

典型雾霾粒子及团簇的散射吸湿增长特性

毛前军*, 王莉

武汉科技大学城市建设学院, 湖北 武汉 430065

摘要 为探究雾霾粒子吸湿性引起的散射吸湿增长特性,基于雾霾粒子湿度增长模型,利用 Mie 散射理论和多球 T 矩阵计算方法,详细研究了硫酸、硫酸铵、沙尘、硝酸铵以及碳质气溶胶 5 种典型雾霾粒子及其团簇在入射波长为 532 nm、相对湿度在 60%~95% 范围内的散射吸湿增长特性。研究表明:对单一雾霾粒子,硫酸、硫酸铵以及硝酸铵这类二次水溶性无机粒子及其团簇的散射吸湿增长较突出,沙尘较为平缓,而碳质气溶胶则呈现抑制作用,同时,小粒径粒子的散射吸湿增长因子呈指数增长,而大粒径粒子则呈波动、负增长趋势;对于雾霾粒子的团簇,散射吸湿增长因子曲线整体增幅减小,粒子团簇的体积分数对散射吸湿的影响明显,随着体积分数的增加,散射吸湿增长因子曲线的波动频率增大,同时振幅减小,但整体呈现的吸湿增长还是由团簇粒子的粒径范围与成分决定,其中团簇粒径范围影响较大。这为探究雾霾粒子散射吸湿增长特性和研究大气污染提供了理论支持。

关键词 散射; 雾霾粒子; Mie 散射; 多球 T 矩阵; 散射吸湿增长因子

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2429001

Scattering Hygroscopic Growth Characteristics of Typical Haze Particles and Clusters

Mao Qianjun*, Wang Li

School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430065, China

Abstract In order to explore the scattering hygroscopic growth characteristics of haze particles caused by hygroscopicity, based on the humidity growth model of haze particles, we used the Mie scattering theory and multi-sphere T-matrix calculation method to study the scattering hygroscopic growth characteristics of five typical kinds of haze particles and their clusters when the incident wavelength was 532 nm and the relative humidity range was 60%-95%. The results demonstrate that for a single kind of haze particle, secondary water-soluble inorganic particles and clusters, such as sulfuric acid, ammonium sulfate, and ammonium nitrate, show prominent scattering hygroscopic growth. In comparison, the scattering hygroscopic growth is gentle for dust and inhibitory for carbonaceous aerosols. Meanwhile, the scattering hygroscopic growth of small particles is exponential, while that of large particles fluctuates with a negative growth trend. For the clusters of haze particles, the curve of scattering hygroscopic growth factor exhibits a declined overall increment. The volume fraction of the particle clusters has an obvious effect on the scattering hygroscopicity. Moreover, with an increase of the volume fraction, the curve of scattering hygroscopic growth factor has a higher fluctuation frequency and a smaller amplitude. However, the overall hygroscopic growth is determined by the size range and composition of cluster particles, and the size range of clusters has a greater impact. In conclusion, this study provides theoretical support for the research on the scattering hygroscopic growth characteristics and air pollution of haze particles.

Key words scattering; haze particles; Mie scattering; multi-sphere T-matrix; scattering hygroscopic growth factor

OCIS codes 290.4020; 290.4210; 010.1110; 010.1290

1 引 言

雾霾是一种大气污染状态,是对大气中各种悬浮颗粒物含量超标的笼统表述,尤其是 PM_{2.5} (空气

动力学当量直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物)被认为是造成雾霾天气的“元凶”。人体吸入雾霾会导致呼吸道疾病和心肺疾病等诸多负面影响^[1],而且雾霾颗粒物通过吸收和散射太阳辐射会显著降低地表

收稿日期: 2020-07-13; 修回日期: 2020-08-27; 录用日期: 2020-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(51876147)

* E-mail: maoqianjun@163.com

光照强度和大气能见度,这不仅对交通安全和生态环境造成危害^[2],还严重影响了户外图像的获取^[3-4]。大量研究表明,随着大气环境相对湿度(RH, X_{RH})的变化,雾霾粒子的吸湿性增长对其光散射特性有着重要的影响^[5],会使得大气遥感成像过程中出现退化图像^[6]。因此,探究雾霾粒子在不同相对湿度下的吸湿增长规律和光散射特性对大气污染的正确评估和预防至关重要,同时可为提升大气遥感的准确性提供理论支持。

目前,国内外对颗粒物的散射吸湿增长特性展开了相关研究。大量实验发现,随着 X_{RH} 的增加,颗粒物的粒径、折射率、密度等物理参数会发生变化^[7-8]。通过理论计算和实验测量发现,颗粒物的物理性质随着 X_{RH} 变化的同时,其光散射特性也随之发生变化^[9-11],其中尺寸和成分对粒子散射吸湿增长特性的影响最为明显^[12-14],而且尺寸的作用远超过其成分对散射系数的影响^[15-16]。在此基础上,大量研究发现:气溶胶吸湿增长可提高颗粒的散射能力,且气溶胶亲水能力越强,其散射吸湿增长越大,例如硫酸盐、硝酸盐等无机物;而部分疏水性气溶胶

例如煤烟、碳质气溶胶等有机物能抑制颗粒物的吸湿增长从而降低其散射吸湿增长的速率^[17-18]。

当前的研究主要围绕颗粒物的散射吸湿增长展开,较少提及粒子团簇随着相对湿度增长的散射特性。因此,本文就雾霾中的5种典型成分分别计算其粒子及团簇的散射吸湿增长因子,为探究雾霾粒子散射吸湿增长特性和研究大气污染提供理论支持。

2 雾霾粒子与理论计算方法

2.1 典型雾霾粒子的物理性质

雾霾粒子最重要的化学组成是二次水溶性气溶胶粒子和有机物,主要包括硫酸盐、硝酸盐、矿物尘、黑炭、有机碳氢化合物等粒子污染物。本文也将重点围绕这几种雾霾粒子的散射吸湿增长特性进行计算分析。取雾霾天气下5种主要污染粒子:硫酸(Sulfuric acid)、硫酸铵(Ammonium sulfate)、沙尘(Dust)、硝酸铵(Ammonium nitrate)和碳质气溶胶(Carbonaceous aerosol,简称CA),给出了这5种粒子在波长为532 nm时对应的复折射率值^[19],见表1。

表1 五种典型雾霾粒子在波长532 nm时对应的复折射率

Table 1 Complex refractive index of five typical haze particles at 532 nm

Type	Sulfuric acid	Ammonium sulfate	Dust	Ammonium nitrate	Carbonaceous aerosol
Real refractive index	1.431	1.520	1.530	1.554	1.75
Imaginary refractive index	2×10^{-8}	1×10^{-7}	8×10^{-3}	1×10^{-8}	4.4×10^{-2}

雾霾粒子的粒子大小在大气中分布不均,不同大小的粒子数浓度区别较大,总体上是小粒子的数浓度较大、大粒子的数浓度较小。为了得到大气中气溶胶粒子的分布情况,本次研究分别选取在2016年11月17号、2016年12月17号和2017年2月17号使用颗粒物检测仪测量的空气中PM_{10.0}、PM_{4.0}、PM_{2.5}以及PM_{1.0}范围内的逐时颗粒物浓度。由于环境不同,气溶胶粒子的分布情况有所区别,本研究分别测量了武汉科技大学马路街道旁、马路街道公交站、湖边、主教学楼以及室内5个不同环境地点的粒子分布情况,并对测量数据进行处理,取平均百分比,得到天空污染程度不同时各粒径范围粒子的占比情况,具体见图1。很明显可以看出:粒径小于1 μm的粒子平均占比达80%,占比最大;其次是1.0~2.5 μm范围内的粒子平均占比为11%,总体来说PM_{2.5}占空气中粒子的90%及以上。这与王希等^[20]在观测数据中得出的雾霾粒子谱分布情况一致。

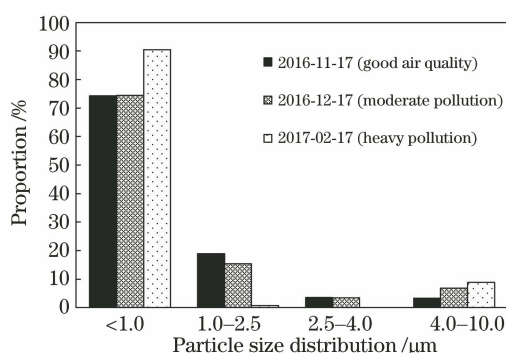


图1 天空污染程度不同时各粒径范围的粒子浓度占比
Fig. 1 Percentage of particles in each particle size range under different pollution levels

雾霾粒子尺度分布可由对数正态分布表示为^[21]

$$N(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta r} \exp\left[-\frac{\ln^2(r/r_m)}{2\delta^2}\right], \quad (1)$$

式中: r 为粒子等效半径; r_m 为中值半径; δ 为几何标准方差。根据耿蒙^[22]研究得到的典型地区大气

气溶胶谱分布情况,本文取城市型气溶胶模型,假定 $r_m = 0.13 \mu\text{m}$, $\delta = 0.95$ 。

2.2 雾霾粒子的吸湿增长模型

由于大气中颗粒物的吸湿性,颗粒的粒径、折射率、密度等物理参数都将随着大气环境相对湿度的变化而变化,且当相对湿度高于 60% 时,颗粒物的物理性质变化较为明显^[9,17,23]。根据大量的实测资料,可得相对湿度与颗粒物粒径之间的经验关系式^[24],即

$$\frac{D(X_{RH})}{D_0} = (1 - X_{RH}) - (1/d) - (1 - 60\%) - (1/d) + 1, \quad (2)$$

式中: D_0 表示干粒子的粒径; $D(X_{RH})$ 表示一定相对湿度下粒子的粒径; d 为常数,取 3.5。由于 XRH 在 60% 之前颗粒物的物理性质变化微小,可忽略,这里干粒子取其 XRH 为 60% 以下的值。(2)式的使用范围为 $60\% \leq X_{RH} \leq 95\%$ 。在此可以得到粒子的粒径吸湿增长因子为

$$G = \frac{D(X_{RH})}{D_0}. \quad (3)$$

如图 2 所示,颗粒物的粒径随着 X_{RH} 的增加呈指数增长趋势,在 X_{RH} 达到 95% 时,颗粒物的粒径吸湿增长因子达到 2.0 以上,也就是说湿颗粒物的粒径可以增大为干颗粒物粒径的两倍以上。

取气溶胶干粒子的复折射率为 $m_0 = m_{r0} - im_{i0}$,湿粒子的复折射率为 $m_e = m_{re} - im_{ie}$,颗粒物的复折射率与相对湿度之间的经验关系式^[9,23]为

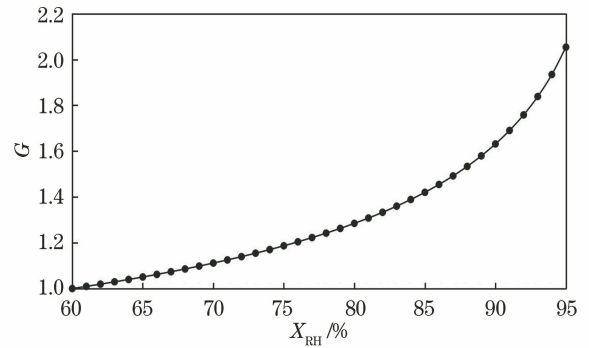


图 2 G 与 X_{RH} 之间的关系图

Fig. 2 Relationship between G and X_{RH}

$$m_{re} = m_{rw} + (m_{r0} - m_{rw}) \left[\frac{D(X_{RH})}{D_0} \right] - 3, \quad (4)$$

$$\frac{m_{ie}}{m_{ie}^2 + 2} = \frac{m_{iw}}{m_{iw}^2 + 2} + \left(\frac{m_{i0}}{m_{i0}^2 + 2} - \frac{m_{iw}}{m_{iw}^2 + 2} \right) \left[\frac{D(X_{RH})}{D_0} \right] - 3, \quad (5)$$

式中: m_{r0}, m_{i0} 分别为干粒子的复折射率实部与虚部; m_{re}, m_{ie} 分别为湿粒子的复折射率实部与虚部; m_{rw}, m_{iw} 分别为水的复折射率实部与虚部。从图 3 中可以看出,随着 X_{RH} 的增加,这 5 种典型雾霾粒子的复折射率的实部和虚部都呈线性减小,且当 X_{RH} 达到 95% 时,所有粒子复折射率的实部和虚部都逐渐接近水折射率的实部 1.33 和虚部 1.64×10^{-8} 。所以随着 X_{RH} 不断增加,粒子的吸湿增长使其含水量不断增长,从而导致它的复折射率与水的复折射率无限接近。

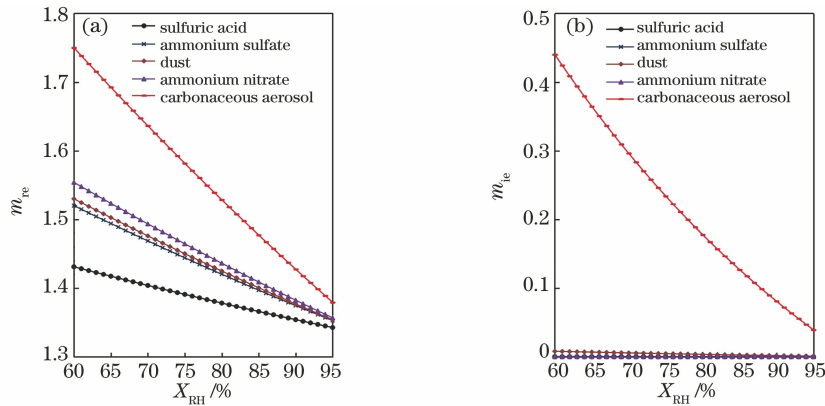


图 3 五种典型雾霾粒子复折射率与 X_{RH} 之间的关系图。(a)实部;(b)虚部

Fig. 3 Relationship between complex refractive index and X_{RH} of five typical haze particles.

(a) Real refractive index; (b) imaginary refractive index

当颗粒物物理性质随相对湿度变化时,其光学性质也发生变化,衡量颗粒物散射吸湿增长的重要因子为散射吸湿增长因子 $f(X_{RH}, \lambda)$, 其定义为一定波长、湿度状态下气溶胶散射系数与该波长干状

态下气溶胶散射系数的比值,即

$$f(X_{RH}, \lambda) = \frac{Q_s(X_{RH}, \lambda)}{Q_s(\text{dry}, \lambda)}, \quad (6)$$

式中: $Q_s(X_{RH}, \lambda)$ 为一定波长、某一相对湿度下颗粒

物的散射系数; $Q_s(\text{dry}, \lambda)$ 为一定波长、干状态下颗粒物的散射系数。

2.3 计算方法

2.3.1 Mie 散射理论

Mie 散射理论是针对单个粒子的辐射特性,是以非偏振平面电磁波为基础投射均质球形粒子时获得的麦克斯韦(Maxwell)方程远场解。实际情况中,粒子既不是球形的,也不是均质的,但是由于粒子所处方位的随机性,使粒子呈现球形的某些特性,因此将粒子假设为质量均匀分布的球形粒子^[21]。远场解指的是距粒子较远处的电磁场,因为实际情况下粒子间的距离通常都比粒子尺寸大得多,故可采用远场解。远场解是 Maxwell 方程精确解的简化。基于 Mie 散射理论,可以计算得到单个均质球形粒子的消光系数 $Q_{e,\lambda}$ 、散射系数 $Q_{s,\lambda}$ 、吸收系数 $Q_{a,\lambda}$, 它们的计算表达式分别为^[25]

$$Q_{e,\lambda} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (7)$$

$$Q_{s,\lambda} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (8)$$

$$Q_{a,\lambda} = Q_{e,\lambda} - Q_{s,\lambda}, \quad (9)$$

式中: $\chi = \pi D/\lambda$ 为尺寸参数, λ 为波长, D 为球形粒子直径; Re 为取其复数实部; a_n 和 b_n 为 Mie 散射系数, 计算式为

$$a_n = \frac{\Psi'_n(m\chi)\Psi_n(\chi) - m\Psi_n(m\chi)\Psi'_n(\chi)}{\Psi'_n(m\chi)\xi_n(\chi) - m\Psi_n(m\chi)\xi'_n(\chi)}, \quad (10)$$

$$b_n = \frac{m\Psi'_n(m\chi)\Psi_n(\chi) - \Psi_n(m\chi)\Psi'_n(\chi)}{m\Psi'_n(m\chi)\xi_n(\chi) - \Psi_n(m\chi)\xi'_n(\chi)}, \quad (11)$$

其中 Ψ'_n 和 ξ'_n 是指对自变量的一阶导数, m 为单个均质球体粒子的光学常数, 即复折射率, $m = m_r - im_e$, m_r 为折射指数, m_e 为吸收指数。

$$\xi_n(z) = \Psi_n(z) - i\chi_n(z), \quad (12)$$

式中: $\Psi_n(z)$ 与 $\chi_n(z)$ 分别为第一类 Ricatti-Bessel 函数和第二类 Ricatti-Bessel 函数, 分别与第一类 Bessel 函数 J_n 及 Hankel 函数 H_n 相关:

$$\Psi_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right) \frac{1}{2} J_{n+\frac{1}{2}}(z), \quad (13)$$

$$\chi_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right) \frac{1}{2} H_{n+\frac{1}{2}}(z). \quad (14)$$

2.3.2 多球 T 矩阵

针对粒子团簇的计算主要采用的是多球 T 矩阵(STM)方法。该方法最早由 Mishchenko 等^[26]提出, 其在随机取向颗粒团簇的散射特性计算方面

具有极大的优势。STM 方法针对多个球形组成的粒子系, 直接求解时谐 Maxwell 方程, 获得粒子系的散射特性, 其基本思想是将散射体的入射场、散射场用矢量球谐波函数展开, 且由于麦克斯韦方程及其边界条件是线性的, 故可以运用一个传输矩阵, 也就是 T 矩阵来表示入射场展开系数与散射场展开系数之间的关系。团簇的散射场由各个单体颗粒的散射场叠加而成, 即

$$\mathbf{E}^s(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \mathbf{E}_j^s(\mathbf{r}), \quad (15)$$

式中: \mathbf{E}^s 为团簇的总散射场, \mathbf{E}_j^s 为团聚体中第 j 个单体的散射场, N 为单体个数。团簇中某一个单体颗粒的入射场为外部入射场与其他所有颗粒散射场之和, 即

$$\mathbf{E}_j^i(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^i(\mathbf{r}) + \sum_{l=1, l \neq j}^N \mathbf{E}_l^s(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (16)$$

式中: \mathbf{E}_j^i 为团聚体中第 j 个单体的入射场; \mathbf{E}_0^i 为外部入射场; \mathbf{E}_l^s 为团聚体中第 l 个单体的散射场。将入射场和散射场用矢量球谐波函数展开, 即

$$\mathbf{E}_j^i(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} \left\{ (a_{m,n}^{j,0} + \sum_{l \neq j} a_{m,n}^{j,l}) \text{Rg}[\mathbf{M}_{m,n}(kr_j)] + (b_{m,n}^{j,0} + \sum_{l \neq j} b_{m,n}^{j,l}) \text{Rg}[\mathbf{N}_{m,n}(kr_j)] \right\}, \quad (17)$$

$$\mathbf{E}_j^s(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} [p_{m,n}^j \mathbf{M}_{m,n}(kr_j) + q_{m,n}^j \mathbf{N}_{m,n}(kr_j)], \quad (18)$$

式中: 下标 n 是矢量球谐函数与球顶角有关的分波数; 下标 m 是与方位角有关的模数; $a_{m,n}^{j,0}$ 和 $b_{m,n}^{j,0}$ 为团簇中第 j 个单体的入射场展开系数; $a_{m,n}^{j,l}$ 和 $b_{m,n}^{j,l}$ 为团簇中第 j 个颗粒射入第 l 个颗粒的入射场展开系数; k 为环境介质中的波数, $k = 2\pi/\lambda$, λ 为波长; $\text{Rg}[\cdot]$ 为计算过程的正则化; \mathbf{r}_j 为团簇体中第 j 个颗粒中心指向考察点的位移矢量; $\mathbf{M}_{m,n}$ 和 $\mathbf{N}_{m,n}$ 为第一类 Hankel 函数中的矢量波函数; $p_{m,n}^j$ 和 $q_{m,n}^j$ 为团簇中第 j 个颗粒的散射场展开系数。由于(17)式和(18)式中的入射场展开系数和散射场系数呈线性关系, 可以用传输矩阵——T 矩阵来描述这种关系, 表示为

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p}^j \\ \mathbf{q}^j \end{bmatrix} = \mathbf{T}^j \left(\begin{bmatrix} \mathbf{a}^{j,0} \\ \mathbf{b}^{j,0} \end{bmatrix} + \sum_{i \neq j} \begin{bmatrix} \mathbf{A}(kr_{i,j}) & \mathbf{B}(kr_{i,j}) \\ \mathbf{B}(kr_{i,j}) & \mathbf{A}(kr_{i,j}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}^i \\ \mathbf{q}^i \end{bmatrix} \right), \quad (19)$$

式中, T^j 为团簇中第 j 个颗粒的 T 矩阵; $A(\cdot)$ 、 $B(\cdot)$ 表示分块矩阵的元素块, 括号内容表示该块所含元素; $r_{l,j}$ 为 $r_l - r_j$, 将(19)式反推可以得到

$$\begin{bmatrix} p^j \\ q^j \end{bmatrix} = \sum_{l=1}^N T^{j,l} \begin{bmatrix} a^{l,0} \\ b^{l,0} \end{bmatrix}, \quad (20)$$

式中: $T^{i,j}$ 为团簇中第 i 个颗粒的入射场展开系数转换为第 j 个颗粒的散射场展开系数的 T 矩阵。最终, 可得整个团簇的 T 矩阵为

$$T = \sum_{j,l=1}^N \begin{bmatrix} \text{Rg}[A(kr_{j,0})] & \text{Rg}[B(kr_{j,0})] \\ \text{Rg}[B(kr_{j,0})] & \text{Rg}[A(kr_{j,0})] \end{bmatrix} - T^{j,l} \begin{bmatrix} \text{Rg}[A(kr_{0,l})] & \text{Rg}[B(kr_{0,l})] \\ \text{Rg}[B(kr_{0,l})] & \text{Rg}[A(kr_{0,l})] \end{bmatrix}. \quad (21)$$

由此, 可推得团簇的消光因子 Q_e 、散射因子 Q_s 、吸收因子 Q_a 和散射相函数 P , 详细推导过程可参考文献[26]。

3 分析与讨论

3.1 单个雾霾粒子的散射吸湿增长

采用 Mie 散射理论分别计算了 5 种典型雾霾粒子: 硫酸、硫酸铵、沙尘、硝酸铵和碳质气溶胶粒子, 在 $\lambda=532 \text{ nm}$, 粒径分别为 $0.2, 0.5, 1.0 \mu\text{m}$, 不同 X_{RH} 下的散射系数, 并获得散射吸湿增长因子 $f(X_{RH})$ 。图 4 给出 $f(X_{RH})$ 与 X_{RH} 之间的关系。

从图 4 中可以看出, X_{RH} 为 $60\% \sim 80\%$ 时, 3 种粒径下的 5 种雾霾粒子的 $f(X_{RH})$ 变化较小,

$f(X_{RH})$ 的巨幅变化都发生在 X_{RH} 为 $80\% \sim 95\%$ 之间。对粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的 5 种粒子, 整体都呈现不同程度的指数增长, 当 X_{RH} 为 95% 时, 硫酸、硫酸铵、沙尘、硝酸铵以及碳质气溶胶粒子的 $f(X_{RH})$ 分别为 4.42、3.22、3.12、2.85 和 1.74, 其中硫酸粒子的 $f(X_{RH})$ 增长最突出, 碳质气溶胶粒子的 $f(X_{RH})$ 相对平缓; 对粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 的 5 种粒子, 除了碳质气溶胶粒子, 其他 4 种粒子的 $f(X_{RH})$ 增长幅度明显减小, $f(X_{RH})$ 最大值出现在 X_{RH} 为 90% 处, 分别为 1.36、1.10、1.12 和 1.06, 而碳质气溶胶粒子的 $f(X_{RH})$ 曲线和增长幅度整体与粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 时相同; 粒径为 $1.0 \mu\text{m}$ 时, 碳质气溶胶粒子整体呈负增长, 当 X_{RH} 为 90% 时 $f(X_{RH})$ 最小, 为 0.897, 另外 4 种雾霾粒子的 $f(X_{RH})$ 曲线都出现波动并整体呈现负增长, 其中硫酸 $f(X_{RH})$ 的最小值为 0.523, 出现在 X_{RH} 为 95% 时, 而硫酸铵、沙尘以及硝酸铵 $f(X_{RH})$ 最小值分别为 0.7、0.78 和 0.817, 出现在 X_{RH} 为 90% 时。当粒径为 $1.0 \mu\text{m}$, 波长为 $532 \mu\text{m}$ 时, 随着 X_{RH} 的不断增长, 雾霾粒子的尺寸参数从 5.9 增长到 12.0。根据散射理论, 非吸收性和弱吸收性粒子的散射系数 Q_s 在该粒径范围内呈现震荡特征, 所以随着 X_{RH} 的增加, 雾霾粒子粒径不断增长, 其散射吸湿增长曲线也出现震荡特征。该计算结果与文献[11]中的计算结果吻合较好, 说明本文的计算结果准确。

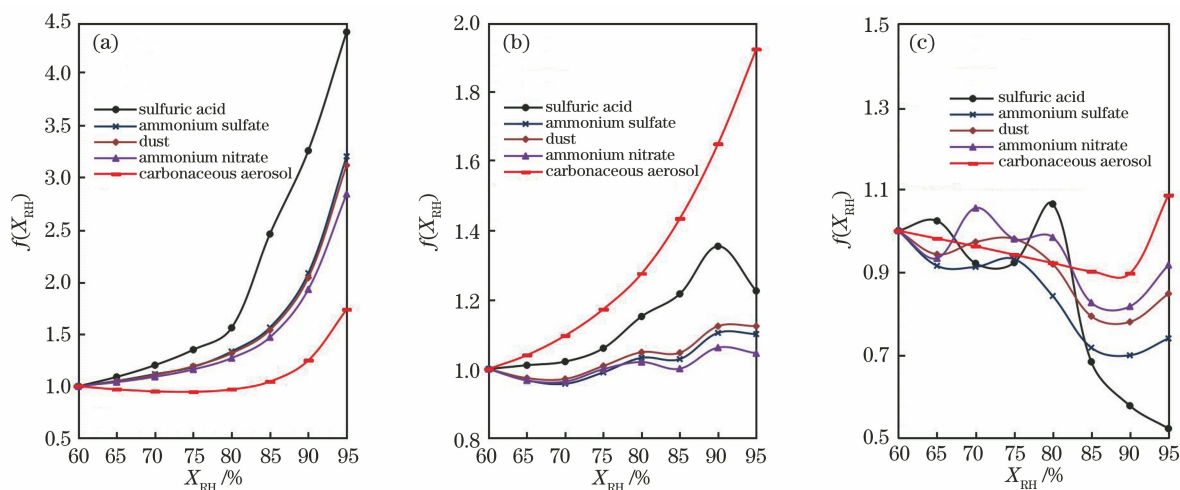


图 4 五种典型雾霾粒子的 $f(X_{RH})$ 与 X_{RH} 之间的关系图。(a) $D=0.2 \mu\text{m}$; (b) $D=0.5 \mu\text{m}$; (c) $D=1.0 \mu\text{m}$

Fig. 4 Relationship between $f(X_{RH})$ and X_{RH} of five typical haze particles.

(a) $D=0.2 \mu\text{m}$; (b) $D=0.5 \mu\text{m}$; (c) $D=1.0 \mu\text{m}$

为了解释雾霾粒子散射吸湿增长因子出现负增长的现象, 研究了当环境 X_{RH} 增加时, 粒径与复折射率分别对粒径为 $1.0 \mu\text{m}$ 硫酸粒子的散射系数的

影响, 如图 5 所示, 随着环境 X_{RH} 的不断增长, 硫酸粒子的粒径变大, 复折射率减小。计算结果显示, 随着粒径的不断增长, 硫酸粒子的散射系数呈递减趋

势,而随着复折射率的减小,硫酸粒子的散射系数持续增大。所以硫酸粒子 $f(X_{RH})$ 的增长是粒径增长和复折射率减小共同作用的结果。当粒子粒径较小时,如干粒子粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 时,复折射率减小引起的散射系数增长幅度大于粒径增大引起的散射系数减小幅度,所以 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加而呈现正增长;而当粒子粒径较大时,如干粒子粒径为 $1.0 \mu\text{m}$ 时,粒径不断增大引起的散射系数减小幅度大于复折射率减小引起的散射系数增长幅度,所以 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加呈现负增长。

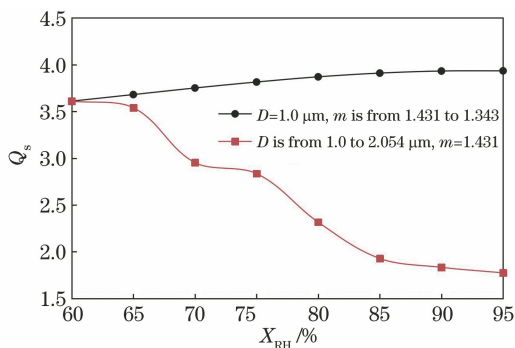


图5 相对湿度在60%~95%范围内,粒径和折射率分别对 $1.0 \mu\text{m}$ 硫酸粒子散射系数的影响

Fig. 5 Influence of particle size and refractive index on the scattering coefficient of $1.0 \mu\text{m}$ sulfuric acid particles in the range of 60%~95% relative humidity

从整体而言,硫酸、硫酸铵以及硝酸铵这类二次水溶性气溶胶粒子以及沙尘粒子的 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加出现的变化更为突出,而碳质气溶胶粒子的 $f(X_{RH})$ 变化相对平缓,同时发现颗粒物的成分对 $f(X_{RH})$ 的影响在小粒径时影响较大,而在大粒径时成分的影响并不明显。这与文献[17]中亲水性气溶胶和疏水性气溶胶的散射吸湿增长特性较为吻合。综上所述,雾霾粒子的尺寸和成分都会影响其散射吸湿增长特性,其中粒子尺寸的影响较为突出。

3.2 雾霾粒子团簇的散射吸湿增长

雾霾粒子在空气中常常会发生团聚,形成不同形状和大小粒子团簇。粒子团簇中,粒子间距相对较小,粒子间的非独立散射作用强烈。随着相对湿度的变化,粒子的粒径和折射率发生变化,粒子间的多次散射和遮挡效应也发生相应的变化,故而使粒子团簇的散射特性发生变化,导致散射吸湿增长特性有所不同。

粒子团簇模型常常呈现出不同的形貌,例如

球形、方形以及分形结构等。本研究采用 Packmol 源代码生成的单体和整体的外形均为球体的粒子团簇模型^[27]。在团簇中,假设各粒子的边界不交叉且不超过外接球的边界,研究非独立散射作用以及相对湿度对其光散射作用机理。粒子团簇模型通过将粒子按特定的数目和粒径分布随机均匀地分布在一个虚构的球体内生成。粒子团簇的体积分数为

$$F_v = \frac{\sum_{i=1}^{N_s} D_i^3}{8R^3}, \quad (22)$$

其中, R 为外接球体的半径, N_s 为粒子数目, D_i 为其中每个粒子的直径,符合对数正态分布函数。

此次计算中取 $N_s=100$, $R=6 \mu\text{m}$, 团簇内粒子的尺寸分布满足对数正态分布函数,分别建立了5种典型雾霾粒子粒径范围在 $0 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、 $0 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 以及 $0 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 内的粒子团簇模型,并计算其在 $\lambda=532 \text{ nm}$, 不同 X_{RH} 下的散射系数,得到 $f(X_{RH})$ 曲线。

从图6中可以看出,对于粒径范围为 $0 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的5种粒子团簇,硫酸、硫酸铵、沙尘以及硝酸铵粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 在 X_{RH} 为60%~85%之间呈线性增长,并从 X_{RH} 为85%时开始减小,总体上呈现不同程度的增长;而碳质气溶胶团簇则呈现整体线性缓慢减小的趋势。对于粒径范围在 $0 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 粒子团簇,5种粒子团簇在 X_{RH} 为60%~75%之间出现大幅度增长和减小,其中:硫酸和硫酸铵粒子团簇都是在 X_{RH} 为65%处最大,然后持续减小;沙尘粒子团簇则是在 X_{RH} 为65%时达到最小值然后增加,但整体 $f(X_{RH})$ 呈现负增长;硝酸铵粒子团簇则是出现波动并整体呈负增长趋势;碳质气溶胶粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 则是呈现整体缓慢线性增长趋势。对于粒径范围在 $0 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 粒子团簇,硫酸、硫酸铵、沙尘以及硝酸铵团簇呈线性缓慢持续负增长,而碳质气溶胶粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 整体呈现线性增长趋势。

综上所述,硫酸、硫酸铵、沙尘以及硝酸铵团簇的 $f(X_{RH})$ 变化趋势比较接近,小粒径范围内总体呈不同程度的增长,大粒径范围内总体呈相近程度的负增长;而碳质气溶胶团簇的 $f(X_{RH})$ 则相反,它小粒径范围内呈现负增长;随着粒径的增大, $f(X_{RH})$ 曲线出现波动并整体呈现正增长,这与文献[18]中同为疏水性气溶胶的煤烟凝聚粒子散射吸湿特性的趋势较为吻合。

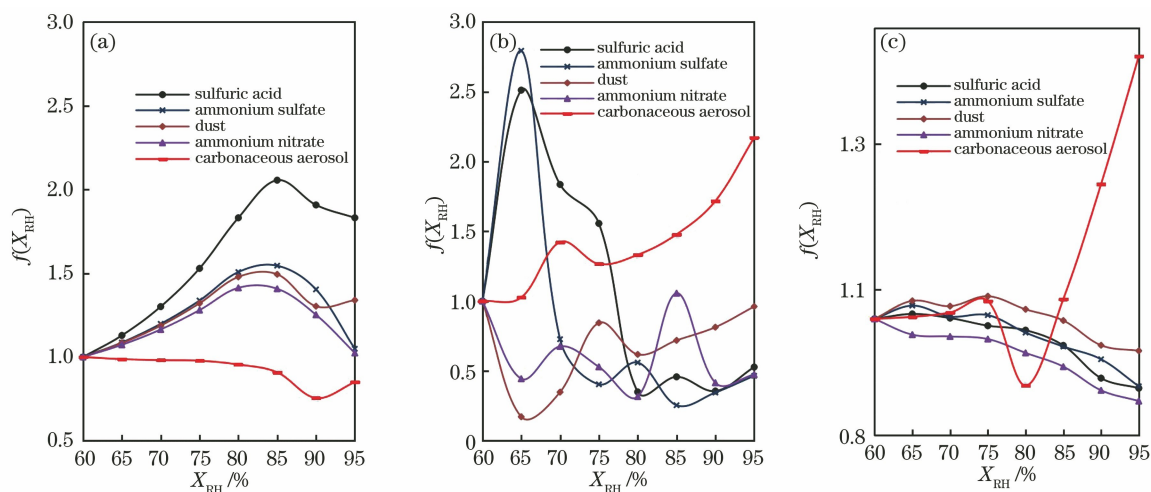


图 6 五种典型雾霾粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 与 X_{RH} 之间的关系图。(a) $D=0\sim 0.2\ \mu\text{m}$; (b) $D=0\sim 0.5\ \mu\text{m}$; (c) $D=0\sim 1.0\ \mu\text{m}$

Fig. 6 Relationship between $f(X_{RH})$ and X_{RH} of five typical haze clusters.

(a) $D=0\sim 0.2\ \mu\text{m}$; (b) $D=0\sim 0.5\ \mu\text{m}$; (c) $D=0\sim 1.0\ \mu\text{m}$

由于上述建立的不同粒径范围的团簇模型的体积分数不同,为了更好地了解团簇内粒子粒径范围对 $f(X_{RH})$ 的影响,特建立 $N_s = 100, F_v = 0.001$, 粒径范围分别 $0\sim 0.2\ \mu\text{m}, 0\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 以及 $0\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的硫酸

粒子团簇,其 $f(X_{RH})$ 曲线见图 7(a),从中可以明显看出,在相同体积分数下,小粒径硫酸粒子团簇 $f(X_{RH})$ 曲线剧烈波动,而随着粒径范围的增大, $f(X_{RH})$ 曲线逐渐平稳, X_{RH} 对团簇的散射特性的作用减小。

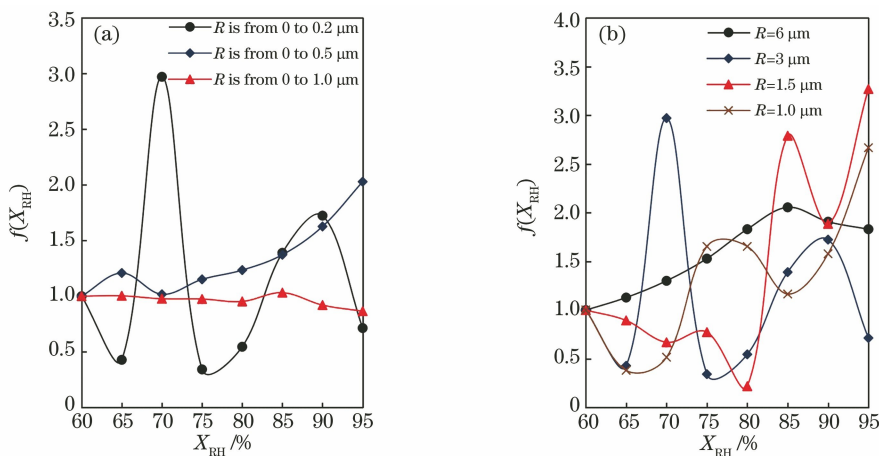


图 7 硫酸粒子团簇 $f(X_{RH})$ 与 X_{RH} 的关系图。(a) 体积分数相同时; (b) 体积分数不同时

Fig. 7 Relationship between $f(X_{RH})$ and X_{RH} for sulfuric acid clusters. (a) Under same volume fraction;

(b) under different volume fractions

同时也为了更好地了解体积分数对团簇 $f(X_{RH})$ 的影响,建立了 $N_s = 100, R = 6.0, 3.0, 1.5, 1.0\ \mu\text{m}$, 粒径范围为 $0\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 之间的硫酸粒子团簇,见图 7(b),可见不同体积分数的硫酸粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 曲线都呈现剧烈波动,这取决于团簇粒子粒径范围。随着体积分数的不断增长, $f(X_{RH})$ 曲线波动频率明显增大,振幅减小,波动更加剧烈,这主要是团簇粒子间的多次反射效应和遮挡效应使然^[28]。其中多次散射效应能增强粒子团簇之间的散射作用,遮挡效应可以抑制粒子团簇的散射作用,

两者是两种相互竞争的效应,两种效应的强弱关系决定粒子团簇散射因子是增强还是减弱。

雾霾粒子团簇的散射吸湿增长特性与单一雾霾粒子散射吸湿增长特性整体一致,其 $f(X_{RH})$ 曲线变化趋势相近,都是在小粒径范围内呈现稳定正增长。随粒径的增加, $f(X_{RH})$ 曲线随着 X_{RH} 的增加出现波动并整体呈现负增长。但由于雾霾粒子团簇中包含多粒径粒子,粒径大小对散射吸湿增长的作用较单一粒径雾霾粒子而言影响减小,所以从粒径大小进行横向比较,发现雾霾团簇 $f(X_{RH})$ 曲线的波动和负增长

整体向左移动,同时整体增长幅度变小。

4 结 论

针对雾霾天气中 5 种典型雾霾粒子的散射吸湿增长进行了研究。基于雾霾粒子粒径、折射率与 X_{RH} 之间的湿度增长模型,利用 Mie 散射理论和多球 T 矩阵计算方法分别计算了 5 种典型雾霾粒子及其团簇在不同 X_{RH} 下的散射系数。得出以下结论:

对于单一雾霾粒子,硫酸、硫酸铵以及硝酸铵这三种二次水溶性气溶胶粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加变化较为突出,而沙尘粒子和碳质气溶胶粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加变化相对平缓。同时,小粒径的颗粒物的 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加迅速增大,而大粒径的颗粒物的 $f(X_{RH})$ 随着 X_{RH} 的增加则呈现波动且减小的趋势,而且颗粒物的成分对 $f(X_{RH})$ 的影响在小粒径时影响较大,在大粒径时影响并不明显。

对于粒子团簇,硫酸、硫酸铵、沙尘以及硝酸铵团簇的 $f(X_{RH})$ 的变化趋势比较接近,小粒径范围内总体呈不同程度的正增长,大粒径范围内总体呈现相近程度的负增长;而碳质气溶胶团簇则相反。与单粒子相比,粒子团簇的 $f(X_{RH})$ 曲线整体增长幅度变小。同时粒子团簇的体积分数对团簇 $f(X_{RH})$ 也有明显影响,随着粒子团簇体积分数的增长, $f(X_{RH})$ 曲线的波动频率增大,振幅减小,但整体呈现的吸湿增长还是由团簇粒子的粒径范围与成分来决定,其中尺寸作用相对明显。

参 考 文 献

- [1] Chen J F, Wu X J, Tao R, et al. Effects of air pollution on individuals' direct and spillover behaviors [J]. *Advances in Psychological Science*, 2020, 28 (8): 1293-1306.
- [2] Liu Z Q, Wang L, Zhang A H, et al. Study on traffic accidents occurrence mechanism in haze weather on the highway [J]. *Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science)*, 2018, 32(1): 43-49.
刘志强, 王玲, 张爱红, 等. 基于贝叶斯模型的雾霾天高速公路交通事故发生机理研究[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2018, 32(1): 43-49.
- [3] Lu H B, Zhao Y F, Zhao Y J, et al. Image defogging based on combination of image bright and dark channels [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38 (11): 1115004.
- [4] Tan W, Cao S X, Qi W W, et al. A haze removal method for high-resolution remote sensing images [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0301005.
谭伟, 曹世翔, 齐文雯, 等. 一种高分辨率遥感图像去雾霾方法[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0301005.
- [5] Siélé S, Touré E N D, Arona D, et al. Evidence of long-term trend of visibility in the sahel and coevolution with meteorological conditions and vegetation cover during the recent period [J]. *Atmospheric and Climate Sciences*, 2019, 9(3): 346-368.
- [6] Liu J P, Yang Y Z, Chen M Y, et al. Image dehazing algorithm based on convolutional neural network and dynamic ambient light [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1110002.
刘杰平, 杨业长, 陈敏园, 等. 结合卷积神经网络与动态环境光的图像去雾算法[J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1110002.
- [7] Wang X L, Chancellor G, Evenstad J, et al. A novel optical instrument for estimating size segregated aerosol mass concentration in real time [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(9): 939-950.
- [8] Wu T, Li Z Q, Chen J, et al. Hygroscopicity of different types of aerosol particles: case studies using multi-instrument data in megacity Beijing, China [J]. *Remote Sensing*, 2020, 12(5): 785.
- [9] Tang I N. Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101 (D14): 19245-19250.
- [10] Zieger P, Fierzschmidhauser R, Gysel M, et al. Effects of relative humidity on aerosol light scattering in the Arctic [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(8): 3875-3890.
- [11] Shen L, Gu F, Zhang J H, et al. The effect of relative humidity on the extinction coefficient of aerosols [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(3): 251-256.
沈雷, 顾芳, 张加宏, 等. 相对湿度对大气气溶胶消光系数的影响 [J]. *光散射学报*, 2017, 29(3): 251-256.
- [12] Zhou C, Zhang H, Wang Z L. Impact of different mixing ways of black carbon and non-absorbing aerosols on the optical properties [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 0829001.
周晨, 张华, 王志立. 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 [J]. *光学学报*, 2013, 33(8): 0829001.

- [13] Zieger P, Fierz-Schmidhauser R, Poulain L, et al. Influence of water uptake on the aerosol particle light scattering coefficients of the Central European aerosol [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2014, 66(1): 22716.
- [14] Zhang L, Sun J, Shen X, et al. Observations of relative humidity effects on aerosol light scattering in the Yangtze River Delta of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(14): 8439-8454.
- [15] Titos G, Cazorla A, Zieger P, et al. Effect of hygroscopic growth on the aerosol light-scattering coefficient: a review of measurements, techniques and error sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 141: 494-507.
- [16] Zhang X H, Dai C M, Zhang X, et al. Effect of relative humidity and particle shape on the scattering properties of sea salt aerosols [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(8): 253-260.
张学海, 戴聪明, 张鑫, 等. 相对湿度和粒子形态对海盐气溶胶粒子散射特性的影响 [J]. *红外与激光工程*, 2019, 48(8): 253-260.
- [17] Zhao J J, Gu F, Zhang J H, et al. Hygroscopic growth model and scattering characteristics of single-particle aerosols [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0501001.
赵佳佳, 顾芳, 张加宏, 等. 单颗粒气溶胶的吸湿增长模型及散射特性研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 0501001.
- [18] Zhao T F, Duan Y Z, Li X S, et al. Study on the effect of soot aerosol aggregates on ultraviolet light scattering channel [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(15): 1529001.
赵太飞, 段钰桢, 李星善, 等. 煤烟凝聚粒子对紫外光散射信道的影响研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(15): 1529001.
- [19] Massie S T, Hervig M. HITRAN 2012 refractive indices [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 373-380.
- [20] Wang X. Analysis of polarization characteristics of light scattering by T-matrix method for typical smog particle model [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019: 54-55.
王希. 典型雾霾粒子模型的 T 矩阵法光散射偏振特性分析 [D]. 西安: 西安理工大学, 2019: 54-55.
- [21] Tan H P, Xia X L, Liu L H, et al. Numerical calculation of infrared radiation characteristics and transmission-computational thermal radiation [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2006: 105-138.
- [22] Geng M. Research on the characteristics of aerosol size distribution and complex refractive index in typical areas of china [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017: 52-54.
耿蒙. 典型地区大气气溶胶谱分布和折射率特征研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 52-54.
- [23] Sun J Q. Relationship between visibility and relative humidity [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 1985, 43(2): 230-234.
孙景群. 能见度与相对湿度的关系 [J]. *气象学报*, 1985, 43(2): 230-234.
- [24] Hänel G. The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air [J]. *Advances in Geophysics*, 1976, 19: 73-188.
- [25] Aden A L, Kerker M. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres [J]. *Journal of Applied Physics*, 1951, 22(10): 1242-1246.
- [26] Mackowski D W, Mishchenko M I. A multiple sphere T-matrix Fortran code for use on parallel computer clusters [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2011, 112(13): 2182-2192.
- [27] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [28] Liu F S, Wong C, Snelling D R, et al. Investigation of absorption and scattering properties of soot aggregates of different fractal dimension at 532 nm using RDG and GMM [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2013, 47(12): 1393-1405.