烟炱气溶胶的光学辐射特性研究^{*}

王 雷 葛茂发** 王炜罡

(中国科学院化学研究所,北京分子科学国家实验室,北京, 100190)

摘 要 烟炱气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,它能直接或间接地影响地-气辐射平衡,进而对全球气候 产生重大影响.目前,关于烟炱气溶胶光学性质的研究已经成为气溶胶科学中的前沿和热点课题,对其进行系 统的实验室研究可以为更好地分析和认识外场观测结果提供基础,并为数值模式模拟研究提供准确的基本参 数.本文简要介绍了烟炱气溶胶的来源和分类,重点阐述了其气候效应、光学性质的影响因素以及相关的实验 室研究,并对相应的研究手段进行了总结.在此基础上还提出了当前主要的科学问题,同时也对未来这一重要 领域的研究前景进行了展望.

关键词 烟炱气溶胶,光学性质,辐射强迫.

烟炱气溶胶 (soot)是大气气溶胶的重要组成成分,主要由碳质燃料 (主要包括化石燃料和生物质燃料)的不充分燃烧产生.其主要来源分为自然源和人为源,其中自然源包括森林大火以及火山喷发等, 具有区域性和偶然性;人为源包括化石燃料和生物质燃烧、工农业生产以及生活活动等,具有长期性和 持续性.工业革命以来,人类为了满足自身发展的需要,大量使用煤、石油等化石燃料,因此导致人为源 已经成为烟炱气溶胶的主要来源.就全球范围而言,烟炱气溶胶的排放量约为 8-24Tg a⁻¹,其中 20% 来自生物燃料燃烧.40% 来自化石燃料燃烧.40% 来自生物质燃烧^[1-2].

从燃烧学角度来讲,烟炱气溶胶是指燃烧过程产生的含碳颗粒物的总称.与之相比,黑碳气溶胶仅 是指对可见光波长很宽范围内有强烈吸收作用的碳质气溶胶的总称^[3].从化学组成来分,烟炱气溶胶主 要由黑碳(Black carbon, BC)和有机碳(Organic carbon, OC)组成.根据二者在光学性质上的区别,认为对 太阳辐射有强烈吸收作用的是黑碳,包括元素碳(Elemental carbon, EC)和其它难熔光吸收有机物^[4].一 般在研究过程中通常将元素碳含量等同于黑碳,通过测量两者的含量来计算烟炱的量.有机碳对太阳辐 射的影响主要是散射作用,它的产生与燃烧过程以及大气中有机物在颗粒物表面的气粒分配等过程 有关.

关于烟炱的定义,目前还不是很明确,除了黑碳以及有机碳,有些研究认为烟炱气溶胶还含有一些 对紫外波段的太阳辐射有强烈吸收的有机物,这些有机物主要来源于土壤中的腐殖质类物质以及生物 质的燃烧,相对于对太阳辐射吸收没有波长依赖性的黑碳,这类物质一般称之为棕碳(Brown carbon BrC)^[5].因此如何准确的划分烟炱气溶胶成分,还需要随着研究的深入才能给出更准确的定义.

烟炱气溶胶对太阳辐射的吸收和散射作用会造成大气能见度的下降,通过直接和间接作用影响辐射平衡以及云的微物理过程,从而在全球和区域尺度上影响气候和环境.2001年 IPCC 报告指出烟炱气 溶胶能够产生正的辐射强迫,并且同硫酸盐气溶胶混合在一起时会极大地削弱气溶胶总体的负辐射强 迫作用,尤其是在地表反照率较大的北半球,这种作用更为明显¹⁶⁻⁷.当烟炱气溶胶沉降在建筑物表面 时,还会破坏建筑物的外观.在大气传输过程中,烟炱气溶胶还会为许多气态污染物的非均相反应提供 活性界面.由于烟炱气溶胶对可见光和红外区域太阳辐射的吸收,还会参与对流层 O₃和•OH自由基反 应中的光化学过程,在大气光化学反应中起重要作用^[8-11].

除了对气候和环境的影响,烟炱气溶胶本身也是一种污染物,可以通过呼吸作用,夹带着吸附的多 环芳烃类、重金属等有毒物质进入人体,从而引起呼吸系统以及心血管疾病,甚至诱发癌症,严重危害人 类健康^[12].随着烟炱气溶胶排放量的增多,其对气候和环境的影响也日益明显,有关烟炱气溶胶光学辐

2010年7月7日收稿.

* * 通讯联系人, Tel 010-62554518; E-mail gemaofa@ iccas ac. cn

^{*} 国家自然科学基金项目 (40925016, 40830101)资助.

射特性的研究也成为大气和环境化学以及大气物理化学的研究热点.通过外场观测、模式模拟等手段,研究烟炱气溶胶光学辐射性质已经开展较多,然而相关的实验室研究还较少,仅局限在少数有机物和酸 类与烟炱气溶胶形成内混气溶胶光学性质的研究.对于烟炱气溶胶的产生条件、混合状态、各种环境因 素的影响研究还没有充分开展,因此要准确定量地评估烟炱气溶胶的光学性质及其对气候和环境的影 响仍需要系统和深入的研究.

本文重点阐述了烟炱气溶胶的气候效应、光学性质的影响因素以及相关的实验室研究,并对相应的 研究手段进行了总结.在此基础上还提出了当前主要的科学问题,同时也对未来这一重要领域的研究前 景进行了展望.

1 烟炱气溶胶的气候效应

烟炱气溶胶的气候效应主要是通过影响地 气系统的辐射平衡而产生的辐射效应, 一般可以分为直接效应和间接效应两个方面. 直接效应主要是指气溶胶通过吸收和散射太阳辐射改变了地 气系统的能量收支. 硫酸盐以及矿物气溶胶等都表现出很强的直接效应, 但总体上显示为负的辐射强迫, 而烟炱气溶胶由于对太阳辐射的强吸收作用而区别于其它气溶胶; 间接效应主要是由于改变云的微物理性质, 从而改变云的反照率以及云量和寿命^[13-14], 进而间接影响辐射平衡. 其中, 间接效应又包括两个方面: 气溶胶作为云凝结核使得云滴数浓度增加、云滴尺寸减小, 从而增加了云的反照率, 称为云的反照率效应^[15]. 由于微物理性质的改变而使云中水含量和云的寿命发生变化称为云寿命期效应.

在过去的几十年里,研究人员一直比较关注硫酸盐气溶胶负辐射强迫及其造成的降温作用,然而随 着对烟炱气溶胶认识的不断深入,人们发现烟炱气溶胶在气溶胶辐射强迫的直接和间接效应中起重要 作用. 烟炱气溶胶气候效应的重要性也逐渐被人们所认识. 成为气溶胶研究的重点之 $-^{[16]}$. Ramana han 等人的研究结果表明,在喜马拉雅地区烟炱气溶胶所带来的正辐射强迫,加速了积雪和冰山的融化,促 使海平面上升,这种作用甚至已经与 CO2产生的温室效应相当^[17].除了使大气升温会加快积雪融化,烟 炱气溶胶的沉降使得地面反照率的下降,同样也加速了这个过程.20世纪 80年代,Clarke和 Warren研 究了烟炱气溶胶的沉积对于冰雪表面反照率的影响,结果表明由于烟炱气溶胶在积雪或冰山上的沉积, 使其表面颜色加深从而促进了对太阳辐射的吸收,加速了冰雪的融化过程[18-19].曹军骥等人[20]通过对 西藏冰川冰芯中不同时期的烟炱气溶胶进行检测,发现自上世纪 90年代起沉积于冰芯中的烟炱气溶胶 显著增大,由于对冰雪反照率影响烟炱气溶胶的沉积已经成为加速冰川融化的重要因素. 明镜等人 [21] 的模拟结果显示,烟炱气溶胶在中国西部冰川雪表的沉降产生的平均辐射强迫为(+40±20) W•m⁻²,喜马拉雅山中段的东绒布冰芯记录揭示了这些气溶胶主要来源于南亚,说明南亚来源的烟炱气 溶胶对喜马拉雅冰川的融化有促进作用. H ansen等人^[22]估算在北半球烟炱气溶胶对冰雪反照率的影响 所产生的间接辐射强迫为 $0.3W^{\bullet}m^{-2}$,并且这种作用对于全球升温以及北极冰川等的影响效果是 Ω_2 的两倍. Flanner等人也对此进行了模拟研究^[23-24],发现由北美和欧洲所排放的大量烟炱气溶胶沉积在 北极冰川,会导致北极陆地表面温度升高 0 5℃-1℃,这是导致北极冰川融化的一个重要因素.

同时,由于烟炱气溶胶气候效应所引起的气温变化对季风环流和降水也产生了显著的影响.在过去的 50年里,由于烟炱气溶胶吸收太阳辐射加热大气,改变了大气的稳定度和垂直运动,进而影响了大尺度的季风环流和水循环^[17,25],很多地区的降水量已经开始减少,尤其是非洲,南亚等热带地区以及中国北方地区.在南亚地区,由于印度等国家大量使用生物质作为燃料,排放了大量的烟炱气溶胶,蔓延至整个印度洋海域,据估算该地区排放的烟炱气溶胶所引起的温室效应是温室气体的 10倍以上^[25],并且排放的烟炱气溶胶会与硫酸盐、硝酸盐和铵盐气溶胶粒子混合在一起,形成内混型气溶胶,进一步提高烟炱气溶胶的正辐射强迫.目前已有外场观测发现在印度洋上空有约 3km 厚相当于美国陆地面积大小的棕色污染云团,称之为大气棕色云团(Amospheric brown clouds ABCs)^[26-29].这种云团主要是由亚微米尺度的气溶胶组成.使用单颗粒气溶胶质谱对其研究发现,其成分包括烟炱气溶胶,同时还含有矿尘、海盐、硫酸盐、硝酸盐和有机物气溶胶等^[30].这种大气棕色云团对附近区域的气候和环境具有重要的影响.近年来一系列模式模拟研究^[7,31-32]都显示了印度洋海域的 ABC s会降低能见度、减少地表辐射和海水蒸发量,吸收太阳辐射增加对流层温度,调整大气层顶的净辐射通量.并且由于 ABCs空间分布的不

烟炱气溶胶排放到大气中,经历复杂的物理化学过程会形成混合气溶胶,其中内混使得烟炱气溶胶 的正辐射强迫增强达到 0 54 W•m⁻²,可以抵消其它人为排放气溶胶的总制冷效应,其大气增温效应甚 至已经超过了 CH₄(0 4 W•m⁻²),在全球变暖因素中重要性仅次于 CO₂(1 56W•m⁻²)^[39].全球变暖主 要归因于温室气体与气溶胶所造成的辐射强迫不平衡,然而通过对比烟炱气溶胶(几天到几周)与温室 气体(几年到几百年)寿命的不同,发现短期内减少烟炱气溶胶的排放,可以更有效地减慢全球变暖的 速度. Jacobson的模式研究^[40]表明,减少烟炱气溶胶的排放比减少温室气体的排放更能减慢全球变暖. 如果除去烟炱气溶胶的正辐射强迫,可使得这种全球净辐射强迫在 3-5年内减少 20% -45%.然而真 正地考察减排烟炱气溶胶、CH₄、CO₃所带来的环境降温效应,关于气候响应对这些污染物的时间依赖性 还需更深入的研究.

烟炱气溶胶的光学辐射特性及其对气候和环境的影响与粒子尺寸、化学组成、混合状态和大气实际 环境等因素有关.面对如此复杂的情况,使得研究中还存在很多的不确定性,从而导致模拟结果与实测 结果往往有较大差距.因此亟待开展实验室基础研究,为模式模拟提供定量信息,同时结合外场观测对 烟炱气溶胶辐射特性及其影响因素进行系统而深入的研究,为我国高速发展背景下大气污染的控制提 供新思路和重要科学依据.

2 实验室研究进展

由于在全球和区域气候及环境中的重要作用,开展烟炱气溶胶光学辐射特性的实验室研究显得尤为重要.表1中列出了目前为止有关烟炱气溶胶光学性质实验室研究的主要结果.从表1中可以看出, 有关烟炱气溶胶光学辐射特性的实验室研究尚属于起步阶段,研究内容主要集中在燃烧条件、混合态以 及相对湿度(下文简称湿度)等几个方面.

不同的燃烧条件会使烟炱气溶胶中的有机碳成分含量有较大变化,从而对烟炱气溶胶整体的光学性质产生影响.K irchstetterde^[41]等人对比了生物质燃烧 (木头,草)与发动机燃烧 (柴油机)产生不同气溶胶的光学性质的波长依赖性,结果表明在相对低温度进行不充分的生物质燃烧产生气溶胶的光吸收与波长平方 (λ^2)成反比,而发动机燃烧产生烟炱气溶胶是在高温下充分燃烧产生,吸收与波长 (λ)成反比. Popovicheva等人的研究表明^[42]燃料燃烧过程中产生的有机 *无*机成分对烟炱气溶胶本身的亲水性有较大影响.脂肪烃和芳香烃使得新生烟炱气溶胶表面疏水,但是随着表面氧化后产生的羟基、羧基等基团,使烟炱气溶胶表面有亲水的趋势,经过进一步氧化后,亲水性会显著增强. 从而影响了烟炱气溶胶在成云过程中的作用,进而对烟炱气溶胶的间接辐射强迫产生影响. 由此可见, 燃烧条件对产生的烟炱气溶胶的光学性质有较大影响.

除燃烧条件外,烟炱气溶胶与其它气溶胶的混合也是影响其光学性质的一个重要因素.一般烟炱气 溶胶的混合方式主要有两种:外混和内混.其中外混是不同气溶胶以单个粒子为单位混合在一起,不形 成一个粒子;内混则是不同气溶胶在单个粒子中的混合.一般新生烟炱气溶胶与大气中本身存在的气溶 胶形成的一般都是外混型气溶胶,这对烟炱气溶胶本身的光学性质基本没有什么影响.然而在大气传输 过程中,其表面还会通过与大气中广泛存在的各种污染物发生复杂的物理化学作用从而形成不同混合

态的内混气溶胶^[4344],这一过程会极大地影响烟炱气溶胶的光学性质.

表 1 烟炱气溶胶光学性质实验室研究总结

Table 1 Summary of laboratory studies on the optical properties of soot

产生方法	采用方法	研究内容	文献
木头等燃烧,柴油发动机排放	Spectrom eters, MULT I	不同来源烟炱气溶胶光学性质的波长依赖性	[41]
正己烷, 喷气机燃料, 柴油燃烧	GC M S	不同燃烧条件,对烟炱气溶胶中有机成分的影响	[42]
乙炔燃烧	TEM, extinction cell	包覆不同有机物, 烟炱气溶胶亲水性、形貌以及 光学性质的变化	[45]
丙烷燃烧	TDM A, CPC, CRD ş nephelam eter	包覆二元羧酸的烟炱气溶胶形貌,光学性质的 变化	[50]
丙烷燃烧	DM A-APM	包覆二元羧酸的烟炱气溶胶吸湿性的变化	[54]
丙烷燃烧	TEM, TDM A, A PM	硫酸包覆的烟炱 气溶胶吸湿 性, 形貌, 光学性 质 的变化	[55]
柴油燃烧	DM A-CPC, LOPE S	α 蒎烯原位臭氧化包覆烟炱 气溶胶对其光学性 质的影响	[57]
石墨电极放电	extinction cell, nephelometer; DMA-CPC	包覆透明棕榈腊的烟炱气溶胶光学性质的变化	[59]
石墨颗粒	TDM A, SP2 Photo-acoustic	包覆油酸和丙三醇的石 墨颗粒 光吸收 性质的 变 化, 并考察了不同壳层厚度对其光学性质的影响	[60]

Zhang的课题组^[50]对内混型烟炱气溶胶(丙烷燃烧产生)的光学性质进行了较为系统的研究.他们 使用光腔衰荡光谱和积分浊度仪,对表面包覆丁二酸和戊二酸的烟炱气溶胶(155-320mm)的光学性质 进行了研究.研究结果表明.表面包覆了二元羧酸对烟炱气溶胶光学性质有较大影响.光散射能力是原 来的 3.8倍, 而吸收性质仅提高约 1.2倍, 这种吸收能力稍有增强而散射明显增强的变化, 预示这一过 程不会使正辐射强迫增加. 同时他们还发现了随着湿度升高. 包覆戊二酸的烟炱气溶胶的吸收和散射都 有提高,而湿度对于包覆丁二酸的烟炱气溶胶则没有影响.这可能是因为戊二酸在 83% 湿度以下就会 发生潮解,过饱和度在 0.3%以下就会活化成为云凝结核^[51-52].而丁二酸的潮解点较高(99%),所以在 亚饱和状态下不可能吸湿增长,但是在成云过程中也会起到一定作用^[53].他们还使用串级差示电迁移 率分级器 (Tandem differential mobility analyzer TDMA) 和差示电迁移率分级器-粒子质量分析器 (Differential mobility analyzer-aerosol particle mass analyer, DMA-APM)^[54]研究了包覆二元羧酸的烟炱气 溶胶的形貌和吸湿性变化.研究发现,包覆丁二酸的烟炱气溶胶粒子的迁移直径,质量和粒子有效密度 都有显著上升,但是通过加热除去包覆物质后,这些性质还会恢复,这说明烟炱气溶胶并没有进行重构. 随着湿度的变化 (5% --90% --5%),对于包覆了丁二酸的烟炱气溶胶也没有变化.而对于戊二酸包覆 的烟炱气溶胶粒子质量会上升,但是迁移直径会减少 10% -40%,表明随着湿度的增加粒子会更加趋 近于紧密的球体,当湿度降为 5% 时并不会恢复,说明戊二酸的包覆经过湿度变化会使原来的粒子产生 明显的不可逆重构,使之塌缩成小球,有效密度增大,从而加强了吸收和散射,使用同样的方法,Zhang 等[55]还对硫酸与烟炱气溶胶形成壳核结构的内混型气溶胶的吸湿性和光学性质进行了研究. 结果表 明,硫酸与戊二酸效果相似,并且在较低湿度就可以对烟炱气溶胶进行重构(图1),较大地影响烟炱气 溶胶的光学性质和吸湿性. Mikhaibv等人^[45]也研究了在包覆戊二酸前后烟炱气溶胶光学性质随湿度的

变化, 实验结果表明包覆戊二酸后, 烟炱气溶胶的表面会由疏水变为亲水, 表面疏水粒子的光学性质与 湿度无关, 而表面亲水粒子的光吸收性质随湿度变化最高可使吸收截面提高 3 5倍.



图 1 烟炱气溶胶重构前后的透射电镜图片 (a)为新生烟炱气溶胶聚集体;(b)暴露于 1 5×10¹⁰ cm⁻³的 H₂SO₄蒸汽中 12s后的烟炱气溶胶聚集体^[56] F**ig 1** Transmission electron m icroscopy in ages of (a) fresh soot agg lomerates and

(b) soot exposed to 1. $5\times\,10^{10}$ cm $^{-3}\mathrm{H}_{2}\,\mathrm{SO}_{4}$ vapor for 12s

除了酸类与烟炱气溶胶的内混, Schnaiter等人使用 A IDA 烟雾箱系统, 原位臭氧化 α蒎烯的方法产 生包覆二次有机气溶胶 (secondary organic aerosols SOA)的烟炱, 结果表明与外混相比 SOA 的包覆会使 烟炱气溶胶的吸收截面增大 1 8—2 1倍, 并且这种增强效应与米理论 (M ie theory)计算得到的结果符 合得较好^[57]. 由于有机物广泛存在于大气中, 会很快地包覆在烟炱气溶胶表面, 随后硫酸盐会进一步吸 附在气溶胶和有机物上, 最终的结果使得烟炱气溶胶的表面由疏水变成亲水^[58]. G ang^{159]}等人采用实验 室与模式模拟相结合的方法研究了烟炱气溶胶表面包覆巴西棕榈蜡形成内混气溶胶的光学性质. 采用 三种模式计算的吸收系数与实验值对比发现, 同心球模式得到的结果 (吸收系数提高 1 6倍)与实验结 果 (吸收系数提高 1.8倍)符合得较好, 但略小于实验值, 推测原因有两点: (1)实验得到的内混型烟炱 气溶胶不是模式中所假设的球形, 而是不规则的, 这种形状对应的吸收能力更强. (2)小粒径的粒子对 吸收的贡献以现在的实验方法还难以定量. Sh ira iv a等人^[60]使用光声光谱仪研究了油酸和丙三醇对石 墨颗粒包覆前后吸收系数的变化, 考虑了壳层厚度对吸收系数的影响, 结果表明包覆厚度越厚, 对吸收 能力的增强效果越强.

通过上述的实验室研究可知,烟炱气溶胶的内混对其吸收和散射都会产生影响,影响程度与内混物 质的物理化学性质有关,并且包覆后气溶胶表面可能会由疏水变为亲水,使得湿度也成为影响其光学性 质的重要因素,并对烟炱气溶胶成云能力也产生影响,而在云微物理过程中的作用对气溶胶的间接辐射 强迫还会形成反馈,因此内混作为对烟炱气溶胶直接和间接辐射效应都会产生较大影响的一个因素,将 是今后实验室研究应该着重开展的方向.

目前,有关烟炱气溶胶的光学性质及其对气候和辐射影响的研究已经开展较多,并取得了一定的结果,但是研究中还存在很多不确定的地方,比如烟炱气溶胶浓度本身存在着很大的空间不均一性,气溶胶尺寸分布和质量浓度测定的不准确会给辐射强迫的估算带来较大误差^[16,61],例如烟炱气溶胶的排放量在区域尺度范围就有200%以上的误差,全球尺度上的误差至少有50%^[9].而另一方面,烟炱气溶胶与云的微物理过程存在复杂的关系,例如由于在成云过程中,通过与水的相互作用,气溶胶会发生重构,从而使得烟炱气溶胶的吸收截面发生改变,对其辐射强迫产生重大的影响^[62].由烟炱气溶胶沉降所引起的冰雪反照率的变化所带来的间接辐射强迫目前还考虑较少,由此所估算全球辐射强迫的相对误差高达130%.正是由于对这些问题认识的限制,加上对烟炱气溶胶物理化学性质了解的不完全,对于辐射强迫的估算还存在较大的不确定性.目前在气候模式中所使用的辐射传输模块是基于米理论发展起来的,存在一系列的假设,例如假设颗粒物都为圆球形等,这种处理方式适用于没有污染区域的云滴和硫酸盐液滴,但是对于烟炱气溶胶以及含有烟炱的颗粒物则存在较大的误差^[63].并且大多的全球气候模式都是将烟炱气溶胶与其它物质以外部混合处理,如果在模式中将烟炱气溶胶与硫酸盐共混物或者形成硫酸盐包覆烟炱的结构,在全球尺度内都会很大程度地加强烟炱气溶胶的正辐射强迫.还有研究表

30卷

明,在计算烟炱气溶胶质量吸收截面 (mass absorption cross section MAC)时, 尽管采用相同的测量方法, 但由于采用三种不同的计算颗粒物质量的方法, 会导致最后得到数值分别为 5.3 m² g⁻¹、9.5 m² g⁻¹、18 m² g^{-1[64]}. 面对这种情况, 发展合理、准确、标准化的烟炱气溶胶光学性质测定和计算方法显得尤为重要.

总之,烟炱气溶胶的光学性质研究还存在诸多问题,比如大气吸附物种、环境要素以及不同气溶胶 混合态的影响机制等还不是很清楚,模式中假设的不合理,也使预测结果存在一定误差.因此积极开展 实验室对烟炱气溶胶混合态对光学性质的定量研究,为模式提供准确参数,对于提高模式模拟的预测准 确度至关重要.而开展这方面的研究,迫切需要建立现代先进的气溶胶光学性质在线动态研究实验技术 和手段,以提高对烟炱气溶胶光学性质及其影响因素的在线检测和分析能力.

3 研究方法

实验室研究烟炱气溶胶的光学性质主要是对其吸收、散射和消光系数进行测量.其中测量吸收的方法主要有光声法和沉积法(包括消光仪和烟尘粒子吸收光度计),还有一种是差值法,即用消光系数减去散射系数来得到吸收系数.

实验室应用最多的直接测定气溶胶吸收的方法是光声法 (Photoacoustic absorption spectrometer PAS). 这种方法是将气溶胶样品装入一个共振器中, 当受到光照时样品会吸收光能, 这些能量以热的形式在载气中传递, 在共振器作用下形成稳定的声波, 然后对其进行测量. 由于光声光谱测量的是样品吸收光的大小, 因而反射光、散射光等对测量干扰很小, 这种原位测量方法最大的优点是有效地排除了气溶胶散射效应的干扰^[66]. 另一种测量气溶胶吸收的方法是沉积法, 即将气溶胶样本沉积在过滤器上, 然后通过对实验装置的设计, 将气溶胶样本散射光强度进行收集并测量, 从而直接得到吸收的光强. 基于这种工作机理的典型的实验装置有消光仪^[66] (A ethalm eter) 和烟尘粒子吸收光度计^[67] (Particle soot absorption photometer PSAP). 但是由于气溶胶对散射光的影响, 使得这种方法存在一定误差. 另外由于过滤器上的气溶胶粒子彼此距离很近以及过滤器自身对光的散射影响, 多次散射现象普遍存在, 使得实际测得的吸收性能要大得多^[68]. 针对以上问题, Petzold等使用了一种新的测量方法 多角度吸收光度法^[6970] (Multiple-angle absorption photomety, MAAP), 同时测量透过过滤器上气溶胶样本的光强和后向散射光强, 收到了较好的效果.

差值法是指利用气溶胶粒子的消光系数减去散射系数,得到吸收系数的一种方法,最早是由 Lew is 和 Daubay于 1986年开始使用,至今已有 20年.相对于其它方法,这种方法要求气溶胶粒子的紊乱程度 要很小,因此是一种很好的用于校正的参考方法^[71].然而这种方法比较适用于吸收较强的气溶胶粒子,对于散射型气溶胶粒子,消光和散射很接近,这时通过两种效应相减得到的吸收效应的准确度就会大大 降低.这种方法需要应用一个消光池,用以测量在一定波长范围内,气溶胶样本的消光效应,一般使用分光光度计或者光腔衰荡光谱 (Cavity ring down spectroscopy CRD s);还需要一台用于测量气溶胶散射效 应的装置,实验室用来测量气溶胶散射的方法主要是积分浊度仪 (Integrating nephelameter),可测量三波 段光的散射.目前,这种方法的应用极为广泛.在 1999年 A D I烟尘气溶胶光学性质研究中就采用了这种方法^[72].整套实验装置是由 A D I气溶胶烟雾箱、473 m W hie消光池、积分浑浊度仪和 230-1000 m 的光学消光池组成.为了增加消光测量的准确性,Schnaiter等人^[7574]在原有实验装置的基础上,将消光 池部分做了改进,使得光路在消光池中发生一次折叠,光路的长度增加了一倍,从而提高了消光测量的准确性,这种消光池被称作长程消光池(Long path extinction spectrum eter_LOPES).另一种对气溶胶进行消光测量的方法是光腔衰荡光谱,这是一种可以提供高检测限 (10⁻⁶m⁻¹)的测量消光系数的方法.在腔体两边使用两面高反射镜片 (> 99.995%),一束激光在镜片之间反射成百次使得光程达到几千米,从而拥有很高的检测限.

Thampson等人最近开发了一种新的测量技术^[75]. 这种方法特点是将光腔衰荡光谱与积分球浊度仪 结合起来. 光腔衰荡的共鸣腔使用积分球搭建, 在腔体两侧安装 CRDs的反射镜片, 散射光通过积分球 侧向的光电倍增器检测. 这种技术可以实现同时测定消光系数和散射系数, 并且同时具有较高的检测限 (消光系数: 10⁻⁷m⁻¹, 散射系数: 10⁻⁶m⁻¹), 避免了由于不同测量仪器条件不同所产生的误差.

从我国可持续发展和气候变化研究的角度出发,开展烟炱气溶胶光学辐射特性的研究具有非常重要的意义.我国的能源结构和环境特征有别于西方发达国家,化石燃料和生物燃料是我国的主要能源,加上各地尤其是城市地区各种机动车使用量的快速增加,都将带来各种燃料不充分燃烧过程中烟炱气溶胶排放量的增加^[86-87].这对我国的区域气候、大气环境和人类健康均产生负面的影响.基于这种环境条件,我们应当不断加深对烟炱气溶胶光学辐射特性的认识,准确评估其辐射强迫,提高对气候变化的科学认知,并为我国可持续发展下环境污染的控制提供科学基础.

参考文献

- Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion
 J. J G eophys R es 2004 109, D14203, doi 10.1029/2003 jd003697
- [2] Penner J E, Eddlem an H, Novakov T. Towards the development of a global inventory for black carbon emissions[J]. Atmos Environ, 1993, 27: 1277-1295
- [3] Bond T C Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles an investigative review [J]. Aerosol Sci Tech 2006 40 27-67
- [4] Penner J E, Novakov T. Carbon accous particles in the atmosphere a historical perspective to the Fifth International Conference on carbonaceous particles in the atmosphere [J]. J Geophys Res, 1996, 101, 19373-19378
- [5] And reae M O, Gekneser A. Black carbon or brown carbon? The nature of light absorbing carbonaceous aerosols[J]. Atmos Chem Phys. 2006, 6 3131-3148
- [6] IPCC. Third Assessment Report Climate Change 2001: The Scientific Basis [R]. New York Cambridge University Press 2001
- [7] Chung C, Ramanathan V. Relationship between trends in land precipitation and tropical SST gradient [J]. Geophys Res Lett 2007, 34, doi:10.1029/2007GL030491
- [8] Martin R V, Daniel J J, Robert M Y, et al G lob al and regional decreases in tropospheric oxidants from photochem ical effects of aerosols [J]. J Geophys Res 2003, 108: 4097-4116
- [9] Chuang C C, Penner J E, Grant K E, et al C bud susceptibility and the first aerosol indirect forcing sensitivity to black carbon and aerosol concentrations [J]. J Geophys Res 2002, 107–4564
- [10] Straw a A W, Drdla K, Feny G V, et al Carbonaceous aerosol (soot) measured in the low er stratosphere during POLAR B and its role in stratospheric photochem istry[J]. Jou mal of Geophysical Research, 1999, 104 26753-26766
- [11] 葛茂发, 刘泽, 王炜罡. 二次光化学氧化剂与气溶胶间的非均相过程 [J]. 地球科学进展, 2009, 24(4): 351-362
- [12] Ulrich Poschl Atmospheric aerosols composition, transformation, climate and health effects [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 7520-7540
- [13] And reae M O, Rosen feld D, Artaxo P, et al Smoking rain clouds over the am azon [J]. Science, 2004, 303 1337-1341
- [14] Rosenfeld D. TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting minfall[J]. Geophys Res Lett 1999, 26 3105-3108
- [15] Lohm ann U, Feichter J G bb al indirect aerosol effects A review [J]. Atmos Chem Phys 2005, 5 715-737
- [16] Haywood JM, Boucher O. Estimates of direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols A review [J]. Rev Geophys, 2000 38: 513-543

- [17] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon[J]. Nat Geosci 2008 1: 221-227
- [18] Clarke A, Noone K. Soot in the Arctic a cause for perturbation in radiative transfer[J]. JG eophys Res, 1985, 19 2045-2053
- [19] Warren S, Wiscombe W. Dirty snow after nu clear war[J]. Nature, 1985, 313–467-470
- [20] Xu B, Cao J, Hansen J, et al. Black soot and the survival of Tibetan glaciers [J]. Proc Natl Acad Sci. 2009, 106: 22114-22118
- [21] 明镜, 效存德, 杜振彩, 等. 中国西部冰雪中的黑碳及其辐射强迫 [J]. 气候变化研究进展, 2009, 5(6): 328-335
- [22] Hansen J. Nazarenko L. Soot climate forcing via snow and ice albedos [J]. Proc Natl A cad Sci 2004, 101: 423-428
- [23] F kanner M G, Zender C S, Randerson J T, el al Present day forcing and response from black carbon in snow [J]. J Geophys Res 2007, 112 doi: 10.1029/2006JD008003
- [24] Holland M M, Bitz C M, Tremblay B Future abrupt reductions in the summer Arctic sea ice[J]. GeophysResLett 2006, 33, doi 10 1029/2006GL028024
- [25] Ramanathan V, Crutzen P J, Kieh JT, et al Aerosok, climate, and the hydrological cycle[J]. Science 2001, 294: 2119-2124
- [26] Venkataram an C, Habib G, Eiguren F A, et al Residential biofuels in South Asia carbon aceous aerosol en ission and climate in pacts [J]. Science, 2005, 307: 1454-1456
- [27] Ramanathan V, Ramana M V, Roberts G, et al Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption [J]. Nature, 2007, 448 575-578
- [28] Kaufman Y J Tamé D, Dubovik O, et al Absorption of sunlight by dust as inferred from satellite and ground based remote sensing [J]. Geophys R es Lett 2001, 28 1479-1482
- [29] Haywood JM, Osborn e SR, Francis PN, et al. The mean physical and optical properties of regional haze dominated by biomass burning aerosol measured from the C-130 aircrat during SAFAR I 2000[J]. J Geophys Res. 2003, 108, doi: 10.1029/2002 JD002226
- [30] Bellouin N, Boucher O, Tamé D, et al Aerosol absorption over the clear-sky oceans deduced from POLDER-1 and AERONET observations[J]. Geophys Res Lett 2003, 30 doi:10.1029/2003GL017121
- [31] Wang C. A modeling study on the climate in pacts of black carbon aerosols [J]. JG eophys Res 2004, 109, doi 10. 1029/2003 JD004084
- [32] Chung SH, Seinfeld JH. C limate response of direct radiative forcing of anthropogenic black carbon [J]. J Geophys Res 2005, 110 doi 10 1029/2004.D005441
- [33] Ramanathan V, Chung C, Kin D, et al. A trospheric brown clouds inpacts on South Asian climate and hydrologic cycle[J]. Proc Natl A cad. Sci. 2005, 102–5326-5333
- [34] Menon S, Hanson J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India JJ. Science, 2006, 297, 2250-2253
- [35] Bellou in N, Boucher O, Haywood J et al G bbalestimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements [J]. Nature 2005, 438, 1138-1141
- [36] Yu H, Kaufnan Y J. Chin M, et al. A review of measurement based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing [J]. A mos Chem. Phys. 2006, 6 613-666
- [37] Chung C, Ramanathan V, Kin D, et al G lobal anthropogenic aerosol direct forcing derived from satellite and ground-based observations [J]. JG eophys R es 2005, 110, doi 10 1029/2005JD006356
- [38] Ramanathan V, LiF, Ramana M V, et al Atmospheric brown clouds Hem ispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing[J]. JGeophys Res. 2007, 112, doi:10.1029/2006JD008124
- [39] Jacobson M Z Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. Nature, 2001, 409 695-697
- [40] Jacobson M Z Control of fossil fuel particulate black carbon and organic matter possibly the most effective method of slowing global warming J]. JG eophys Res 2002, 107, 4410-4432
- [41] Kirch stetter T W, Novakov T, Hobbs P V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon[J]. JGeophys Res 2004, 109, doi:10.1029/2004JD004999
- [42] Popovich eva O B, Kiree va E D, Shon ija N K, et al Water in teraction with laboratory simulated fossil fuel combustion particles [J]. JPhys Chem A, 2009, 113: 10503-10511
- [43] Yin S, WangW, GeMaofa, The uptake of ethyl ioditle on black carbon surface[J]. Chinese Sci Bull 2008, 53(5): 733-738
- [44] GeMaofa WangW, Yin S. Heterogenous chemistry of dimethyl sulfide on soot surfaces [J]. Chem Phys Lett 2008, 453 296-300
- [45] Mikhaibv E F, Vlasenko S S, Podgomy IA, et al Optical properties of soot water drop agg km erates An experimental study [J]. J Geophys R es 2006, 111, D07209, doi 10. 1029/2005 JD006389
- [46] Wiley J. Hoboken N. J. Sierk B, et al. Field measurements of water vapor continuum absorption in the visible and near-infrared [J]. J. Geophys R es. 2004, 109, D08307, doi 10. 1029/2003. D003586
- [47] Adachi K, Buseck P R. Internally mixed soot sulfates, and organic matter in aerosol particles from M exico City[J]. Atmos Chem Phys. 2008, & 6469-6481
- [48] FullerK A, Mah W C, Kreidenweis S M. Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles [J]. J Geophys Res 1999, 104 15941-15954
- [49] Jacobson M Z A physically-based treatment of elemental carbon optics In plications for global direct forcing of aerosols[J]. Geophys Res Lett 2000, 27: 217-220

- [50] Xue H, Khalizov A F, W ang L, et al Effects of dicarboxylic acid coating on the optical properties of soot[J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11: 7869-7875
- [51] Peng C, Chan M N, Chan C K. The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids Measurements and UN FAC predictions [J]. Environ Sci Technol. 2001, 35: 4495-4501
- [52] Prenni A J DeMott P J Kreidenweis SM, et al The effects of bw molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation [J]. J Phys Chem A, 2001, 105: 11240-11248
- [53] Erlick C, Schlesinger D. Another look at the influence of absorbing aerosols in drops on cloud absorption: large aerosolsm [J]. J Aerosol Sci 2008, 65: 661-669
- [54] XueH, KhalizovA F, Wang L, et al Effects of coating of dicarboxylic acids on the mass mobility relationship of soot particles [J]. Environ Sci Technol 2009, 43: 2787-2792
- [55] Zhang R, Khalizov A F, Pagels J et al Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing[J]. ProcNatlA cad Sci 2008, 105: 10291-10296
- [56] Khalizov A F, Zhang R, Zhang D, et al Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internalmixing with sulfuric acid vapor [J]. JG eophys Res 2009, 114, D05208, doi:10.1029/2008.D01059
- [57] Schnaiter M, Linke V, Möhler O, et al. Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol[J]. J Geophys Res. 2005, 110, D19204, doi 10. 1029/2005 JD006046
- [58] AdachiK, Buseck PR. Internally mixed soot sulfates, and organic matter in aerosol particles from M exico City[J]. Atmos Chem Phys, 2008 & 6469-6481
- [59] G anglM, Kocifajb M, V il eenc G, et al. Light absorption by coated nano-sized carbonaceous particles [J]. Atmos En viron, 2008, 42 2571-2581
- [60] Shiraiwa M, Kondo Y, Iwam oto T, et al Amplification of light absorption of black carbon by organic coating [J]. A erosol Sci Tech, 2010, 44 46-54
- [61] Chen Y, Penner J E, Un certainty analysis for estimates of the first indirect aerosol effect[J]. Atmos Chen Phys 2005, 5: 2935-2948
- [62] Liousse C, Cachier H, Jennings S G, Optical and them almeasurements of black carbon aerosol content in different environments Variation of the specific attenuation cross section [J]. Atmos Environ, 1993, 27, 1203-1211
- [63] Soren sen C.M. Light scattering by fractal aggregates A review [J]. A ensol Sci Tech 2001, 35 648-687
- [64] Carrico CM, Berg in MH, Xu J et al Urban aerosol radiative properties measurements during the 1999 A tlanta supersite experiment [J]. JG eophys R es 2003, 108(D7), 8422, doi:10.1029/2001JD001222
- [65] A mott W P, M oosn üller H, R ogers C F, et al Photoacoustic spectrum eter form easuring light absorption by aerosol in strum ent description [J]. Atmos Environ, 1999, 33 2845-2852
- [66] Weingartner E, SaathofH, SchnaiterM, et al Absorption of light by soot particles determination of the absorption coefficient by means of aethalom eters[J]. JA erosol Sci 2003, 34 1445-1463
- [67] Bond T C, Anderson T L, Campbell D. Calibration and intercomparison of filter based measurements of visible light absorption by aerosols [J]. Aerosol SciTech, 1999, 30 582-600
- [68] A mott W P, Hamasha K, Moosmüller H, et al Towards aerosol lightabsorption measurements with a 7-wavelength aethalometer evaluation with a photoacoustic in strum ent and 3-wavelength nephelometer [J]. Aerosol SciTech 2005, 39: 17-29
- [69] Petzold A, Schloesser H, Sheridan P J, et al. Evaluation of multi-angle absorption photometry form easuring aerosol light absorption [J]. A erosol Sci Tech, 2005, 39, 40-51
- [70] Petzold A, Schönlinner M. Multi angle ab sorption photom etry- a new method for them easurement of aerosol light ab sorption and atmospheric black carbon [J]. J Aerosol Sci 2004 35: 421-441
- [71] Sheridan P J A mottW P, Ogren JA, et al. The reno aerosol optics study: an evaluation of aerosol absorption measurement methods [J]. A erosol Sci Tech, 2005, 39, 1-16
- [72] Schnaiter M, Horvath H, Möhler O, et al UV-V E-N IR spectral optical properties of soot and soot containing aerosols [J]. JAerosol Sci 2003, 34: 1421-1444
- [73] Schnaiter M, Schmid O, Petzold A, et al Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV-V IS extinction cell[J]. Aerosol SciTech. 2005, 39: 249-260
- [74] Schnaiter A, Gimmler M, Llamas I et al Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion[J]. A trans Chem Phys. 2006, 6 2981-2990
- [75] Thompson J E, Duvall R, Policarpro D, et al Development of a fixed frequency aerosol a bedometer [J]. Opt Express 2008, 16 2191-2205
- [76] 汤洁, 温玉璞, 周凌唏等. 中国西部大气清洁地区黑碳气溶胶的观测研究 [J]. 应用气象学报, 1999.2 (5): 160-169
- [77] 潘晓乐, 颜鹏, 汤洁, 2006年北京春季气溶胶吸收系数的分离研究 [J]. 气候变化研究进展, 2007, 3: 249-254
- [78] 白建辉, 王庚辰. 黑碳气溶胶研究新进展 [J]. 科学技术与工程, 2005, 5(9): 585-607
- [79] 朱崇抒,曹军骥,刘随心.西安大气黑碳气溶胶的观测和分析[J].过程工程学报,2006 6(增刊 2): 10-13

[80] 陶俊, 朱李华, 韩静磊等, 2007年春季广州城区黑碳气溶胶污染特征的初步研究 [J]. 气候与环境科学研究, 2008, 13(5): 658-662

[81] 张立盛, 石广玉. 硫酸盐和烟尘气溶胶辐射特性及辐射强迫的模拟估算 [J]. 大气科学, 2001, 25 (2): 213-242

[82] 张靖,银燕.黑碳气溶胶对我国区域气候影响的数值模拟[J].南京气象学院学报,2008,31(6):852-859

[83] 张华, 马井会, 郑有飞. 黑碳气溶胶辐射强迫全球分布的模拟研究 [J]. 大气科学, 2008, 32(5): 1147-1158

[84] 马井会, 郑有飞, 张华. 黑碳气溶胶光学厚度的全球分布以及分析 [J]. 气象科学, 2007, 27: 549-556

[85] 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

[86] Novakov T, Ramanthan V, Kirchstetter TW, et al Large historical changes of fossil-fuel black carbon aerosols [J]. Geophys Res Lett 2003, 30, doi 10 1029/2002GL016345

[87] Bond T C, Bhardwaj E, Dong R, et al H istorical en issions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000[J]. G bbal B isgeochem Cy, 2007, 21, doi 10. 1029/2006G B002840

THE INVESTIGATIONS OF OPTICAL PROPERTIES OF SOOT

WANG Lei GE Mafa WANG Weigang

(Beijing N ation al Laboratory for M olecular Sciences (BNIM S), Institute of Chemistry, Chinese A cademy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT

As a major component of atmospheric aerosols, soot could affect the Earth-atmosphere radiation balance directly by absorbing and scattering incoming solar light and indirectly by modifying cloud formation as cloud condensation nuclei (CCN). The optical properties of soot are strongly dependent on their chemical composition and physical characteristics such as shape, morphology and mixing state. These properties vary significantly when aerosols are subjected to atmospheric aging giving rise to large uncertainties when radiation force in the climate system is evaluated assuming fixed particle properties. In order to reduce uncertainties and estimate the radiation force accurately, a better understanding of the effect of soot on climate is necessary, which requires quantitative characterization of the relation between optical properties, mixing state and morphology of soot aerosols. In this situation, laboratory researches are of great in portance to understand this coupling effect and could contribute to comprehending the field observed events and provide the basic parameters to model forecast. In this review, the classifications and emission sources of soot are introduced. In addition, the effect of soot on climate as well as the recent international laboratory researches and state of the art within this area are concluded. In the end, the main scientific problems are put forward, and the prospect is also made

Keywords soot optical properties, radiative forcing