

灰霾期间硫酸盐包裹沙尘气溶胶粒子的光学特性研究

张学海^{1,2}, 魏合理², 段金龙¹, 李卫东¹, 邹曙光¹, 戴聪明^{2,3*}

(1. 河南工业大学 信息科学与工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所 中国科学院大气光学重点实验室,
安徽 合肥 230031;

3. 先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037)

摘要: 灰霾期间硫酸盐与沙尘矿物颗粒表面经过系列化学反应形成复杂的混合状态, 为气溶胶光学性质模拟带来很大困难。因此, 厘清硫酸盐壳对沙尘矿物颗粒光学特性的影响机制具有重要意义。文中根据灰霾期间硫酸盐与沙尘矿物颗粒反应过程中的混合结构变化, 建立了沙尘-硫酸盐颗粒的核壳椭球结构模型。采用 T 矩阵方法, 研究了四波段条件 (0.44、0.675、0.87、1.02 μm) 下, 混合比对单分散系沙尘-硫酸盐粒子光学特性的影响。结果表明: 混合比对沙尘-硫酸盐粒子光学特性的影响主要在 Mie 散射区, 在瑞利散射区, 混合比对粒子光学特性影响不大。同时研究结果还表明, 当混合比小于 0.3 时, 硫酸盐壳在粒子散射特性中占主导地位; 当混合比大于 0.7 时, 粒子散射特性主要受沙尘核的影响; 在此区间内, 粒子散射特性由硫酸盐与沙尘共同影响, 并会出现强于 (或弱于) 任何一种纯颗粒物的现象。该研究对理解灰霾老化期间单颗粒气溶胶混合结构及其光学特性具有重要意义。

关键词: 灰霾; 沙尘; 硫酸盐; 非球形粒子; 混合比; 光学特性

中图分类号: P40; O43 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20210052

Study on the optical properties of sulfate coated dust aerosol particles during haze episodes

Zhang Xuehai^{1,2}, Wei Heli², Duan Jinlong¹, Li Weidong¹, Zou Shuguang¹, Dai Congming^{2,3*}

(1. School of Information Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China)

Abstract: The complex mixing state of sulfate and mineral dust particles is formed through a series of chemical reactions, which bring great difficulties to understand the optical properties of atmosphere aerosols during haze episodes. Therefore, it is of great significance to clarify the influence mechanism of sulfate core on the optical properties of mineral dust particles. In this paper, a "core-shell" ellipsoidal structure model of dust and sulfate (D-S) aerosols was established based on the actual haze conditions according to mixing structure change in the action

收稿日期: 2021-01-24; 修订日期: 2021-03-03

基金项目: 国防基础科研项目 (JCKY2016204C602); 装备预先研究项目 (41416020204); 国家自然科学基金青年科学基金 (41701237); 河南省科技攻关项目 (212102310020); 省属高校基本科研业务费专项资金项目青年支持计划 (2017QNJH02); 河南工业大学高层次人才科研启动基金 (2017BS026)

作者简介: 张学海, 男, 讲师, 博士, 主要从事大气气溶胶光学特性方面的研究。

通讯作者: 戴聪明, 男, 副研究员, 博士, 主要从事大气辐射传输方面的研究。

process between sulfate and mineral dust particles. The influence of mixing ratio on the optical properties of monodisperse dust-sulfate particles at four selected wavelength (0.44, 0.675, 0.87 and 1.02 μm) was studied by using the *T*-matrix method. The results show that the influence of mixing ratio on the optical properties of D-S particles is mainly in the Mie scattering region, while the effect of mixing ratio is not obvious in the Rayleigh scattering region. When the mixing ratio is less than 0.3, the sulfate shell plays a dominant role in the particle scattering characteristics, while the mixing ratio is greater than 0.7, the particle scattering characteristics are mainly affected by the dust core. In the range of 0.3-0.7, the scattering characteristics are influenced by D-S, and maybe stronger or weaker than any kind of pure particles. The research is of great significance to understand the mixing structure and optical properties of individual aerosol particles during haze aging process.

Key words: haze; dust; sulfate; non-spherical particle; mixing ratio; optical properties

0 引言

近年来,我国频繁发生的灰霾污染事件和常态性的高细颗粒物浓度,已引起广泛关注^[1]。以可吸入颗粒物、NO₂、SO₂ 等为代表的大气污染物排放增加,空气质量状况受到严峻考验。灰霾期间,SO₂ 在矿物颗粒表面发生吸附、迁移、转化等物理化学反应,在矿物颗粒表面形成可见的壳。李卫军等^[2]观测研究表明,灰霾期间,90% 以上的沙尘粒子表面有可见的壳,而在非灰霾期间,仅有不超过 10% 的沙尘粒子表面呈现可见的壳。同时在产生-老化过程中,硫酸盐与沙尘矿物进行反应,两者之间的混合比会发生变化,最后形成均匀混合粒子。这种反应过程将会进一步改变颗粒物的光学特性,进而对全球辐射产生重要影响。孙佳星等^[3] 研究结果表明,颗粒物混合结构和颗粒物粒径大小及来源有关,并随老化过程发生改变。Sullivan 等^[4] 研究结果显示,沙尘老化过程中矿物颗粒会与硫酸等气体发生非均相化学反应或与硫酸盐等凝结混合,从而形成内混合结构。因此对硫酸盐与沙尘矿物颗粒的混合结构进行研究对于深入理解其光学特性和颗粒物在老化过程中物理化学特性的变化具有重要意义。

沙尘和硫酸盐作为大气气溶胶的重要组分,关于其光学特性的研究已较为成熟。如 Bi 等^[5] 建立了沙尘气溶胶的超椭球模型, Jin 等^[6] 建立了沙尘气溶胶的分型多面体模型,分析了粒子形态对其光学特性的影响。旋转椭球体作为最简单和典型的非球形粒子形态,被广泛应用于沙尘气溶胶光学特性模拟及非球形特性反演中^[7]。徐强等^[8] 分析了粒子形态对硫酸铵光学特性的影响,表明粒子形态对其光学参数的影响

与粒子尺度参数有关。灰霾期间,硫酸盐等酸性溶液常常包裹在沙尘气溶胶外部形成核壳结构,使沙尘等非吸湿性粒子转换为吸湿性粒子,并改变粒子形态^[2],从而改变其光学特性,给灰霾光学特性模拟带来很大不确定性。Bauer 等^[9] 建立了沙尘-硫酸盐核壳球形模型用于模拟硫酸盐光学和辐射特性,结果表明硫酸盐的壳会显著改变沙尘粒子的光学和辐射特性。Pan 等^[10] 采用偏振光学粒子计数器研究了整个污染事件过程中矿物沙尘颗粒与硫酸盐、硝酸盐混合时的退偏比特性,结果表明混合比对粒子偏振特性影响较大,建立可靠的矿物沙尘内混合模型进行全污染事件过程的深入研究非常必要。

虽然关于沙尘、硫酸盐的研究已取得很大进展,但是关于灰霾场景下,硫酸盐与沙尘反应过程中粒子形态、混合比等微物理特性变化对其光学性质的影响仍缺乏系统研究。灰霾期间,沙尘颗粒主要来源于建筑扬尘、道路扬尘、二次污染物等,颗粒粒径较小, Bi 等^[11] 基于 AERONET 等地面观测分析了人为沙尘和自然沙尘的光谱特性,表明人为沙尘具有更强的吸收特性。同时以往研究混合结构气溶胶粒子光学特性时大多采用核壳球形模型来进行计算,很少考虑到气溶胶粒子的非球形特性对其光学特性的影响。但实际大气中的颗粒大多是非球形粒子,因此定量分析灰霾期间,沙尘与硫酸盐反应过程中混合态和非球形特征对其光学特性的影响非常必要。

文中基于灰霾期间,硫酸盐与沙尘表面发生非均相反应的过程构建了沙尘-硫酸盐核壳椭球粒子模型,采用 *T* 矩阵方法,分析了纯的硫酸盐、沙尘以及硫酸盐-沙尘核壳结构在四个波长处的光学特性。由于灰霾期间以细粒子为主,粒子半径一般小 0.25 μm ^[12-14],

在可见光到近红外波段,其散射特性处在瑞利散射和 Mie 散射之间。因此文中选取两种粒子半径 (0.1 μm 和 0.5 μm) 进行了近瑞利散射和 Mie 散射条件下光学特性与混合比的敏感性分析,研究结果对于理解灰霾期间复杂的混合态、形态特征及其光学特性具有重要意义。

1 研究方法

1.1 气溶胶粒子模型

灰霾期间细颗粒物以人为沙尘为主,沙尘颗粒粒径较小,且不断受到人为活动的影响。图 1 给出了灰

霾期间硫酸盐和沙尘混合的透射电镜 (TEM) 图像^[15],图 1(a) 中黑色箭头表示矿物沙尘颗粒,可以看出灰霾期间,大量可见涂层出现在矿物沙尘颗粒表面,从图 1(b)、1(c) 可以看出硫酸盐、硝酸盐的壳包裹在矿物沙尘颗粒表面,并呈现极为复杂的非球形形态和混合状态。Kojima 等^[16] 的观测研究也表明矿物沙尘颗粒会通过吸附酸性气体获得硫酸盐壳涂层。该过程会改变大气中硫酸盐和沙尘颗粒的分布特征及沙尘颗粒的表面特性,从而进一步改变它们的光散射特性^[17]。

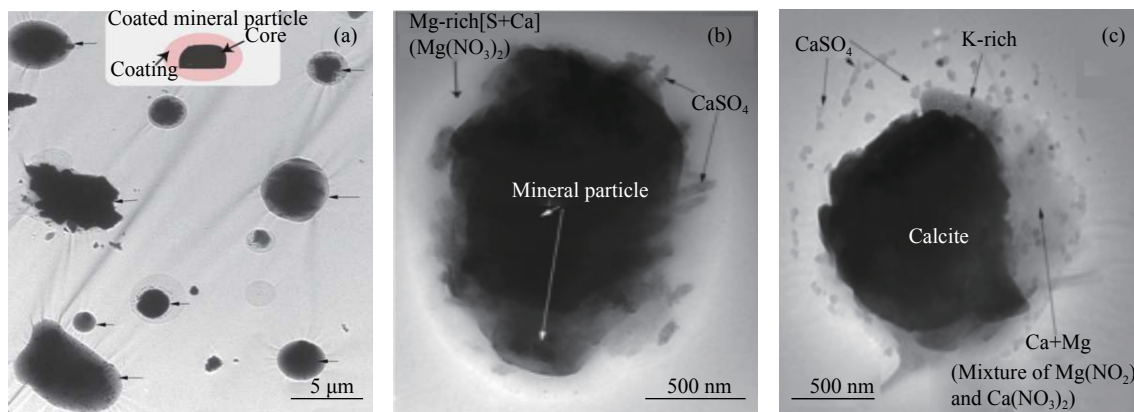


图 1 带有涂层的矿物颗粒的 TEM 图像^[15]

Fig.1 TEM images of the coated mineral dust particles^[15]

文中以沙尘为核 (图 2 中的灰色部分),以硫酸盐为壳 (图 2 中的白色部分),建立了沙尘-硫酸盐 (D-S) 的“核-壳”模型。图 2 给出了 D-S 的内混合模型示意图。当混合比为 0 时,为纯硫酸盐颗粒,当混合比为 1 时,为纯沙尘颗粒。其中混合比 q 和取向比 α 定义为:

$$q = \frac{R_{in}}{R_{out}} = \frac{c}{b} \quad (1)$$

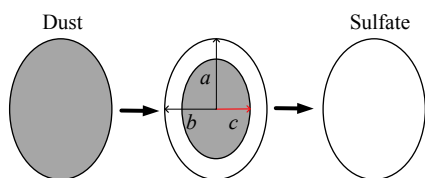


图 2 沙尘和硫酸盐气溶胶两种粒子内混合的“核-壳”模型

Fig.2 Core-shell model for mineral dust and sulfate aerosol

$$\alpha = \frac{a}{b} \quad (2)$$

以往研究中大多采用分层球形粒子研究内混合粒子模型,但实际大气颗粒有许多粒子都是近似椭球、圆柱形等非球形粒子^[18],因此采取非球形模型可以提高粒子光学特性模拟精度和测量精度。Mishchenko 等^[19] 研究表明,沙尘粒子的光学特性可以通过取向比为 1.7 的椭球模型来很好地反映,这也是目前气溶胶遥感等领域应用较广的非球形模型。因此文中选取取向比为 1.7 建立 D-S 非球形模型进行研究,以得到最为接近自然状态下的研究结果。Bauer 等^[20] 采用 GCM 模式对全球硫酸盐包覆沙尘颗粒进行了模拟,结果表明,外壳占比可达到 0~20% 以上,因此在研究光学参数随粒子等效半径和波长变化关系时,采取混合比为 0.9 来表征实际灰霾大气场景下粒子混合状态并对此进行研究。沙尘和硫酸盐的复折射率实部和虚部如表 1 所示。

表 1 沙尘和硫酸盐气溶胶在四个给定波长下的复折射指数^[9]

Tab.1 Complex refractive indices of dust and sulfate aerosol at the four selected wavelengths^[9]

Wavelength/ μm	Dust		Sulfate	
	Real	Imaginary	Real	Imaginary
0.44	1.593	0.0046	1.415	4.1957E-8
0.670	1.553	0.00084	1.404	5.56319E-8
0.870	1.536	0.00144	1.40	1.21828E-6
1.020	1.529	0.00213	1.396	8.9583E-6

1.2 T 矩阵理论

T 矩阵方法以 Maxwell 方程为出发点,把粒子入射场、散射场进行矢量球面波函数展开^[21-22],即

$$E_{inc}(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} RgM_{mn}(kr) + b_{mn} RgN_{mn}(kr)]$$

$$E_{sca}(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} M_{mn}(kr) + q_{mn} N_{mn}(kr)]$$
(3)

式中: E_{inc} , E_{sca} 分别为入射场和散射场; (a_{mn}, b_{mn}) 为入射场展开系数; (p_{mn}, q_{mn}) 为散射场展开系数:

$$p_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} [T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'}]$$

$$q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} [T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'}]$$
(4)

写成矩阵形式为:

$$\begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$
(5)

进一步简化表示为:

$$T = -B \times A^{-1}$$
(6)

对于内层折射率为 m_1 , 外层折射率为 m_2 的双层粒子, T 矩阵可以表示为:

$$T = -B \times A^{-1} = -[B_2 + BB_2 \times (-B_1 \times A_1^{-1})] \times [A_2 + AA_2 \times (-B_1 \times A_1^{-1})]^{-1}$$
(7)

式中: $-B_1 \times A_1^{-1} = T_1$ 为核的 T 矩阵。计算时内层粒子的相对折射率为 m_1/m_2 , 外层的相对折射率取 1, 即相当于内核存在折射率为 m_2 的介质中。 A_2 、 B_2 计算时假设粒子折射率为 m_2 , 外层的相对折射率取 1。 AA_2 、 BB_2 计算与 A_2 、 B_2 类似, 但是计算时需要用 Hankel 函数替代第一类 Bessel 函数。

T 矩阵的计算只依赖于粒子的物理特性和几何

特性, 包括折射率、尺度参数、形状, 而与入射场无关。因此, 对于每个确定的散射体, 只需要计算一次 T 矩阵值, 就可以得到所有散射参量。这种方法计算速度比多次取向平均的方法提高几十倍。消光效率因子 Q_{ext} 、 散射效率因子 Q_{sca} 、 吸收效率因子 Q_{abs} 为:

$$Q_{ext} = C_{ext} / \pi R_{eff}^2$$

$$Q_{sca} = C_{sca} / \pi R_{eff}^2$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$$
(8)

其中

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} Re \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [T_{mnmn'}^{11} + T_{mnmn'}^{22}]$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i,j=1}^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\min(n,n')} (2 - \delta_{m0}) |T_{mnmn'}^{ij}|^2$$
(9)

对于旋转对称的空间随机取向粒子, 归一化散射相矩阵一般表示为:

$$\begin{bmatrix} P_{11}(\theta) & P_{12}(\theta) & 0 & 0 \\ P_{21}(\theta) & P_{22}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{33}(\theta) & P_{34}(\theta) \\ 0 & 0 & -P_{34}(\theta) & P_{44}(\theta) \end{bmatrix}$$
(10)

式中: θ 为散射角, 且 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$; P_{11} 满足如下归一化条件:

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi P_{11}(\theta) \sin \theta d\theta = 1$$
(11)

式中: $P_{11}(\theta)$ 为归一化散射相函数。

文中的研究中采用 Arturo Quirantes^[21] 发布的 T 矩阵方法计算随机取向沙尘-硫酸盐颗粒的散射特性, 该软件通过与 Aden-Kerker、Mie 理论等方法进行了详细对比, 验证了该方法的有效性。更多细节请参考文献 [21]。

2 研究内容

2.1 混合比对 D-S 模型散射参量的影响

图 3 给出了四波段条件下,纯硫酸盐、纯沙尘以及混合比为 0.9 时 D-S 模型的散射参量随等效半径的变化。由于硫酸盐折射率虚部很小、近似为 0,其吸收效率因子也为 0,因此在图 3(b) 中未给出纯硫酸盐的吸收效率因子。从图 3(a) 中可以看出整体上,硫酸盐粒子的 Q_e 随粒子半径的变化要滞后于随沙尘粒子的变化,对于 0.44 μm 波段,当粒子半径小于 0.25 μm 时, Q_e 随粒子半径增加迅速升高,当粒子半径大于

0.25 μm 时,随粒子半径增加而减小,并且出现震荡现象。随着波长的增大, Q_e 峰值向大粒子方向移动,这与 Q_e 的变化实际上与粒子尺度参数 $2\pi r/\lambda$ 变化有关。图 3(b) 可以看出,吸收效率因子 Q_a 随粒子等效半径增加而增加,这主要是由于硫酸盐吸收很小,混合粒子的吸收小于沙尘粒子,随着等效半径增加,沙尘粒径增加,粒子吸收增强。从图 3 中可以看出,由于硫酸盐壳的存在,导致硫酸盐的 Q_e 、 Q_a 有所降低,由此可以看出,灰霾期间,硫酸盐与沙尘的混合会在一定程度上降低沙尘气溶胶的消光和吸收特性。

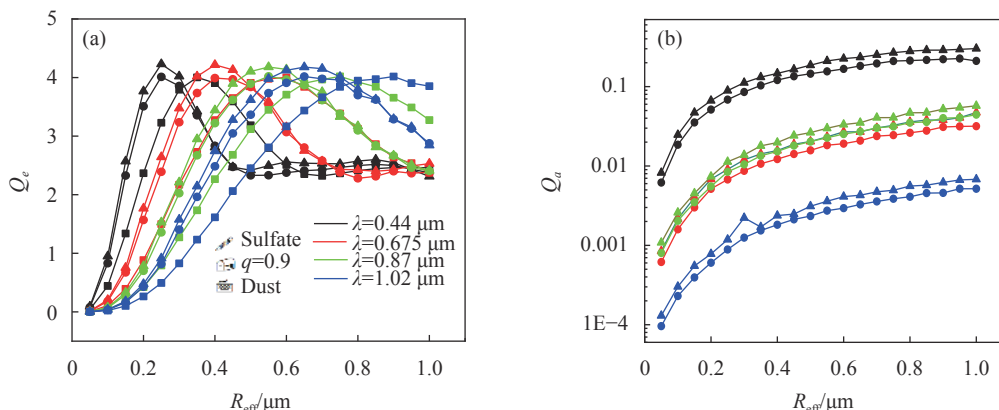


图 3 单个沙尘-硫酸盐粒子单次散射参量随等效半径的变化

Fig.3 Single scattering parameters of single dust-sulfate particles vs effective radius

为了详细了解混合过程对沙尘气溶胶散射效率的影响,笔者分析了四波段条件下,粒子散射参量随混合比的变化情况。由于实际灰霾大气中,人为沙尘等效半径在 0.25 μm 左右^[12, 23],可能会同时表现为瑞利散射和 Mie 散射。因此图 4 给出了两种粒子等效半径 ($R_{\text{eff}}=0.1$ 、0.5 μm) 下 D-S 模型散射参量随混合比的变化情况。

从图 4 可以看出,整体上,当混合比小于 0.3 时,硫酸盐在总散射中占主导地位, Q_e 和 Q_a 基本不随混合比变化而变化;随着混合比的增加,沙尘占总体积的百分比增加,从而开始影响整体颗粒物的散射特性。

从图 4(a) 可以看出,当粒子半径较小 ($R_{\text{eff}}=0.1 \mu\text{m}$) 时, Q_e 随混合比的增加而增加,表明随着沙尘内核在粒子总体积中的占比增大,粒子散射特性增强,纯沙尘颗粒 ($q=1$) 要比纯硫酸盐 ($q=0$) 颗粒的 Q_e 高出 2 倍

左右。随着粒子半径的增大,如图 4(b) 所示, Q_e 随混合比的增加呈现复杂变化趋势,仅在较长波段保持着良好的规律性变化趋势,但整体上仍与粒子混合比密切相关,这也反映出硫酸盐壳对整体颗粒物的散射特性的影响较大,在沙尘光学特性模拟过程中需要考虑硫酸盐壳造成的影响。实际灰霾场景下,沙尘粒子半径一般在 0.25 μm 左右,因此在模拟沙尘光学特性时,可以利用粒子在较长波长下随混合比的规律性变化模拟实际灰霾光学特性。

从图 4(c) 和图 4(d) 可以看出,当混合比 q 较小时,由于硫酸盐外壳的主导地位,吸收效率因子接近为 0,随着 q 的增加, Q_a 总体上呈上升趋势,这是由于随着 q 的增加,沙尘在总体积百分比中占比更大,而沙尘具有较强的吸收性。这也印证了硫酸盐外壳对整体颗粒物的光学特性的影响。

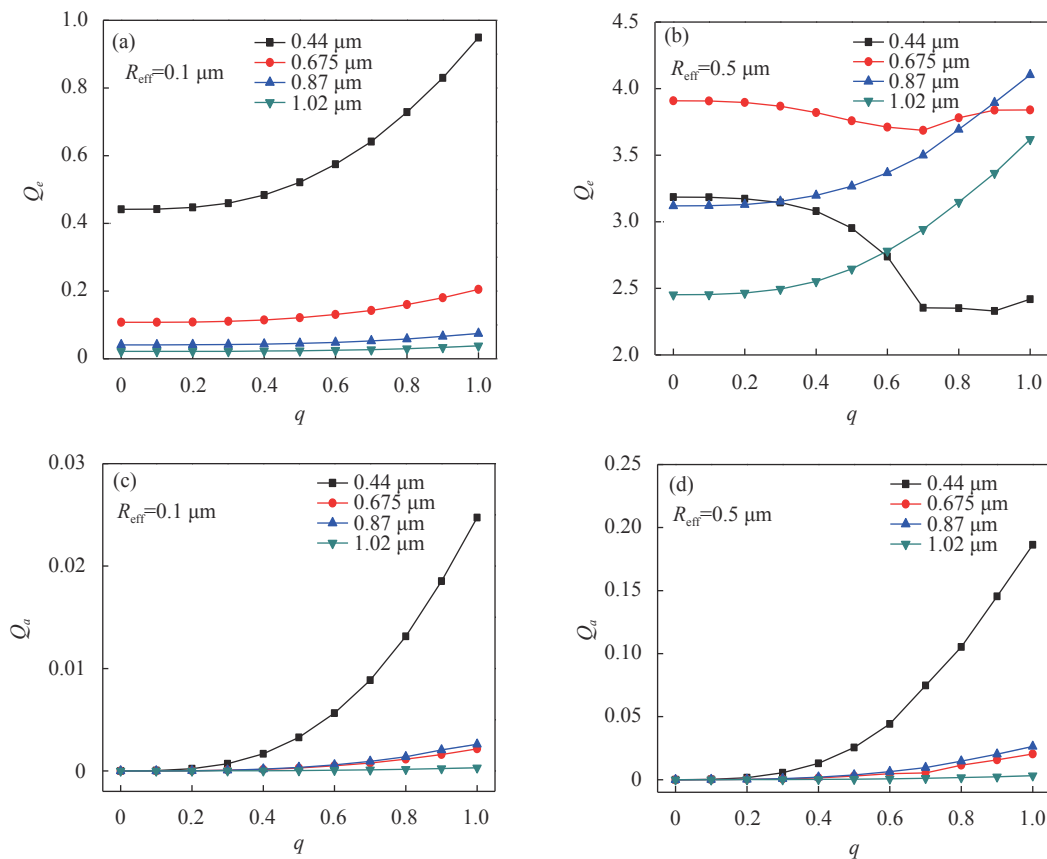


图 4 两种沙尘-硫酸盐粒子半径下单次散射参量随混合比的变化

Fig.4 Single scattering parameters of two dust-sulfate particles vs mixing ratio

2.2 混合比对 D-S 模型散射相函数的影响

图 5 为四波段条件下, 两种粒子半径 ($R_{\text{eff}}=0.1$ 、 $0.5 \mu\text{m}$) 的纯硫酸盐、纯沙尘以及混合比为 0.9 时 D-S 模型的散射相函数随散射角的变化。从图 5(a) 可以看出, 当 $R_{\text{eff}}=0.1 \mu\text{m}$, $\lambda = 0.44 \mu\text{m}$ 时, 硝酸盐、沙尘及 D-S 模型的散射相函数差别较大, 随着波长的增

加, 粒子尺度参数减小, 不同类型粒子的散射相函数趋近于瑞利散射, 粒子组分对散射相函数的影响逐渐减弱, 在 $1.02 \mu\text{m}$ 波段, 散射相函数基本不受粒子组分的影响。

从图 5(b) 可以看出, 对于较大粒子半径, 散射相函数震荡剧烈, 散射相函数随散射角的变化与粒子混

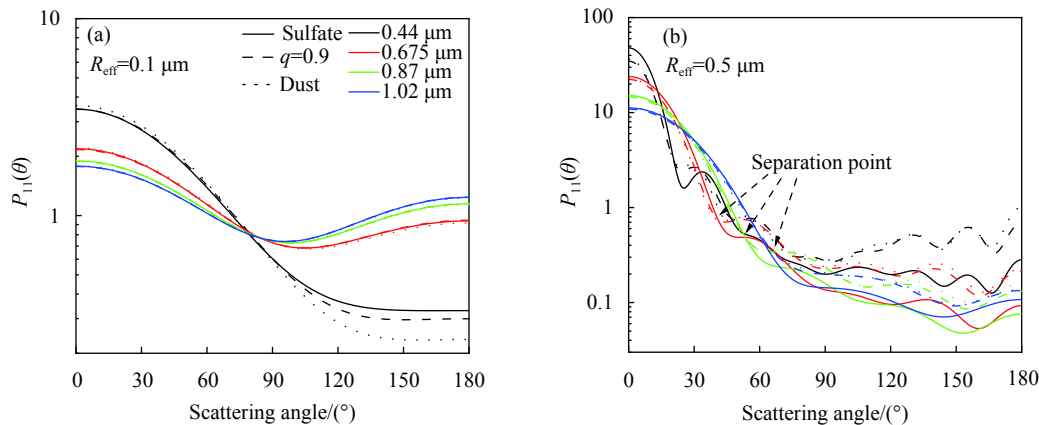


图 5 四波段条件下, D-S 模型散射相函数随散射角的变化。(a) $R_{\text{eff}}=0.1 \mu\text{m}$; (b) $R_{\text{eff}}=0.5 \mu\text{m}$

Fig.5 Scattering phase function of D-S model changing with scattering angle at the four selected wavelengths. (a) $R_{\text{eff}}=0.1 \mu\text{m}$; (b) $R_{\text{eff}}=0.5 \mu\text{m}$

合比密切相关。当 $\lambda = 0.44 \mu\text{m}$ 时,硝酸盐、沙尘及 D-S 模型的散射相函数在整个散射角范围内差别较大。随着波长的增加,不同类型粒子的前向散射相函数差别减小,当波长为 $0.675 \mu\text{m}$ 时,不同组分粒子散射相函数在小于 40° 时基本相同;且随着波长增加,该散射角位置向大角方向移动,当波长为 $1.02 \mu\text{m}$ 时,该散射角范围在 60° 左右。这表明在前向散射方向,散射相函数与粒子组分关系不大,且该范围与粒子尺度密切相关。

由于在大气气溶胶探测过程中,颗粒物的前向和后向散射具有特殊意义及广泛应用^[24-25],文中单独分

析了正前向和后向散射相函数与波长和混合比的变化关系。

图 6 分析了四波段条件下,两种粒子半径 D-S 模型正后向散射相函数随混合比的变化情况。可以看出,在后向散射方向,粒子散射相函数与粒子组分密切相关,整体上看,当混合比小于 0.3 时,后向散射相函数基本可以忽略;随着混合比的增加,当取向比位于 0.3~0.7 之间时,硫酸盐与沙尘共同影响粒子散射相函数;当混合比大于 0.7 时,沙尘核在整体散射特性中占比增加,并开始主导粒子散射特性。

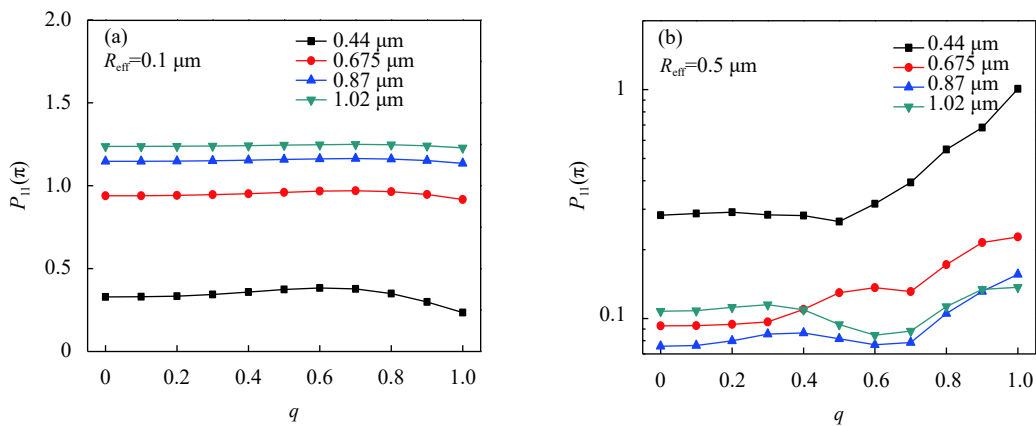


图 6 四波段条件下, D-S 模型后向散射相函数随混合比的变化。(a) $R_{\text{eff}}=0.1 \mu\text{m}$; (b) $R_{\text{eff}}=0.5 \mu\text{m}$

Fig.6 Backscattering phase function of D-S model changing with mixing ratio at the four selected wavelengths. (a) $R_{\text{eff}}=0.1 \mu\text{m}$; (b) $R_{\text{eff}}=0.5 \mu\text{m}$

从图 6(a) 可以看出,当粒子半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 时,四波段的 $P_{11}(\pi)$ 均呈现先增加后减小的趋势,表明硫酸盐和沙尘的混合可能会增强其后向散射,使其后向散射能力高于纯的硫酸盐和沙尘粒子,而非简单随混合比呈单调关系。整体上当粒子半径较小时,主要以瑞利散射为主,散射相函数基本不受粒子组分的影响。

从图 6(b) 可以看出,当粒子半径为 $0.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 0.44 \mu\text{m}$ 时,粒子后向散射整体随混合比的增加而增强,表明在较大粒子尺度条件下,沙尘核对其后向散射影响更大,随着波长的增加,后向散射随混合比的变化趋于复杂,这主要与粒子尺度较大时,散射相函数震荡有关,对于混合比在 0.3~0.7 之间,会出现混合后粒子要比纯的沙尘和硫酸盐后向散射强度更小的情况,这可能是由于当混合比小于 0.3 时,粒子接近于硫酸盐粒子;随着混合比的增加,粒子的非均匀性增

大,当混合比大于 0.7 时,粒子又逐渐接近于均匀沙尘粒子,导致粒子散射相函数发生先增加后减小的变化趋势。激光雷达等设备在进行气溶胶探测及反演过程中,经常用到气溶胶粒子的后向散射参量,因此,如何考虑沙尘与硫酸盐混合过程中造成的复杂光学特性的变化,仍值得更进一步的研究。

图 7 分析了四波段条件下,两种粒子半径下正前向散射相函数随混合比的变化情况。可以看出整体上,混合比对粒子正前向散射相函数的影响与后向散射相函数基本一致,当混合比小于 0.3 时,对正前向散射相函数基本可以忽略;随着混合比的增加,当取向比位于 0.3~0.7 之间时,硫酸盐与沙尘共同影响粒子散射相函数;当混合比大于 0.7 时,沙尘核在整体散射特性中占比增加,并开始主导粒子散射特性。

从图 7(a) 可以看出,当粒子半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 时,四

波段的 $P_{11}(0)$ 均呈现先降低后增大的趋势,表明硫酸盐和沙尘的混合可能会减弱其前向散射,使其前向散射低于纯的硫酸盐和硝酸盐粒子的后向散射特性。整体上当粒子半径较小时,以近瑞利散射为主,前向散射相函数受混合比的影响较小。通过四波段

粒子对比可以看出,与后向散射相函数随波长的变化趋势不同,正前向散射相函数随波长的增加而减小,这是由于当粒子尺度较小时,随着波长增加,粒子趋近于瑞利散射,此时粒子正前向和正后向散射强度趋于相同。

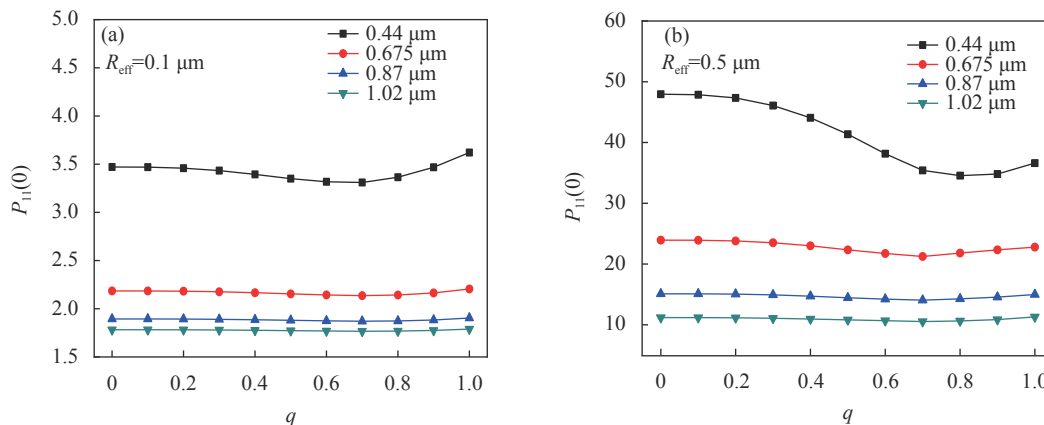


图 7 四波段条件下, D-S 模型前向散射相函数随混合比和取向比的变化。(a) $R_{eff}=0.1 \mu m$; (b) $R_{eff}=0.5 \mu m$

Fig.7 Forward scattering phase function of D-S model changing with mixing ratio and orientation ratio at the four selected wavelengths. (a) $R_{eff}=0.1 \mu m$; (b) $R_{eff}=0.5 \mu m$

从图 7(b) 可以看出,对于较大粒子半径 (0.5 μm),当波长为 0.44 μm 时, $P_{11}(0)$ 整体随混合比增加呈先减小后增加的趋势,随着波长的增加而减小,纯硫酸盐前向散射能力大于沙尘。前向散射随混合比的变化减弱。对于混合比在 0.3~0.7 之间,由于粒子非均一性增强,会出现混合后粒子要比纯的沙尘和硫酸盐前向散射强度更小的情况,并在混合比为 0.7 时达到极值,此后沙尘占据主导地位, $P_{11}(0)$ 趋近于沙尘粒子。

3 结论

针对灰霾期间以细粒子为主,可以同时受到米散射或瑞利散射的影响的实际场景,利用 T 矩阵方法系统研究了四波段条件下,混合比对单分散系沙尘-硫酸盐气溶胶粒子光学特性的影响。研究表明:硫酸盐壳对粒子散射特性的影响较大,当混合比小于 0.3 时,粒子散射特性基本与内核无关,在一定精度范围内,可以等效为单层颗粒进行计算。当混合比大于 0.7 时,内核逐渐占据主导地位。与沙尘核相比,硫酸盐外壳对粒子散射特性的影响更大,仅当沙尘核占比达到 0.7 以上时,沙尘在粒子散射特性中的影响才体

现出来。同时研究结果还表明,混合比对粒子前向和后向散射相函数的影响并非呈现单调性变化,当混合比在 0.3~0.7 之间时,由于粒子非均一性增加,甚至会出现强于(或弱于)任何一种纯颗粒物的现象。

实际灰霾大气中沙尘-硫酸盐颗粒是以不同混合状态、不同粒径尺度谱分布的形式大量存在的,甚至沙尘和硫酸盐的混合方式也并非一定是同心结构,因此其散射特性还会受到粒径谱分布、吸湿特性等气体方面的影响,有待进一步研究。但是文中关于单分散系沙尘-硫酸颗粒混合结构的研究有助于进一步理解气溶胶光散射特性模拟中核、壳的影响范围,对于理解灰霾期间气溶胶单颗粒的理化特征及光学性质具有重要意义。从这一角度看,文中关于灰霾期间单颗粒沙尘-硫酸盐气溶胶混合结构对其光学特性的研究具有重要研究意义。

参考文献:

[1] Wang M, Cao C, Li G, et al. Analysis of a severe prolonged regional haze episode in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 102: 112-121.
 [2] Li Weijun. Study on Individual Aerosol Particles in Fog, Brown

- Haze, and Dust Storm Episodes[M]. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese)
- [3] Sun Jiaying. Mixing structures of individual aerosol particles and their influences on particle hygroscopicity[D]. Ji'nan: Shandong University, 2018. (in Chinese)
- [4] Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7(5): 1213-1236.
- [5] Bi L, Lin W, Liu D, et al. Assessing the depolarization capabilities of nonspherical particles in a super-ellipsoidal shape space [J]. *Opt Express*, 2018, 26: 1726-1742.
- [6] Jin C, Liu C, Yin Y, et al. Modeling the scattering phase matrix of red clays [J]. *Opt Lett*, 2016, 41(21): 4879-4882.
- [7] Yang P, Feng Q, Hong G, et al. Modeling of the scattering and radiative properties of nonspherical dust-like aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2007, 38(10): 995-1014.
- [8] Xu Q, Wang D Q, Wang X, et al. Computation and analysis on scattering characteristics of single nonspherical particles of atmospheric haze by T matrix algorithm [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(11): 1117003. (in Chinese)
- [9] Bauer S E, Mishchenko M I, Lacis A A, et al. Do sulfate and nitrate coatings on mineral dust have important effects on radiative properties and climate modeling? [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007, 112(D6): D06307.
- [10] Pan X L, Uno I, Wang Z, et al. Real-time observational evidence of changing Asian dust morphology with the mixing of heavy anthropogenic pollution [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(335): 1-8.
- [11] Bi J R, Huang J P, Holben B, et al. Comparison of key absorption and optical properties between pure and transported anthropogenic dust over East and Central Asia [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 16: 15501-15516.
- [12] Che H, Xia X, Zhu J, et al. Aerosol optical properties under the condition of heavy haze over an urban site of Beijing, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(2): 1043-1053.
- [13] Iftikhar M, Alam K, Sorooshian A, et al. Contrasting aerosol optical and radiative properties between dust and urban haze episodes in megacities of Pakistan [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 173: 157-172.
- [14] Li W, Liu X, Zhang Y, et al. Characteristics and formation mechanism of regional haze episodes in the Pearl River Delta of China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63: 236-249.
- [15] Li W, Shao L. Observation of nitrate coatings on atmospheric mineral dust particles [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(6): 1863-1871.
- [16] Kojima T, Buseck P R, Iwasaka Y, et al. Sulfate-coated dust particles in the free troposphere over Japan [J]. *Atmos Res*, 2006, 82: 698-708.
- [17] Bauer S E, Koch D, Unger N, et al. Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics & Discussions*, 2007, 7(19): 5043-5059.
- [18] Feng S Q, Song W, Wang Y, et al. Scattering properties of core-shell structure of mist wrapped dust particles [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(12): 3218-23. (in Chinese)
- [19] Mishchenko M I, Travis LD, Kahn R A, et al. Modeling phase functions for dustlike tropospheric aerosols using a shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1997, 102(D14): 16831-16847.
- [20] Bauer S E. Radiative properties and climate forcing potential of ammonium-sulfate and nitrate coated mineral dust particles[C]//AGU Fall Meeting, 2005.
- [21] Quirantes A. A T-matrix method and computer code for randomly oriented, axially symmetric coated scatterers [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 92(3): 373-381.
- [22] Waterman P C. Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering [J]. *Phys Rev D*, 1971, 3(4): 825-839.
- [23] Yu X, Zhu B, Yan Y, et al. A comparative analysis of aerosol properties in dust and haze-fog days in a Chinese urban region [J]. *Atmos Res*, 2011, 99(2): 241-247.
- [24] Villa S, Sanvito T, Paroli B, et al. Measuring shape and size of micrometric particles from the analysis of the forward scattered field [J]. *J Appl Phys*, 2016, 119(22): 224901.
- [25] Ceolato R, Berg M J. Aerosol light extinction and backscattering: A review with a lidar perspective [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 262(19): 107492.