小于 90% 时,由于吸收和散射作用的变化趋势相互抵消,各个模型的质量消光系数没有明显的波动;而相对湿度达到 90% 以后,混合气溶胶的

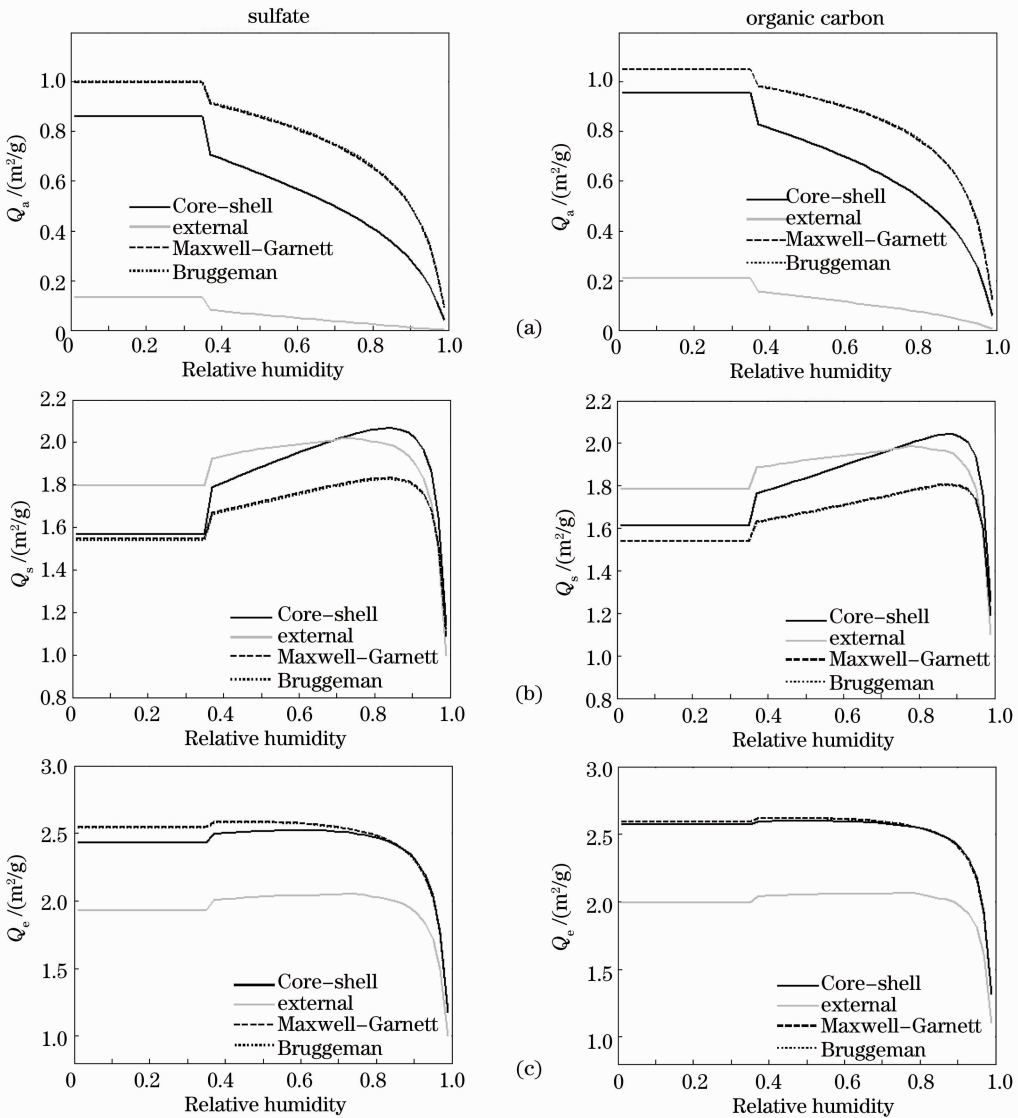


图 7 气溶胶粒子群光学性质随相对湿度的变化(Q_c , Q_a 和 Q_s)

Fig. 7 Change of optical properties of aerosol particle groups with relative humidity (Q_c , Q_a and Q_s)

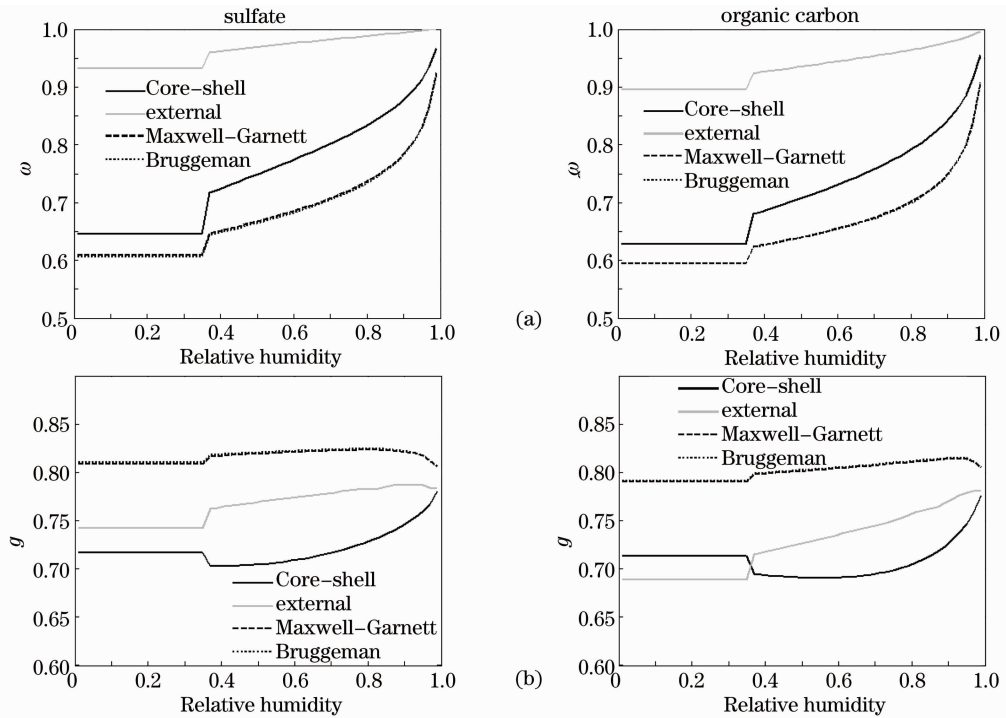
质量消光系数大幅下降,最后粒子群的消光作用绝大部分都体现为散射。

图 8 给出不同混合方式下单次散射反照率和不对称因子与相对湿度的关系。由图 8(a)可知,单次散射反照率随着相对湿度的增长有明显的增大。干燥的内混合粒子群的初始值很接近;当相对湿度达到潮解点后,Core-shell 模型粒子群的单次散射反照率比 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型大了 11.9%。由于硫酸盐和有机碳的单次散射反照率接近于 1,因此外混合粒子群的单次散射反照率明显大于内混合粒子群且随相对湿度变化不明显,只有当黑碳占有较大的混合比时,外混合粒子的单次散射反照率才会对相对湿度表现敏感。

不对称因子对相对湿度的变化不敏感,

Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型最高,外混合模型则比 Core-shell 模型略高,且各种模型粒子群的不对称因子随相对湿度的变化十分平缓,最大差异不超过 10%。

四种混合模型各有优缺点和侧重面,受外界条件影响的程度也不尽相同。外混合模型能够处理多种气溶胶混合的情况,但是缺点也很明显:仅考虑了各部分的体积比重关系,忽略了粒子各部分间的多次散射,因此当非吸收性成分体积分数较大时,外混合模型的误差很大。内混合模型考虑了粒子内多次散射和几何特征的影响,显著地增强了混合粒子的吸收系数,但是内混合模型对于气溶胶的成分有一定要求且形成机制复杂,因此目前估计内混合在实际混合中出现的概率主要靠观测实现。Core-shell

图 8 气溶胶粒子群光学性质随相对湿度的变化 (ω 和 g)Fig. 8 Change of optical properties of aerosol particle groups with relative humidity (ω and g)

模型的优势在于模拟了外壳的透镜效应,因此显著增强了核心物质对粒子光学性质的影响,但是这种模型的几何结构过于理想化,对粒子光学性质的计算结果缺乏普遍性。Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型考虑了各部分物质在混合粒子中位置的随机分布,对于 Core-shell 模型中粒子几何结构过于理想化的问题有一定改善,但是这两种混合模型在计算过程中将混合粒子转化为等效均质球体,因此与实际情况还有一定差距。通过内混合模型比较发现 Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 模型得到的等效复折射指数差异往往非常小,粒子群的光学性质也基本一致,因此在气溶胶光学性质的计算中只需要假设两者中的一种。

讨论中涉及的内混合模型可以处理的物质种类较少,而且仅限于球形粒子,是比较基础且通用的模型,虽然不能完全真实客观地演算内混合气溶胶的光学性质,但是在现有的观测和理论设计能力下,也不失为计算混合粒子气溶胶光学性质的实用方法,比单纯假定的外混合方式更接近实际情况。希望在将来能借助更多的观测结果,在以下方面完善内混合气溶胶性质的研究:引入诸如多物质构成、多分层结构的复杂模型;使用多种等效介质原理,并引入 DDA 算法以求解混合气溶胶粒子簇的光学性质;利用 T 矩阵方法尝试将粒子外形的不对称性引入内

混合气溶胶光学性质的演算中。

4 结 论

引入相对湿度和体积混合比两种影响因子,讨论了四种混合模型对黑碳-硫酸盐及黑碳-有机碳混合气溶胶光学性质的影响,得到以下结论。

对于同一种混合模型,气溶胶粒子群的质量吸收、散射和消光系数与非吸收性成分的体积比呈负相关性,单次散射反照率与其呈正相关性;相对湿度的增长对于粒子的质量吸收系数降低明显,并会大幅提高粒子的单次散射反照率。不同混合方式能显著影响气溶胶粒子群的光学性质:相对于外混合,内混合模型使粒子群的质量吸收系数增强了 20% 以上,同时使质量散射系数降低了 10%~15%,并显著增强粒子群的质量消光系数;内混合模型对于单次散射反照率的减弱效果最为明显,尤其在黑碳体积小于 30% 和相对湿度高于 70% 的情况下,内混合模型使粒子群的质量吸收系数增强了 20% 以上;三种内混合模型中,Maxwell-Garnett 模型与 Bruggeman 模型之间的差异很小,但是这两者与 Core-shell 模型在质量散射系数上存在较大的差异,当混合粒子各部分的体积分数相近时这一差异最明显。体积混合比和相对湿度的变化会对不同模型粒子群间质量散射系数的相对差异造成显著的影

响,此外相对湿度大于 90% 是一个特殊的区间,在这个区间内粒子群的质量散射系数和质量消光系数会出现指数形式的降低。

参 考 文 献

- Shi Guangyu, Wang Biao, Zhang Hua, *et al.*. The radiative and climatic effects of atmospheric aerosols [J]. Chinese J Atmospheric Sciences, 2008, 32(4): 826–840.
石广玉, 王 标, 张 华, 等. 大气气溶胶的辐射与气候效应 [J]. 大气科学, 2008, 32(4): 826–840.
- T C Bond, D G Streets, K F Yarber, *et al.*. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. J Geophys Res, 2004, 109(D14): D14203.
- C Wang. A modeling study on the climate impacts of black carbon aerosols [J]. J Geophys Res, 2004, 109(D3): D03106.
- Ma Jinghui, Zheng Youfei, Zhang Hua. The optical depth global distribution of black carbon aerosol and its possible reason analysis [J]. Scientia Meteorologica Sinica, 2007, 27(5): 549–556.
马井会, 郑有飞, 张 华. 黑碳气溶胶光学厚度的全球分布与分析 [J]. 气象科学, 2007, 27(5): 549–556.
- Zhang Hua, Ma Jinghui, Zheng Youfei. The study of global radiative forcing due to black carbon aerosol [J]. Chinese J Atmospheric Sciences, 2008, 32(5): 1147–1158.
张 华, 马井会, 郑有飞. 黑碳气溶胶全球辐射强迫分布的模拟研究 [J]. 大气科学, 2008, 32(5): 1147–1158.
- Wang Zhili, Guo Pinwen, Zhang Hua. A numerical study of direct radiative forcing due to black carbon and its effects on the summer precipitation in China [J]. Climatic and Environmental Research, 2009, 14(2): 161–171.
王志立, 郭品文, 张 华. 黑碳气溶胶直接辐射强迫及其对中国夏季降水影响的模拟研究 [J]. 气候与环境研究, 2009, 14(2): 161–171.
- Wang Zhili, Zhang Hua, Guo Pinwen. Effects of black carbon aerosol in south asia on summer monsoon [J]. Plateau Meteorology, 2009, 28(2): 419–424.
王志立, 张 华, 郭品文. 南亚地区黑碳气溶胶对亚洲夏季风的影响 [J]. 高原气象, 2009, 28(2): 419–424.
- Zhang Hua, Wang Zhili, Guo Pinwen, *et al.*. A modeling study of the effects of direct radiative forcing due to carbonaceous aerosol on the climate in East Asia [J]. Adv in Atmos Sci, 2009, 26(1): 57–66.
- M Pósfai, J R Anderson, P R Buseck, *et al.*. Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere [J]. J Geophys Res, 1999, 104(D17): 21621–21628.
- Nicole Riemer, Matthew West, Rahil Zaveri, *et al.*. Estimating black carbon aging time-scales with a particle-resolved aerosol model [J]. Aerosol Science, 2010, 41(1): 143–158.
- N Ma, C S Zhao, T Muller, *et al.*. A new method to determine the mixing state of light absorbing carbonaceous using the measured aerosol optical properties and number size distributions [J]. Atmos Chem Phys, 2012, 12(5): 2381–2397.
- Mihály Pósfai, Renáta Simonics, Jia Li, *et al.*. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles [J]. J Geophys Res, 2003, 108(D13): 8483.
- S H Chung, J H Seinfeld. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols [J]. J Geophys Res, 2002, 107(D19): 4407.
- M Sato, J Hansen, D Koch, *et al.*. Global atmospheric black carbon inferred from AERONET [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2003, 100(11): 6319–6324.
- Su Xingtao, Wang Hanjie, Zhou Lin. A simulation study on temporal and spatial distribution characteristics and radiative forcing of organic carbon aerosols in China [J]. J Tropical Meteorology, 2010, 26(6): 765–772.
宿兴涛, 王汉杰, 周 林. 中国有机碳气溶胶时空分布与辐射强迫的模拟研究 [J]. 热带气象学报, 2010, 26(6): 765–772.
- Glen Lesins, Petr Chylek, Ulrike Lohmann. A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing [J]. J Geophys Res, 2002, 107(D10): 4094.
- Mark Z Jacobson. A physically-based treatment of elemental carbon optics: implications for global direct forcing of aerosols [J]. Geo Res Lett, 2000, 27(2): 217–220.
- Zhang Xiaolin, Huang Yinbo, Rao Ruizhong. Equivalence of light scattering by one internal-mixed model for aerosol particles [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0629001.
张小林, 黄印博, 饶瑞中. 一种内混合气溶胶粒子模型光散射的等效性 [J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0629001.
- Wei Xiaodong, Zhang Hua. Analysis of optical properties of nonspherical dust aerosols [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(5): 0501002.
卫晓东, 张 华. 非球形沙尘气溶胶光学特性的分析 [J]. 光学学报, 2011, 31(5): 0501002.
- Shao Shiyong, Huang Yinbo, Wei Heli, *et al.*. Phase function of prolate spheroidal mono-disperse aerosol particles [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(1): 108–113.
邵士勇, 黄印博, 魏合理, 等. 单分散长椭球形气溶胶粒子的散射相函数研究 [J]. 光学学报, 2009, 29(1): 108–113.
- Sun Xianming, Wang Haihua, Shen Jin. Study on light backscattering by spheroid with inclusion [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(8): 0829001.
孙贤明, 王海华, 申 晋. 含核椭球粒子后向散射特性研究 [J]. 光学学报, 2011, 31(8): 0829001.
- Chule E Chung, Kyunghwa Lee, Deltlef Müller. Effect of internal mixture on black carbon radiative forcing [J]. Tellus B, 2011, 63: 10925.
- Lei Chengxin, Wu Zhensen, Feng Dongtai. Extinction characteristics of soot-silicate mixed agglomerates in random distribution [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(4): 0429001.
类成新, 吴振森, 冯东太. 随机分布黑碳-硅酸盐混合凝聚粒子的消光特性研究 [J]. 光学学报, 2012, 32(4): 0429001.
- M Shiraiwa, Y Kondo, N Motek, *et al.*. Radiative impact of mixing state of black carbon aerosol in Asian outflow [J]. J Geophys Res, 2008, 113(D24): D24210.
- Wang Zhili. Simulation of Radiative Forcing of Typical Aerosols and Their Effects on Climate [D]. Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2011. 63–64.
王志立. 典型种类气溶胶的辐射强迫及其气候效应的模拟研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011. 63–64.
- Zhang Lisheng, Shi Guangyu. The impact of relative humidity on the radiative property and radiative forcing of surface aerosol [J]. Acta Meteorologica Sinica, 2002, 60(2): 230–237.
张立盛, 石广玉. 相对湿度对气溶胶辐射特性和辐射强迫的影响 [J]. 气象学报, 2003, 60(2): 230–237.
- G A Niklasson, C G Granqvist, O Hunderi. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials [J]. Appl Opt, 1981, 20(1): 26–30.

栏目编辑: 李文喆