

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.05.017

大气气溶胶消光性质的研究进展*

韦莲芳¹ 杨复沫² 谭吉华^{1**} 马永亮³ 贺克斌³

(1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京, 100049; 2. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 水库水环境重点实验室, 重庆, 400714; 3. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100084)

摘要 大气气溶胶的消光性质对大气能见度和大气辐射强迫具有重要影响. 本文从实验室分析、外场观测和基于 Mie 理论的数值模拟 3 个方面总结了气溶胶消光性质的研究现状及主要影响因素, 主要包括颗粒物质量浓度、粒径分布、相对湿度、元素碳的混合状态和化学组分等因素. 通过对国内外气溶胶消光性质研究现状以及存在问题的分析讨论, 提出了国内气溶胶消光特性研究的不足之处及今后研究重点.

关键词 气溶胶, 化学消光, 散射系数, 吸收系数, Mie 理论.

Research progress on aerosol extinction properties

WEI Lianfang¹ YANG Fumo² TAN Jihua^{1**} MA Yongliang³ HE Kebin³

(1. College of Resources and Environment, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 2. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing, 400714, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Aerosol extinction properties have great impact on atmospheric visibility and radiative forcing. In this paper, the research progress of influence factors on aerosol extinction properties had been summarized from three aspects: laboratory analysis, field observations and numerical simulations based on Mie theory. It showed that the influence factors mainly include: aerosol mass concentration, particle size distribution, chemical composition, relative humidity and aerosol mixed state of the element carbon. Based on the disausion of current status and existing problems of domestic aerosol extinction research, some outlook and research emphasis had been put forward.

Keywords: aerosol, chemical extinction, scattering coefficient, absorbing coefficient, Mie theory.

大气气溶胶是指悬浮于大气中的固体和液体微粒共同组成的多相体系. 虽然气溶胶在大气成分中的含量很小, 但由于其独特的理化性质及其在大气中发生的各种物理化学反应, 对大气能见度、人体健康、生态系统和气候变化造成显著影响^[1-5]. 近年来, 中国京津冀、珠三角和长三角等区域各大城市年均能见度出现不同程度的降低, 灰霾天数呈现上升趋势, 气溶胶消光作用所造成大气能见度降低的现象越来越受到广泛关注^[6-12].

气溶胶消光性质的研究是进行大气能见度、气溶胶反演和辐射强迫研究的基础. 它受气溶胶质量浓度、粒径分布、相对湿度、元素碳混合状态和化学组分等多种因素的影响. 但与国外开展的气溶胶消光性质研究相比, 国内在数值模式、综合观测网络建设、数据同化技术和高精度仪器开发等方面存在诸多不足, 观测技术和数据分析缺乏统一标准. 针对目前气溶胶光学特性研究尚存在的很多不确定性, 亟待系统总结国内外气溶胶消光性质方面的研究进展, 并对其研究做出展望.

2013年8月27日收稿.

* 国家自然科学基金(41105111, 41275134); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB05020000)资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-88256569; E-mail: Tanjh@ucas.ac.cn

1 气溶胶的消光特性及其测量方法

气溶胶通过散射和吸收对光进行削弱,其消光作用是影响能见度的直接因素.总消光系数(b_{ext})可表示为以下公式^[13]:

$$b_{\text{ext}} = b_{\text{sp}} + b_{\text{ap}} + b_{\text{sg}} + b_{\text{ag}} \quad (1)$$

式中, b_{sp} 和 b_{ap} 为颗粒物的散射和吸收系数, b_{sg} 和 b_{ag} 为气体散射和吸收系数.气体散射由瑞利散射理论来描述,通常瑞利散射系数(b_{sg})取标准值 10 Mm^{-1} ;对于气体的吸收系数一般只考虑二氧化氮(NO_2)对太阳辐射传输的影响,通常采用下式计算:

$$b_{\text{ag}} = 6.21 \times 10^3 [\text{NO}_2] \quad (2)$$

b_{ag} (单位 10^{-4} m^{-1})为二氧化氮浓度(单位 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)的 6.21×10^3 倍.以往研究表明,空气洁净地区大气能见度的衰减很大程度源于大气瑞利散射作用,而城市地区大气颗粒物散射往往是大气能见度衰减的首要贡献者^[14].

颗粒物的散射和吸收系数,可以通过外场观测得到.目前外场实验用于测量气溶胶散射系数 b_{sp} 仪器主要有:(1)高灵敏积分浊度计(美国 TSI 公司,型号 3563),散射角度: 7° — 170° ,可测量 3 个波长($\lambda = 450, 550, 700 \text{ nm}$)颗粒物总散射/半球后向散射系数,可实现全天候连续自动观测,不破坏气溶胶组分^[15];(2)9003 系列积分浊度计(Integrating Nephelometer, 澳大利亚 Ecotech 公司),可测量 3 个波长($\lambda = 470, 525, 632 \text{ nm}$),散射角: 10° — 170° ;(3)M903 积分浊度计(美国 Radiance Research),散射角: 10° — 170° ,中心波长为 530 nm.Heintzenberg^[16]和 Müller^[17]对各种积分浊度计工作参数进行了描述,指出它们具有非理想的波长及角度敏感响应,如果要更精确地反映实际气溶胶的总散射和半球后向散射系数,需参照 Anderson 和 Ogren^[18]的校正公式对原始数据进行校正.与仪器原理和设计所引起的误差相比,相对湿度的测量偏差及气溶胶化学组分的吸湿增加等所引起的测量误差要大得多^[16-17].

气溶胶吸收系数测量方法:(1)滤膜采样法:通过光透射性或光反射性测量滤膜光学性质,根据滤膜采集前后光学性质的变化来确定气溶胶的吸收系数,如黑碳仪(Aethalometer)、颗粒/烟灰吸收光度计(Particle/soot absorption photometer, PSAP)、多角度吸收光度计(Multi-angle absorption photometer, MAAP).此方法成本低,操作简单,但会改变气溶胶的自然悬浮状态以及因滤膜的“截面敏感性”问题而带来的测量误差.(2)原位测量法,主要包括(a)光声法(Photoacoustic technique):用强度可调制的单色光照射气溶胶样品,样品释放的热能使周围介质加热,导致介质产生压力波动,用传声器检测波动,可得到粒子的光吸收系数.如光声光谱光电仪(Photo-acoustic soot spectrometer, PASS);(b)热学法:利用激光诱导对黑碳颗粒进行加热升温使之汽化产生白炽光,其辐射强度和黑碳质量浓度呈正比,该方法无需滤膜,克服了传统滤膜方法改变颗粒物悬浮状态、多散射效应、颗粒损失等问题.如单颗粒黑碳光度计(Single-particle soot photometer, SP2, 美国 DMT 公司);(c)差值法:从气溶胶消光中扣除散射系数得到吸收系数,该方法常作为校正的参考方法,比较适用于吸收能力较强的气溶胶,其要求气溶胶粒子的紊乱程度要小;(d)基于雅满原理的干涉仪对折射率的测量,推算气溶胶的吸收系数,该方法精度高.(3)遥感测量法:包含空基和地基遥感两种.空基遥感使用卫星遥感数据,通过对表观反射率和地表反射率以及太阳、卫星的高度角、方位角等参数进行查算,得出大气气溶胶的复折射指数,通过复折射指数的虚部推算吸收系数.地基遥感原理与卫星遥感基本一致,不同的是地基遥感可以直接反演气溶胶复折射指数的虚部,减小地表反射率的计算误差,主要仪器有激光雷达和太阳光度计.更多关于气溶胶光学性质测量仪器的介绍可参考范学花^[19]、Müller^[17]和 Bond^[20]对气溶胶吸收特性及测量仪器综述.

气溶胶的散射和消光系数可通过基于 Mie 理论的数值模型计算得到.1908 年 Gustav Mie 提出单分散系均质球形粒子在辐射场中对平面散射波的精确解.Mie 散射理论假定粒子为球形,由已知颗粒物群的光学特性及其数浓度粒径谱分布,计算颗粒物群的消光和总散射系数,二者之差即气溶胶的吸收系数.公式如下:

$$b_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^m b_{\text{ext},i} = \sum_{i=1}^m \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D_p^2 Q_{\text{ext}}(n_i, D_p, \lambda) f_N(D_p) dD_p$$

$$b_{\text{sp}} = \sum_{i=1}^m b_{\text{sp},i} = \sum_{i=1}^m \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D_p^2 Q_{\text{sp}}(n_i, D_p, \lambda) f_N(D_p) dD_p \quad (3)$$

式中, N_i 是 i 粒径段颗粒物的数浓度 ($\text{个}\cdot\text{m}^{-3}$), 由粒径谱测量得到; r_i 是 i 粒径段颗粒物的对数中位径; Q_{ext} 和 Q_{sp} 分别是颗粒物的散射效率和消光效率, 二者是 r_i 和颗粒物折射率的函数. 光学复折射系数 (n) 包括实部和虚部两部分, 分别反映光散射与吸收的归一化比率.

气溶胶的消光系数还可通过能见度推算得到. 气溶胶对可见光的削弱作用直接体现在大气能见度的变化上. 因此大气的消光系数与能见度之间存在一定的经验关系公式. 根据“朗伯-比尔”定律, 得到计算能见度的经典公式 (Koschmieder 公式) 为^[13]:

$$L_v = -\ln 0.02 / b_{\text{ext}} = 3.912 / b_{\text{ext}} \quad (4)$$

式中, L_v 为能见度, 3.912 为 Koschmieder 常数.

基于对气溶胶光学特性的描述以及测量方法的介绍, 简单对其测量方法进行优缺点的对比, 见表 1.

表 1 气溶胶光学特性测量方法的对比

Table 1 Comparison of measurement methods of aerosol optical properties

方法	优点	缺点
外场观测	可获得高精度、高分辨率的连续在线气溶胶散射及吸收系数.	运作成本大, 观测仪器的校准工作较麻烦.
实验室模拟	理想实验环境下可进行参数控制研究 (如纯化学物种的吸湿增长因子、密度以及折射指数). 是深入研究气溶胶的光学特性、辐射强迫以及气候效应的关键手段.	实验结果与实际大气光学特性的分析结果有一定的偏差.
Mie 数值模型模拟	只需颗粒物数浓度和化学成分粒径谱及各化学组分的复折射率.	仅针对球形且成分均匀的颗粒群; 对输入参数的假设依赖性很强. 模拟结果与实测值有一定的偏差, 需进行不确定性评估和结果修正.

2 大气气溶胶消光性质的影响因素

近几年, 国内外对大气消光性质开展了大量的实验室分析、外场观测和数值模型计算研究. 结果表明, 气溶胶消光性质不仅与颗粒物浓度和粒径大小相关, 也依赖化学组分和混合状态. 虽然相对湿度本身并不引起能见度降低, 但影响颗粒粒径谱分布、形态及复折射率等^[21]. 以下将从气溶胶质量浓度、粒径分布、相对湿度、化学组成和混合状态等方面进行讨论.

2.1 气溶胶质量浓度的影响

上世纪 60 年代国外开展了大气能见度变化趋势研究, 发现能见度与细粒子质量浓度有较好负相关性^[22-23]. 进入 21 世纪后, 我国不少地区能见度出现了大幅度下降. 国内学者通过对京津冀和珠三角等城市群能见度进行统计分析, 指出细粒子是导致能见度下降的主要原因^[10-12, 24]. Carrico^[25] 以及程雅芳等^[26] 发现气溶胶散射系数与在线 $\text{PM}_{2.5}$ 相关性 (R^2) 达到 0.80. Koloutsou-Vakakis 等研究结果表明散射系数与 PM_1 的线性相关性达到 0.83^[27]. 在 2001 年大型观测实验计划“亚洲气溶胶特性观测实验 (ACE-Asia)”中, Xu 等分别对沙尘以及污染天气溶胶的光散射系数与其质量浓度进行相关性分析, 也得出很好的线性关系^[28]. 因此尽管气溶胶化学组分存在时空尺度的变化, 但其散射系数与细粒子 (PM_1 或者 $\text{PM}_{2.5}$), 甚至是 PM_{10} 之间都具有很好的线性相关性.

颗粒物消光能力可以用质量消光、散射和吸收效率 (单位质量浓度的颗粒物消光、散射和吸收系数, 单位 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 来表征. 已开展的气溶胶光学特性的观测中, 质量消光、散射和吸收效率呈现不同的时空变化. Chow 等总结了不同地区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量散射效率, 美国 Bakersfield 冬季为 $3.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 1997 年 Mexico City 冬季为 $5.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 其他地区为 $2-3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[29]. Waggoner 和 Weiss 总结 $\text{PM}_{2.5}$ 质量散射效率为 $2.94-3.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[30]. 与 Bergin 等在北京的研究结果 $2.3-3.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 较为相近^[31]. 古金霞等对天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 干散射效率的季节变化特征进行研究, 其中冬季干散射效率最大, 达到 $5.18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 高于其他研究结果; 由于春季多风沙, 其散射效率仅为 $1.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[32]. 与 Xu 等 ACE-Asia 观测结果相似, 榆林沙尘期间为 $1.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 以局地源贡献为主的污染天为 $3.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[28]. 临安 $\text{PM}_{2.5}$ 干散射和吸收效率分别为 $4.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[33]. Bond 和 Bergstrom 对气溶胶吸收效率进行了系统总结, 发现其变化范围为 $5-13 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 近源处 (如柴油机发动机以及隧道中) 质量吸收效率为 $6-9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 而普遍使用的黑碳吸收效

率值($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)是对水中黑碳的测量结果,因为水吸收截面要比空气大,所以该数值在一定程度上偏高,综合对比后他们认为 $7.5 \pm 1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 是表征新鲜排放黑碳气溶胶吸收系数的最佳参数,但因大气气溶胶出现老化等问题,该值会出现不同的变化^[20].因此,除了气溶胶质量浓度外,还需要评估其他不同影响因素对气溶胶消光的贡献.

2.2 粒径谱分布的影响

气溶胶粒径分布是影响不同粒径气溶胶化学组分在消光效率上差异的主要原因,当颗粒物粒径与入射光波长相近,其对消光的贡献要大于其他粒径范围的粒子^[13].外场观测也表明 PM_1 的消光占主要作用,对颗粒物消光贡献可达 70% 以上^[26, 31].INDOEX 实验中 PM_1 和 PM_{10} 质量消光效率分别为 $4.0\text{—}5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.7\text{—}4.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[34].珠三角新垦地区模拟得到 PM_1 质量消光效率为 $7.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而 PM_{10} 为 $4.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[35],说明亚微米模态的颗粒物对气溶胶消光极为重要.对于给定波长,消光效率是粒径的函数,因此其散射和吸收系数会呈现不同的粒径谱分布特征.化学组分消光的谱分布可以通过颗粒物粒径谱及不同粒径化学组分的数值模型得到.Cheng 等模拟表明,非海盐硫酸盐散射曲线为单模态分布,峰值在 $0.5 \mu\text{m}$ 左右,元素碳吸收峰值为 $0.3 \mu\text{m}$;而海盐、硝酸盐和有机物(Particulate organic matter, POM) 散射粒径分布都为三模态,最大峰值分别出现在 $0.6, 0.5, 0.5 \mu\text{m}$ 左右.进一步对 PM_1 和 PM_{10} 颗粒物模拟计算,其结果为 PM_1 中海盐、硝酸盐、硫酸盐和 POM 的质量散射系数为 $4.1, 7.6, 7.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而 PM_{10} 的分别为 $1.4, 2.5, 5.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26]. PM_{10} 模拟得到的各化学组分质量散射效率与 Hand 和 Malm 总结的 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的质量散射效率相近,低于相应 PM_1 的值^[36].

2.3 相对湿度的影响

干状态下(Relative humidity, $\text{RH} < 60\%$) 颗粒物浓度是影响气溶胶光学性质的最重要因素,其次是气溶胶粒子谱分布和复折射指数,最后是颗粒物形态;而在湿状态下($\text{RH} > 60\%$),相对湿度对光学特性有重要影响,因为气溶胶的粒径谱、折射率、质量浓度等参数是相对湿度的函数^[37].化学组分随相对湿度的变化可进行潮解和风化^[38],在高湿度下干粒子吸湿增长, RH 达到 80% 时吸湿水分可占到气溶胶总质量 50%^[39],粒径可增大到对可见光散射更加有效的粒径范围内.达到潮解点之后,粒径迅速增大,散射、吸收或者消光截面会增大,根据 Mie 理论前向散射率会迅速增大,尤其是含有硫酸盐和硝酸盐的亲水性气溶胶粒子^[40].因此湿度对气溶胶的消光系数有很大影响.

研究中常用气溶胶粒子散射吸湿增长因子 $f(\text{RH})$ 来表征相对湿度对其散射效率的影响,其公式如下^[21]:

$$f(\text{RH}) = b_{\text{sp, RH}} / b_{\text{sp, dry}} \quad (5)$$

式中, $b_{\text{sp, RH}}$ 、 $b_{\text{sp, dry}}$ 分别为环境湿度和干状态下($\text{RH} < 20\%$, 有的研究为 $\text{RH} < 40\%$) 的气溶胶散射系数.

目前国内外从实验室、外场观测和数值模拟方面开展纯化学物种和环境气溶胶光学性质吸湿增长规律研究.Covert 等在实验室得到 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 H_2SO_4 等散射系数与相对湿度的拟合曲线^[37].Tang 等采用单颗粒悬浮技术研究常见硫酸盐、硝酸盐、 H_2SO_4 和 NaCl 的热动力学和光学特性,得出相对湿度与颗粒物质量、粒径、密度的函数关系曲线,总结出基于 Kelvin 效应的经验拟合公式.根据 Mie 理论,进一步计算不同粒径、化学组分和混合状态的散射效率,得到 $f(\text{RH})$ 的拟合曲线,其中化学成分的影响大于粒径, H_2SO_4 和 NaCl 的散射效率显著大于其他的无机组分^[39, 41-42].此后,不少学者采用双电迁移性颗粒物吸湿分析仪(Hygroscopic tandem differential mobility analyzer, HTDMA) 或者电迁移性颗粒物吸湿分析仪(Hygroscopic differential mobility particle sizer, HDMPMS) 研究气溶胶吸湿性质,有机组分(如己二酸等)由于其憎水性,吸湿增长不明显^[43],而无机组分的吸湿增长的规律结果之间的平行性较好^[37, 43-46].

以往研究中,不管实验室研究还是外场观测,可以利用以下经验公式进行颗粒物粒径和光学吸湿增长曲线拟合^[21, 25, 47-50]:

$$f(\text{RH}) \text{ 或 } G(\text{RH}) = ((1 - \text{RH}/100)/(1 - \text{RH}_0/100))^{-a} \quad (6)$$

式中, $\text{RH}_0 = 30\%$ 作为参考干状态,但不同研究干状态条件有所不同.

目前外场实验常采用 HTDMA 或 HDMPMS 和浊度计相结合研究气溶胶光散射特性随相对湿度的变化规律.Day 等指出环境湿度下气溶胶散射系数比干状态下大 20% 左右,在任何 RH 下,硫酸盐浓度较高

时, $f(\text{RH})$ 较高, 而当矿物尘或者有机碳浓度较高时, $f(\text{RH})$ 反而变小^[21]. 化学组分差异是引起 $f(\text{RH})$ 不同的主要原因, 不同源的 $f(\text{RH})$ 有很大的差异. McInnes 等基于对气溶胶粒径谱、化学组分和散射系数的观测, 得到 $f(\text{RH})$ 与 RH 的拟合关系式. 人为污染源的 $f(85\%)$ 为 1.7 ± 0.1 , 低于海洋气溶胶的 2.7 ± 0.4 ^[49]. 刘新罡和张远航等总结了目前大型实验 (ACE-1、ACE-12、Asia、INDOEX、RPIDE-RPD 和 CARE-Beijing) 中气溶胶吸湿增长因子, 其中海洋型气溶胶 $f(\text{RH})$ 最大, 可达到 2.68, 而人为源气溶胶次之, 变化范围为 1.46—2.75, 而生物质燃烧排放的气溶胶散射吸湿增长因子最小, 仅为 1.16—1.60. 其与生物质燃烧产物中黑碳质量分数偏大有明显关系^[51].

相对湿度对气溶胶光学性质影响的数值模拟是基于实验测量之上. 首先确定颗粒物粒径的吸湿增长规律, 得到不同湿度下颗粒物和水分粒径分布, 然后再根据 Mie 理论计算该相对湿度下或者干状态下的各种光学性质, 模拟值在一定的不确定范围内能较好地匹配实测值^[26, 49, 52-56]. Eldering 等在 INDOEX 观测实验中, 模拟了气溶胶在不同相对湿度下的散射效率、单向散射率 (颗粒物散射与消光的比值) 和吸收效率, 当 RH 从 20% 变化至 90% 时, $f(\text{RH})$ 的变化范围为 0.91—1.12, 单向散射率在 $\text{RH} = 80\%$ 处的均值为 0.86, 即在高湿度条件下, 气溶胶的单散射反照率对相对湿度有很强的依赖性^[56]. 杨军等结合重庆实测气溶胶资料^[57], 利用 Mie 散射原理计算了不同湿度条件下单个气溶胶粒子的光学特性参数. 结果表明在波长为 500 nm 附近太阳辐射处, 相对湿度对气溶胶粒子吸收影响比较显著; 当 RH 在 65%—95% 时, 其对气溶胶粒子群体光学参数和大气增温率的影响在量级上可以与气溶胶粒子浓度成倍改变的影响相比拟. 程雅芳等人基于气溶胶微物理和化学性质原位观测, 结果表明随着相对湿度从 30% 增长到 80% 和 90%, 散射系数可以增强 1.54 和 2.31 倍. 当存在内混或“核-壳”混合的元素碳时, 颗粒物吸湿增长对其光吸收系数的影响具有“两面性”, 一方面水分使颗粒物粒径增大, “聚焦效应”被放大, 其光吸收作用增大; 另一方面吸湿过程中, 颗粒物混合平衡折射率会降低, 颗粒物的光吸收作用会被削弱. 因此较难对气溶胶吸收系数的吸湿增长曲线做出参数化拟合. 新垦地区颗粒物水溶性成分所吸收的水分对能见度的降低有显著贡献 (约占 50%)^[26]. 因此对实际大气气溶胶的光学性质进行模拟时, 不考虑相对湿度或者气溶胶中的水分含量将会给模拟结果引入很大的误差.

2.4 元素碳混合状态的影响

实际大气气溶胶是各种化学成分的复杂混合物. 研究中常用混合状态来描述元素碳与其他非光吸收性物种的混合方式. 研究中元素碳混合状态模型包含: 外混 (external mixture); 内混 (internal mixture); “核-壳”混合 (coated mixture). 外混状态时, 元素碳与气溶胶其他成分分别单独存在; 内混状态时, 元素碳与其他气溶胶化学组分完全均匀混合, 而“核-壳”混合时, 元素碳被其他非光吸收物种均匀混合组成的壳包裹^[20, 58]. 外混状态的气溶胶光学特性为各气溶胶粒子光学性质的加权. 而内混或者核-壳状态气溶胶的各粒子之间存在多次散射或吸收相互作用, 其总光学特性不是各成分的简单加权.

元素碳的混合状态通过改变气溶胶的粒径、亲/疏水性、密度和复折射指数等性质, 影响其散射和吸收等光学性质^[59-60]. 元素碳作为气溶胶中最主要的光吸收成分, 因对短波和长波辐射均有强烈的吸收作用, 比矿物尘的质量吸收系数大两个数量级^[61]. 当元素碳内混时, 可“聚焦”更多的辐射与光吸收物质相互作用, 使颗粒物的光吸收作用放大. 不少研究都表明内混状态对元素碳的光吸收具有放大效应^[62-65]. Fuller 等通过模拟发现当元素碳与硫酸盐液滴内混时, 吸收截面会增大, 吸收作用增大 2.5—4 倍^[66]. Schnaiter 等发现元素碳与有机物内混时, 吸收截面积是外混状态的 1.8—2.1 倍^[63]. Adachi 等利用透射电镜观察墨西哥城市粒径为 0.05—0.3 μm 的单颗粒气溶胶, 根据元素碳的形态特征, 与硫酸盐区分研究其混合状态. 结果表明该城市超过一半的气溶胶是核-壳混合方式, 元素碳、有机物和硫酸盐占颗粒物的体积比例可达 80%. 核-壳混合也会放大气溶胶的光学吸收特性^[64]. 因此由于城市气溶胶复杂的混合状态, 其等量气溶胶光吸收量比外混状态的大^[67]. Bond 等计算了核-壳混合对颗粒物光吸收的放大效应, 也表示大气中老化气溶胶的光吸收作用被放大 1.5 倍^[68]. 郝丽等利用 Mie 模型计算了元素碳和硫酸盐的混合气溶胶在 3 种不同混合状态下的光学参数, 指出单向散射反照率和吸收效率因子对元素碳含量和混合方式很敏感, 对比 3 种混合模型的光吸收系数, 内混 > 核-壳 > 外混^[69]. Cheng 等通过气溶胶微物理性质和化学组分的测定, 利用修正的积分 Mie 模型计算外混和内混条件下干气溶胶的吸收系数, 发现内混状态下 630 nm 的吸收系数是外混状态的 2.3 倍^[70].

元素碳混合状态的光学特性变化在湿状态下会更加明显, Lesins 等对元素碳和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的内混和外混情形的光学性质进行研究, 对于元素碳与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的典型混合比, 干气溶胶内混状态下的单向散射反照率比外混的低 22%, 消光系数差别不大; 而加湿至 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的潮解点时, 两者之间消光系数的差别可达到 50%^[60]. Khalizov 等也指出相对湿度达到 80% 时, 包裹有 H_2SO_4 的元素碳气溶胶, 其散射和吸收系数增大分别约 14 和 1.4 倍, 质量吸收系数从 $8.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $12.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[71].

以往颗粒物消光系数经验公式或者拟合关系式都是基于化学组分以外混状态存在得到; 而内混时, 其消光能力显著增大^[60, 63, 68, 72-73]. 除了排放源元素碳与其他化学组分呈外混状态外^[74-75], 其他大多情况下与硫酸盐和有机物呈内混状态^[72]. 尽管元素碳占气溶胶质量比例较低, 但其不同混合状态对光吸收的放大以及其质量消光效率是其他化学物种的 2—3 倍, 在某些地区其消光贡献可达到一半以上^[65]. 因此在消光计算时, 必须考虑元素碳的混合状态.

2.5 颗粒物化学组分对其消光性质的影响

化学组分的质量消光、散射和吸收效率可以通过两种方法进行计算: 一是建立在颗粒物数浓度、化学成分粒径谱分布测量及各化学组分复折射率假设的 Mie 模型模拟, 可由公式 (3) 计算得到; 二是对光学参数和化学组分质量浓度进行多元线性回归^[76].

Hand 和 Malm 总结了不同研究得到的气溶胶化学组分消光系数, 其中 Mie 理论计算得到硫酸盐、硝酸盐、POM、矿物尘-细粒子、矿物尘-粗粒子、海盐-细粒子和海盐-粗离子的质量散射效率分别为 2.5 ± 1.1 、无、 5.5 ± 1.6 、 3.4 ± 0.5 、 0.7 ± 0.2 、 $5.3 \pm 0.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.2 \pm 0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 拟合得到的分别为 3.2 ± 1.1 、 4 ± 2 、 2.3 ± 1.0 、 3 ± 2 、 0.4 ± 0.08 、 $4.0 \pm 1.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.6 \pm 1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[36]. 与之前的拟合结果不同, Yuan 等通过多元线性回归得到高雄市大气颗粒物中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 以及 POM 的质量散射系数分别为 4.6、6.7、 $3.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[77]. 拟合结果之间存在较大的差异的主要原因, 可能是此方法要求样本量大, 重构的各化学组分质量浓度之和与气溶胶质量闭合, 以及样本之间光学参数的变化不与各组分浓度的变化相关^[76].

美国 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment) 监测网络自 1998 年起在联邦一类区进行了长期的颗粒物和大气能见度的观测. 利用 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{2.5-10}$ 化学组分的质量浓度及其消光效率, 重构了颗粒物消光系数 b_{ext} . 该公式将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、光吸收碳 (Light-absorbing carbon, LAC)、POM、矿物尘 (Soil) 和海盐 (Sea salt, SS) 等 5 类化学物种纳入, 并假定颗粒物为球形、干颗粒消光效率不变且各化学组分外部混合, 其中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和海盐依据其吸湿性赋予一个基于月均相对湿度的非线性湿度修正因子^[78-79]. 即:

$$b_{\text{ext}} (\text{Mm}^{-1}) = \sum \text{干消光系数} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \times \text{吸湿增长因子} \times \text{化学组分的浓度} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) \\ = 3f(\text{RH}) [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 3f(\text{RH}) [\text{NH}_4\text{NO}_3] + 4[\text{POM}] + 10[\text{LAC}] + 1[\text{Soil}] + \\ 1.7f(\text{RH})[\text{SS}] + 0.6\text{PM}_{2.5-10} + 10 \quad (7)$$

式中, 干消光效率是 $\text{PM}_{2.5}$ 各干颗粒组分的散射或吸收效率; $f(\text{RH})$ 为基于月均相对湿度的非线性湿度修正因子; 硫酸盐和硝酸盐分别假定以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在, $\text{PM}_{2.5-10}$ 为粗颗粒物; 最后一项为瑞利散射. 该公式在 2000 年的消光系数经验公式的基础上, 首次将海盐纳入, 并将有机碳转换系数改为 1.8.

姚婷婷等将深圳市 2009 年冬季 PM_1 的主要化学组分质量浓度及其光学参数, 进行多元线性回归得到拟合公式 (公式 8). 结果表明消光系数的拟合值和观测值吻合^[80]:

$$b_{\text{ext}} (\text{Mm}^{-1}) = (2.28 \pm 0.07) f(\text{RH}) [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + (2.33 \pm 0.15) f(\text{RH}) [\text{NH}_4\text{NO}_3] + \\ (4.05 \pm 0.08) [\text{POM}] + (9.18 \pm 0.06) [\text{LAC}] + (6.53 \pm 2.09) \quad (8)$$

因此, 通过经验拟合公式将消光系数分配给各相关的大气成分, 进行消光收支分析, 可以评估这些成分的含量变化对能见度变化影响. 2011 年 IMPROVE 报告指出, 美国东部及大部分区域气溶胶化学消光的主要成分为硫酸盐和有机物, 而在西部某些地区硝酸盐却是主要消光化学组分^[78]. McDonald 和 Shepherd 参考 IMPROVE 消光系数经验公式, 对加拿大 1994—2000 年的 $\text{PM}_{2.5}$ 进行化学组分消光系数计算, 发现不同地区主导能见度降低的化学组分不同, 但是整体上硫酸盐和有机物的散射作用是能见度降低的主要原因^[81]. 程雅芳等基于各化学组分复折射率假设的外混 Mie 模型进行数值模拟, 解析珠三角新垦地区颗粒物光学性质的化学贡献, 也表明 PM_1 中硫酸盐和有机物对能见度均有很大的影响^[26].

目前国内利用美国 IMPROVE 经验公式或多元线性回归计算各化学组分消光贡献^[77, 82-88]. 国内各大城市消光系数均值在 300 Mm^{-1} 以上(表 2), 高于国外城市, 如澳大利亚的布里斯本^[14] (65 Mm^{-1})、墨西哥^[89] (199.98 Mm^{-1})、西班牙的格拉纳达^[90] (110 Mm^{-1}) 和美国^[91] ($22-105 \text{ Mm}^{-1}$). $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 POM 是主要的消光化学组分, 占颗粒物消光系数的 70% 以上. 西安市大气颗粒物消光系数远高于国内其他城市, 且在不同能见度下, POM 和 LAC 随着能见度的下降, 其消光贡献也下降, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 却相反, 当能见度小于 10 km 时, 尤其是小于 5 km 时, 两者的消光贡献将近 80%, 这可能是无机组分质量浓度在重污染条件下大幅度上升, 且由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的强吸湿性, 引起颗粒物粒径增大和含水量增加. 同样情况出现在 2006 年的北京, 清洁天 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的消光贡献率仅为 26.5%, 而在雾霾天其贡献率却增至 44.6%, 有机物却从 21.8% 降至 13.6%. 广州市气溶胶化学组分消光系数在 $373-548 \text{ Mm}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在气溶胶消光中起主导作用, 占 32% 以上, POM 其次 (20% 左右), 而值得注意的是, NH_4NO_3 的消光贡献率随着年份有小幅的增长, 可能原因是近年来机动车数量的增多, 导致 NH_4NO_3 在颗粒物中比例有所增长. Tao 等根据多元线性回归得到 2010 年广州消光拟合公式, 发现不同季节各化学组分贡献率呈现不同的变化特征, 其中秋季 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的消光贡献率达到 60%, NH_4NO_3 冬季最大 (29%), POM 夏季最大 (23%). 相对于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 POM 而言, 粗粒子的消光系数较小, 为 5.0%—20.4%. 深圳 PM_1 的消光系数小于其他城市, 仅为 290 Mm^{-1} , 而 POM 贡献远高于其他地区, 达到 45%. 因此 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 对消光贡献起到重要作用, 消光贡献率可达到 50% 以上, 特别是在能见度较低的重污染天. 进行能见度改善时, 亟待对二次无机组分的前体物二氧化硫以及氮氧化物进行控制.

表 2 国内大气消光特性研究结果

Table 2 The summary of research results in China on aerosol optical properties

地区	观测时间	化学组分消光贡献比例/%									$\text{PM}_{2.5}^g$
		$b_{\text{ext}}/\text{Mm}^{-1}$	硫酸铵	硝酸铵	POM	LAC	海盐	矿物尘	粗粒子	NO_2	
高雄 ^[77]	2000 年; 春季	418.0	29.0	28.0	22.0	20.0	—	—	—	5.0	66
广州 ^[26]	2004 年; 秋季	403.0 ^a	44.0	<5	17.0	17.0	<5	—	—	—	
济南 ^[82]	2004—2005 年	292.0	41.0	20.0	22.0	18.0	—	—	—	—	138
北京 ^[83]	2006 年; 夏季	895.0	35.6	18.8	17.7	13.5	—	—	14.6	—	
	灰霾天		44.6	22.3	13.6	10.8	—	—	8.7	—	
	清洁天		26.5	15.2	21.8	16.1	—	—	20.4	—	
广州 ^[84]	2007 年; 春季	373.0	40.1	16.0	22.3	21.6	—	—	—	—	79.2
深圳 ^[80]	2009 年; 冬季	290.0 ^a	24.0	12.0	45.0	17.0	—	—	—	—	
西安 ^[85]	2009 年	912	39.8	23.1	23.8	9.1	—	3.4	—	0.8	88
		380.9 ^b	30.2	8.4	38.5	12.9	—	8.3	—	1.7	96
		574.3 ^c	32.6	16.1	31.4	12.8	—	5.8	—	1.3	118.2
		1390.0 ^d	43.7	27.3	19.2	7.3	—	1.8	—	0.6	183.4
		5342.0 ^e	49.9	27.9	16.2	4.6	—	1.2	—	0.3	511.8
天津 ^[86]	2009 年; 春季	438.5	33.1	22.0	—	—	—	15.6	2.8		
广州 ^[84]	2009—2010 年	326 ^f	50.0	18.0	19.0	—	5.0	3.0	5.0	—	76.8
广州 ^[87]	2010 年; 春季	548.6	35.0	22.9	16.1	11.8	4.7	—	—	9.6	103
广州 ^[88]	2010 年; 冬季	408.0	32.0	20.0	28.0	6.0	—	—	—	—	70.8

注: a, 拟合的 PM_1 的消光系数; b, c, d, e 分别为能见度 > 10 km, 10 km < 能见度 < 5 km, 5 km < 能见度 < 1 km, 能见度 < 1 km 条件下的实测消光系数; f, 颗粒物的散射系数; g, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

3 大气消光性质研究的不足与未来展望

在仪器观测方面, 气溶胶吸收特性测量尚存在较大的不确定性. 因此需对不同观测技术的比较和分析, 定量评估气溶胶吸收系数的不确定性是下一步亟待解决的问题.

基于 Mie 理论的数值模型对散射系数、吸收系数和消光系数的计算也存在一定的误差, 主要是因为: 首先, 相对湿度和气溶胶成分的变化会引起折射指数的变化. Bond 等认为纯散射的无机气溶胶的折

射指数较易确定,而对部分具有吸收作用的气溶胶折射指数则存在相当大的偏差^[23];其次,对 Mie 理论的求解建立在假设球型颗粒物的基础上,但颗粒物的形态不同,其消光性质也有差异.最后,假设重构的化学物种较少,且颗粒物化学组分粒径谱分布假设也过于简单.因此,鉴于其在实际中的广泛应用,亟待对 Mie 理论公式进行进一步的修正,并对气溶胶的吸湿性增长特性以及各化学组分的消光系数开展更深入的研究,以及在不同形态特征引起的气溶胶消光变化方面,应尽快积累足够多的数据以便进行模型计算,完善对数值模型的不确定性评估.

针对国内光学特性研究手段单一,且缺乏系统性的现状,亟待对其研究方法进行完善,以便能与大气订正、气候模型研究相适应.此外还需完善国内气溶胶消光系数和细粒子化学成分($\text{PM}_{2.5}$ 、离子成分、碳质组分和微量金属元素)的监测网络,校正气溶胶的吸湿增长因子,减少化学组分消光拟合公式结果与实测值之间的误差,从而准确定量各化学成分不同区域、季节的消光贡献,为城市空气质量改善提供科学的根据.

参 考 文 献

- [1] Han S, Bian H, Zhang Y, et al. Effect of aerosols on visibility and radiation in spring 2009 in Tianjin, China [J]. *Aerosol Air Qual Res*, 2012,12:211-217
- [2] Leibensperger EM, Mickley L, Jacob D, et al. Climatic effects of 1950—2050 changes in US anthropogenic aerosols-Part 1: Aerosol trends and radiative forcing [J]. *Atmos Chem Phys*, 2012,12(7):3333-3348
- [3] Lohmann U, Feichter J. Global indirect aerosol effects: A review [J]. *Atmos Chem Phys*, 2005,5(3):715-737
- [4] Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005,44(46):7520-7540
- [5] Ramanathan V, Crutzen P, Kiehl J, et al. Aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. *Science*, 2001,294(5549):2119-2124
- [6] Deng X, Tie X, Wu D, et al. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. *Atmos Environ*, 2008,42(7):1424-1435
- [7] Chang D, Song Y, Liu B. Visibility trends in six megacities in China 1973—2007 [J]. *Atmos Res*, 2009,94(2):161-167
- [8] Zhang X, Wang Y, Niu T, et al. Atmospheric aerosol compositions in China; spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols [J]. *Atmos Chem Phys*, 2012,12(2):779-799
- [9] Zhao P, Zhang X, Xu X, et al. Long-term visibility trends and characteristics in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmos Res*, 2011,101(3):711-718
- [10] 黄健, 吴兑, 黄敏辉. 1954—2004 年珠江三角洲大气能见度变化趋势 [J]. *应用气象学报*, 2008,19(1):61-70
- [11] 范引琪, 李春强. 1980—2003 年京津冀地区大气能见度变化趋势研究 [J]. *高原气象*, 2008,27(6):1392-1400
- [12] 马雁军, 左洪超, 张云海, 等. 辽宁中部城市群大气能见度变化趋势及影响因子分析 [J]. *高原气象*, 2005,24(4):623-628
- [13] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change* [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2012: 691-711
- [14] Chan Y, Simpson R, Mctainsh G H, et al. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques [J]. *Atmos Environ*, 1999,33(19):3237-3250
- [15] Anderson T, Covert D, Marshall S, et al. Performance characteristics of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter/backscatter nephelometer [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1996,13(5):967-986
- [16] Heintzenberg J, Wiedensohler A, Tuch T, et al. Intercomparisons and aerosol calibrations of 12 commercial integrating nephelometers of three manufacturers [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2006,23(7):902-914
- [17] Müller T, Nowak A, Wiedensohler A, et al. Angular illumination and truncation of three different integrating nephelometers: Implications for empirical, size-based corrections [J]. *Aerosol Sci Tech*, 2009,43(6):581-586
- [18] Anderson T L, Ogren J A. Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer [J]. *Aerosol Sci Tech*, 1998,29(1):57-69
- [19] 范学花, 陈洪滨, 夏祥鳌. 中国大气气溶胶辐射特性参数的观测与研究进展 [J]. *大气科学*, 2013,37(2):477-498
- [20] Bond T C, Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review [J]. *Aerosol Sci Tech*, 2006,40(1):27-67
- [21] Day D E, Malm W C, Kreidenweis SM. Aerosol light scattering measurements as a function of relative humidity [J]. *J Air Waste Manage*, 2000,50(5):710-716
- [22] Charlson R. Atmospheric visibility related to aerosol mass concentration: review [J]. *Environ Sci Technol*, 1969,3(10):913-918
- [23] Ettinger H J, Royer G W. Visibility and mass concentration in a nonurban environment [J]. *Japca J Air Waste Ma*, 1972,22(2):108-111
- [24] 陈义珍, 赵丹, 柴发合, 等. 广州市与北京市大气能见度与颗粒物质量浓度的关系 [J]. *中国环境科学*, 2010(007):967-971

- [25] Carrico C M, Bergin M H, Xu J, et al. Urban aerosol radiative properties: Measurements during the 1999 Atlanta Supersite Experiment [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2003,108(D7)
- [26] 程雅芳, 张远航, 胡敏, 等. 珠江三角洲大气气溶胶辐射特性: 基于观测的模型及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 60-189
- [27] Koloutsou-Vakakis S, Carrico CM, Kus P, et al. Aerosol properties at a midlatitude Northern Hemisphere continental site [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2001,106(D3):3019-3032
- [28] Xu J, Bergin M H, Greenwald R, et al. Aerosol chemical, physical, and radiative characteristics near a desert source region of northwest China during ACE-Asia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2004,109(D19)
- [29] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, et al. Comparability between $PM_{2.5}$ and particle light scattering measurements [J]. *Environ Monit Assess*, 2002,79(1):29-45
- [30] Waggoner A P, Weiss R. Comparison of fine particle mass concentration and light scattering extinction in ambient aerosol [J]. *Atmos Environ* (1967), 1980,14(5):623-626
- [31] Bergin M, Cass G, Xu J, et al. Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2001,106(D16):17969-17980
- [32] 古金霞, 董海燕, 白志鹏, 等. 天津市颗粒物散射消光特征及化学组分贡献研究 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(1):17-22
- [33] Xu J, Bergin M, Yu X, et al. Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China [J]. *Atmos Environ*, 2002,36(2):161-173
- [34] Quinn P K, Coffman D J, Bates T S, et al. Aerosol optical properties during INDOEX 1999: Means, variability, and controlling factors [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2002,107(D19)
- [35] Cheng Y, Wiedensohler A, Eichler H, et al. Aerosol optical properties and related chemical apportionment at Xinken in Pearl River Delta of China [J]. *Atmos Environ*, 2008,42(25):6351-6372
- [36] Hand J L, Malm W C. Review of the IMPROVE equation for estimating ambient light extinction coefficients [M]. United States. National Park Service: CIRA, Colorado State University, 2007: 52-110
- [37] Covert D S, Charlson R, Ahlquist N. A study of the relationship of chemical composition and humidity to light scattering by aerosols [J]. *J Appl Meteorol*, 1972,11:968-976
- [38] Rood M, Covert D, Larson T. Hygroscopic properties of atmospheric aerosol in Riverside, California [J]. *Tellus B*, 1987,39(4):383-397
- [39] Tang I N. Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 1996,101(D14):19245-19250
- [40] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles [M]. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, 2004: 287-324
- [41] Tang I, Munkelwitz H. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance [J]. *J Geophys Res*, 1994,99(D9):18801-18808
- [42] Tang I N. Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance [J]. *J Geophys Res*, 1997,102(D2):1883-1893
- [43] 王轩, 陈建华, 陈建民, 等. 实验室发生纳米气溶胶吸湿性表征 [J]. *环境科学研究*, 2011,24(6):621-631
- [44] Hämeri K, Laaksonen A, Väkevä M, et al. Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2001,106(D18):20749-20757
- [45] Hämeri K, Väkevä M, Hansson H C, et al. Hygroscopic growth of ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility analyzer [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2000,105(D17):22231-22242
- [46] Swietlicki E, Zhou J, Berg O H, et al. A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour [J]. *Atmos Res*, 1999,50(3):205-240
- [47] Swietlicki E, Zhou J, Covert D S, et al. Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2 [J]. *Tellus B*, 2000,52(2):201-227
- [48] Hänel G. The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air [J]. *Adv Geophys*, 1976,19(1):73-188
- [49] McInnes L, Bergin M, Ogren J, et al. Apportionment of light scattering and hygroscopic growth to aerosol composition [J]. *Geophys Res Lett*, 1998,25(4):513-516
- [50] Malm W C, Day D E, Kreidenweis S M. Light scattering characteristics of aerosols as a function of relative humidity: Part I—A comparison of measured scattering and aerosol concentrations using the theoretical models [J]. *J Air Waste Manage*, 2000,50(5):686-700
- [51] 刘新罡, 张远航. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展 [J]. *气候与环境研究*, 2010,15(6):806-816
- [52] Sasano Y, Browell E V. Light scattering characteristics of various aerosol types derived from multiple wavelength lidar observations [J]. *Appl Optics*, 1989,28(9):1670-1679
- [53] Ackermann J. The extinction-to-backscatter ratio of tropospheric aerosol: A numerical study [J]. *Journal of atmospheric and oceanic technology*, 1998,15(4):1043-1050
- [54] Eichler H, Cheng Y, Birmili W, et al. Hygroscopic properties and extinction of aerosol particles at ambient relative humidity in South-

- Eastern China [J]. *Atmos Environ*, 2008,42(25):6321-6334
- [55] Bundke U, Hanel G, Horvath H, et al. Aerosol optical properties during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98) [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2002,107(D21)
- [56] Eldering A, Ogren J A, Chowdhury Z, et al. Aerosol optical properties during INDOEX based on measured aerosol particle size and composition [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2002,107(D22)
- [57] 杨军, 李子华, 黄世鸿. 相对湿度对大气气溶胶粒子短波辐射特性的影响 [J]. *大气科学*, 1999,23(2):239-247
- [58] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001,409(6821):695-697
- [59] 王雷, 葛茂发, 王炜罡. 烟炱气溶胶的光学辐射特性研究 [J]. *环境化学*, 2011,30(1):120-129
- [60] Lesins G, Chylek P, Lohmann U. A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2002,107(D10)
- [61] Yang M, Howell S, Zhuang J, et al. Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China—interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009,9(6):2035-2050
- [62] Moffet R C, Prather K A. In-situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimates [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009,106(29):11872-11877
- [63] Schnaiter M, Linke C, Möhler O, et al. Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 2005,110(D19)
- [64] Adachi K, Buseck P. Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City [J]. *Atmos Chem Phys*, 2008,8(21):6469-6481
- [65] Horvath H. Atmospheric light absorption—A review [J]. *Atmos Environ Part A General Topics*, 1993,27(3):293-317
- [66] Fuller K A, Malm W C, Kreidenweis S M. Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 1999,104(D13):15941-15954
- [67] Heintzenberg J. Light scattering parameters of internal and external mixtures of soot and non-absorbing material in atmospheric aerosols [C]. *Proceedings of the Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*; 1978
- [68] Bond T C, Habib G, Bergstrom RW. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 2006,111(D20)
- [69] 郝丽, 杨文, 吴统文, 等. 黑碳-硫酸盐混合气溶胶的辐射特性分析 [J]. *高原气象*, 2010,29(5):1238-1245
- [70] Cheng Y F, Eichler H, Wiedensohler A, et al. Mixing state of elemental carbon and non-light-absorbing aerosol components derived from in situ particle optical properties at Xinken in Pearl River Delta of China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 2006,111(D20)
- [71] Khalizov A F, Xue H, Wang L, et al. Enhanced light absorption and scattering by carbon soot aerosol internally mixed with sulfuric acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009,113(6):1066-1074
- [72] Zhang R, Khalizov A F, Pagels J, et al. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008,105(30):10291-10296
- [73] Yu H, Wu C, Wu D, et al. Size distributions of elemental carbon and its contribution to light extinction in urban and rural locations in the pearl river delta region, China [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010,10(11):5107-5119
- [74] Mallet M, Roger J, Despiou S, et al. A study of the mixing state of black carbon in urban zone [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 2004,109(D4)
- [75] Covert D S, Heintzenberg J. Measurement of the degree of internal/external mixing of hygroscopic compounds and soot in atmospheric aerosols [J]. *Sci Total Environ*, 1984,36:347-352
- [76] Charlson R, Anderson T, Rodhe H. Direct climate forcing by anthropogenic aerosols: Quantifying the link between atmospheric sulfate and radiation [J]. *Contributions to atmospheric physics*, 1999,72(1):79-94
- [77] Yuan C S, Lee C G, Liu S H, et al. Correlation of atmospheric visibility with chemical composition of Kaohsiung aerosols [J]. *Atmos Res*, 2006,82(3):663-679
- [78] Hand J, Copeland D, Day A, et al. Spatial and seasonal patterns and temporal variability of haze and its constituents in the United States: Report V: June 2011 [R]. Cooperative Institute for Research in the Atmosphere for the IMPROVE program, 2011
- [79] Malm W C, Hand J L. An examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program [J]. *Atmos Environ*, 2007,41(16):3407-3427
- [80] 姚婷婷, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳市冬季大气消光性质与细粒子化学组成的高时间分辨率观测和统计关系研究 [J]. *中国科学: 化学*, 2010(8):1163-1171
- [81] McDonald K, Shepherd M. Characterization of visibility impacts related to fine particulate matter in Canada [J]. *J Air Waste Manage*, 2004,54(9):1061-1068
- [82] Yang L X, Wang D C, Cheng S H, et al. Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual range impairment in Jinan, China [J]. *Sci Total Environ*, 2007,383(1):164-173

- [83] Han T, Liu X, Zhang Y, et al. Characteristics of aerosol optical properties and their chemical apportionments during CAREBeijing 2006 [J]. DOI: 10.4209/aaqr.2013.06.0203
- [84] Tao J, Ho K F, Chen L, et al. Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring [J]. Particuology, 2009, 7(1):68-75
- [85] Cao J J, Wang Q y, Chow J C, et al. Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China [J]. Atmos Environ, 2012, 59:559-566
- [86] 姚青, 韩素芹, 毕晓辉. 天津 2009 年 3 月气溶胶化学组成及其消光特性研究 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(2):214-220
- [87] Tao J, Cao J J, Zhang R J, et al. Reconstructed light extinction coefficients using chemical compositions of PM_{2.5} in winter in Urban Guangzhou, China [J]. Adv Atmos Sci, 2012, 29:359-368
- [88] Wang X, Ding X, Fu X, et al. Aerosol scattering coefficients and major chemical compositions of fine particles observed at a rural site in the central Pearl River Delta, South China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1):72-77
- [89] Eidels-Dubovoi S. Aerosol impacts on visible light extinction in the atmosphere of Mexico City [J]. Sci Total Environ, 2002, 287(3):213-220
- [90] Lyamani H, Olmo F, Alados-Arboledas L. Light scattering and absorption properties of aerosol particles in the urban environment of Granada, Spain [J]. Atmos Environ, 2008, 42(11):2630-2642
- [91] Watson J G. Visibility: Science and regulation [J]. J Air Waste Manage, 2002, 52(6):628-713

安捷伦科技推出新型 PCR 试剂盒

——SureDirect 血液 PCR 试剂盒可用于扩展的基因分型和病原体检测研究

安捷伦科技公司近日推出新型 SureDirect 血液 PCR(聚合酶链反应)试剂盒.该试剂盒拓宽了公司 PCR 产品线,扩展了血源性疾病的基础和临床研究者在基因分型和病原体检测方法的应用.

安捷伦 SureDirect 血液 PCR 试剂盒涵盖公司最新的新型耐抑制剂性 DNA 聚合酶,从而在多种重要方面实现最优的样品到结果式工作流程.这些方法包括:

- 从血液和血液衍生物中直接进行 PCR 扩增,无需核酸提取;
- 消除 DNA 提取过程的 DNA 损失,同时减少样品混合的可能;
- 能够克服阻凝和血液 PCR 抑制,可实现宿主和病原体 DNA 的靶向扩增;
- 高 GC 含量和较长扩增子 DNA 的高效靶向序列扩增,为研究者在实验设计方面提供更大的灵活性.