

黑碳团簇气溶胶混合生长的红外吸收特性及长波辐射效应

郑利娟 程天海 吴保

Effect of aggregated black carbon aging on infrared absorption and longwave radiative forcing

Zheng Li-Juan Cheng Tian-Hai Wu Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 169201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.169201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.169201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用地球红外辐射的旋转飞行体姿态估计方法

Attitude estimator for spinning aircraft using earth infrared radiation field

物理学报.2016, 65(7): 079501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.079501>

普朗克权重订正对风云卫星快速正演精度的改进

An improvement in fast radiative transfer calculation of FengYun satellite by Planck weighting correction

物理学报.2014, 63(17): 179503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.179503>

黄土高原中部秋季干湿的年际和年代际环流异常特征及与海温的多尺度相关性研究

Interannual and interdecadal atmospheric circulation anomalies of autumn dry/wet over the loess plateau and its multi-scalar correlation to SST

物理学报.2013, 62(21): 219202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.219202>

中国旱涝时空分布特征分析

Spatiotemporal evolution of the droughts and floods over China

物理学报.2013, 62(13): 139203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.139203>

黑碳团簇气溶胶混合生长的红外吸收特性及长波辐射效应*

郑利娟¹⁾²⁾ 程天海^{1)†} 吴俣¹⁾

1)(中国科学院遥感与数字地球研究所, 北京 100101)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2017年4月20日收到; 2017年5月16日收到修改稿)

黑碳气溶胶是当前气溶胶辐射强迫评估中最不确定的因子. 本文通过构建黑碳的微物理模型, 分别模拟了新鲜状态的黑碳气溶胶和混合生长(老化)后被硫酸盐包裹的黑碳气溶胶, 利用叠加T矩阵方法计算获得了具有团簇形态和多成分混合的黑碳气溶胶红外吸收特性, 通过大气辐射传输模型模拟了黑碳气溶胶的长波辐射强迫, 分析了典型理化参数的敏感性. 发现黑碳混合生长可以显著增强其大气层顶的长波辐射强迫, 最高可达3倍. 而且, 包裹黑碳的硫酸盐半径越大, 将明显增强大气层顶的黑碳长波辐射强迫. 这些发现将有助于降低黑碳气溶胶气候效应评估的不确定性.

关键词: 气溶胶, 黑碳, 长波辐射强迫, 粒子吸收特性

PACS: 92.20.Bk, 92.70.Kb, 95.85.Hp, 52.25.Tx

DOI: 10.7498/aps.66.169201

1 引言

黑碳由化石燃料、生物燃料和生物质等不完全燃烧形成, 是气候增温效应仅次于二氧化碳的人为源^[1-3]. 黑碳气溶胶颗粒的微观形态非常复杂, 一般在排放初期的新鲜状态下呈现为数百个小粒子聚集成团的团簇状^[4,5]. 在大气中, 黑碳与硫酸盐、硝酸盐、有机物、沙尘等不同成分的气溶胶粒子通过相互包裹、附着和内嵌等方式发生混合生长(老化), 形成更加复杂的微观物理化学特性^[6,7]. 黑碳的混合生长增加了对于短波和长波辐射的吸收能力, 增强了其通过凝结核形成水云和冰云的能力, 直接和间接地影响地气系统的短波和长波辐射^[8,9]. 目前, 黑碳的混合生长对其短波辐射强迫的影响已经开展了一些研究, 取得了初步的成果^[10-14]. 然而, 具有团簇形态的黑碳气溶胶的混合生长对其长波辐射强迫的量化影响尚不清楚^[15].

在长波光谱范围内, 近期实验观测和数值模拟研究表明, 新鲜状态下黑碳气溶胶的复杂微观形态显著影响其红外吸收特性^[16-19]. 在热红外波段(15 μm), 基于团簇模型模拟的新鲜黑碳吸收截面大约是其等效球形假设的4倍左右^[20]. 而黑碳混合生长对于黑碳的红外吸收截面的量化影响有待研究, 当前常用的球形近似模型是否能够精确描述具有团簇形态和多成分混合方式的老化黑碳气溶胶的红外吸收特性也需要评估. 相比较而言, 黑碳混合生长引起的短波吸收截面的放大效应非常明显. 最新的实测和模拟指出, 在可见光波段, 硫酸盐或有机物包裹黑碳将导致黑碳吸收截面放大1.5到3.5倍以上, 其量化影响主要由气溶胶微观形态、混合方式和相对湿度等因素决定^[21-29]. 由于黑碳混合生长造成的微观物理化学参数变化, 对于黑碳红外吸收特性以及长波辐射强迫的量化影响, 是亟待解决的科学问题.

* 国家自然科学基金(批准号: 41401386, 41371015, 41001207)、国家高分辨率对地观测系统重大专项(批准号: 30-Y20A21-9003-15/17)和遥感科学国家重点实验室开放基金(批准号: OFSLRSS201619)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chength@radi.ac.cn

本文通过模拟黑碳的混合生长过程, 定量化研究了黑碳混合生长对其长波辐射强迫的影响, 旨在为黑碳气溶胶的气候评估提供理论支撑. 对于排放初期的黑碳气溶胶颗粒, 构建了具有松散团簇形态的微物理模型; 随着黑碳的混合生长, 黑碳颗粒被逐渐增大的硫酸盐包裹, 而且黑碳颗粒的团簇形态逐渐紧凑. 基于不同的成分体积比、形态特征和黑碳颗粒的分形结构, 模拟计算了不同混合生长状态的黑碳气溶胶红外吸收截面, 评估其相对于新鲜状态黑碳吸收截面的放大效应. 将黑碳气溶胶的光学特性引入大气辐射传输, 模拟不同混合生长状态下的大气层顶的辐射照度, 分别计算大气层顶的气溶胶辐射强迫, 分析黑碳混合生长对其长波辐射强迫的定量化影响.

2 黑碳气溶胶微物理模型

2.1 黑碳的微观形态

黑碳的微观形态和组成取决于化石燃料或生物质来源、燃烧过程和大气中的老化过程 [30,31]. 由显微镜图像可知, 排放初期的黑碳颗粒由数百个小的球形粒子聚集形成团簇形态 [32,33], 其结构可由分形定律 [34-36] 来描述:

$$N_s = k_0 \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f}, \quad (1)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} r_i^2, \quad (2)$$

其中, N_s 是团簇中小粒子的数量; a 是团簇中小粒子的平均半径; k_0 是分形因子; D_f 是分形维数; R_g 是回转半径, 表征团簇中总体聚集半径的偏差; r_i 是从第 i 个小粒子到团簇中心的距离.

2.2 黑碳老化机理模型

基于实验观测发现, 老化的黑碳颗粒常被不同大小的硫酸盐颗粒完全包裹 [6,7], 其团簇形态趋于紧凑 [22,23]. 利用扩散限制聚集算法, 构建黑碳颗粒的分形聚集结构, 分别模拟了新鲜状态下黑碳的松散团簇形态和老化状态下黑碳的紧凑团簇形态. 对于黑碳和硫酸盐组成的非均质气溶胶混合物, 将硫酸盐颗粒假设为球形, 对黑碳进行形态约束, 使得黑碳被硫酸盐完全包裹 [37].

黑碳的混合生长直接导致其团簇形态发生剧烈的变化. 前期的实测和模拟结果指出, 黑

碳颗粒的分形因子通常为 1.2, 而分形维数 (D_f) 一般从新鲜状态时的 1.8 变化到严重老化状态的 3.0 左右 [11]; 黑碳颗粒的小粒子平均半径通常在 0.01—0.025 μm 范围内 [38]; 单个黑碳颗粒中小粒子的数量通常为 50—300 个, 最多甚至可以高达约 800 [6]; 而大多数硫酸盐颗粒的体积等效半径通常在 0.2—1.0 μm 之间 [39].

为了研究黑碳气溶胶及其混合物的长波辐射特性, 在微物理模型构建中选取了典型的形态参数, 硫酸盐半径 ($R_{\text{sul}} = 0.15, \dots, 1.05 \mu\text{m}$), 黑碳单体数 ($N_s = 50, 100, 200, 300$) 和分形维数 ($D_f = 1.8, 2.4, 3.0$) 等形态参数是变化的, 而假设小粒子半径 ($a = 0.025 \mu\text{m}$) 和分形因子 ($k_0 = 1.2$) 是恒定的.

2.3 长波范围内气溶胶的复折射指数

黑碳的复折射指数采用 Chang 和 Charalampoulos [40] 提出的经验公式, 在 $0.4 \leq \lambda \leq 30 \mu\text{m}$ 波段范围内有效, 并得到 Bond 和 Bergstrom [38] 的

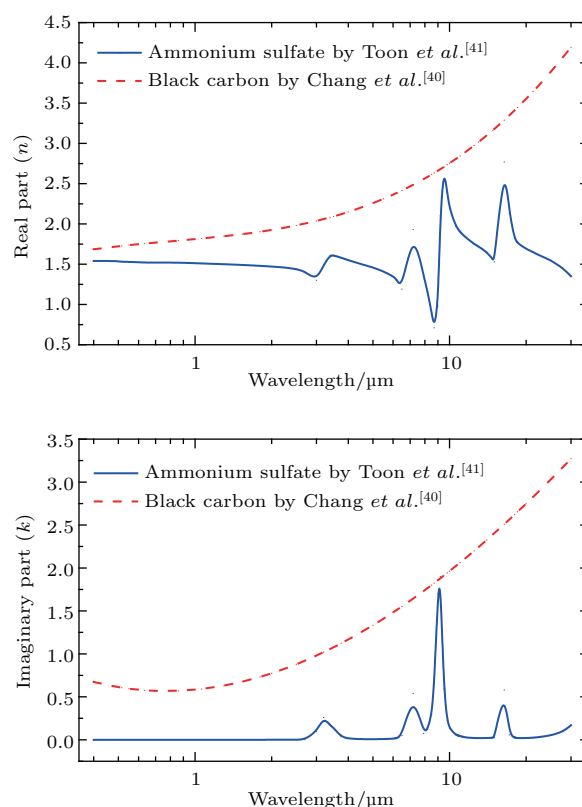


图1 (网刊彩色) 黑碳(红色虚线)和硫酸铵(蓝色实线)在 $0.4 \leq \lambda \leq 30 \mu\text{m}$ 波段的复折射指数 (a) 实部; (b) 虚部
Fig. 1. (color online) The (a) real and (b) imaginary parts of refractive indices of black carbon and ammonium sulfate aerosols in the visible and infrared range from $0.4 \mu\text{m}$ to $30 \mu\text{m}$.

推荐. 对于实数 (n) 和虚部 (k) 部分的表达式如下:

$$n = 1.811 + 0.1263 \ln \lambda + 0.027 \ln^2 \lambda + 0.0417 \ln^3 \lambda, \quad (3)$$

$$k = 0.5821 + 0.1213 \ln \lambda + 0.2309 \ln^2 \lambda - 0.01 \ln^3 \lambda. \quad (4)$$

基于上述经验公式, 在红外波段范围内, 黑碳气溶胶的复折射指数变化很大. 此外, 假定硫酸盐气溶胶主要成分是硫酸铵, 1976年, Toon等^[41]测量获得其在可见光和红外范围内的复折射指数. 图1描述了黑碳和硫酸铵在不同波段下的复折射指数. 本文假设这些气溶胶是干燥的, 不考虑相对湿度变化对于气溶胶复折射指数的影响.

3 黑碳气溶胶的光学辐射特性模拟

3.1 黑碳气溶胶的光学特性模拟

利用叠加T矩阵法模拟计算具有团簇形态的黑碳气溶胶光学特性. 通过对麦克斯韦方程进行求解, 将团簇中各个小粒子的T矩阵进行叠加, 计算整个团簇的光学特性, 分析获得团簇的随机取向截面和散射矩阵^[42-44]. 利用相同的微观物理化学参数, 随机构建多个不同的微物理模型, 分别利用叠加T矩阵法计算光学特性, 采用平均的方式获得反映这些微观物理化学参数的通用光学特性.

基于叠加T矩阵的结果, 可以计算获得黑碳气溶胶的消光、吸收和散射截面 (C_{ext} , C_{abs} 和 C_{sca}), 并归一化得到质量消光、吸收和散射截面 (MEC , MAC 和 MSC). 以吸收截面为例, 黑碳吸收截面可以归一化得到黑碳质量吸收截面 ($MAC = C_{\text{abs}} / \frac{4}{3} \pi R_{\text{soot}}^3 \rho_{\text{soot}}$), R_{soot} 为黑碳的体积等效半径, ρ_{soot} 为黑碳的质量密度. 而黑碳的消光和散射截面, 也可以类似地定义出其质量消光和散射截面. 根据 Bond 和 Bergstrom 的测量结果, 黑碳的质量密度 (ρ_{soot}) 通常假定为 1.8 g/cm^3 ^[38].

在红外波段, 利用叠加T矩阵法模拟获得的黑碳气溶胶光学特性与实际测量结果相一致. 对于具有100个半径为 $0.025 \mu\text{m}$ 单体的黑碳颗粒, 其体积等效半径 ($R_{\text{soot}} = \sqrt[3]{N_s a}$) 约为 $0.11 \mu\text{m}$, 其吸收截面符合文献^[17]的测量和模拟结果 (约为 $0.1 \mu\text{m}^2$). 在 $3.5 \mu\text{m}$ 波长下, 新鲜状态的黑碳气溶胶质量消光截面约为 $1.11 \text{ m}^2/\text{g}$, 在实际测量的质量消光截面的范围内 ($0.8-1.5 \text{ m}^2/\text{g}$)^[16]. 而且, 在红外波

段, 黑碳气溶胶的质量消光截面随着波长的增加而减少, 与实际测量结果基本符合, 如图2所示.

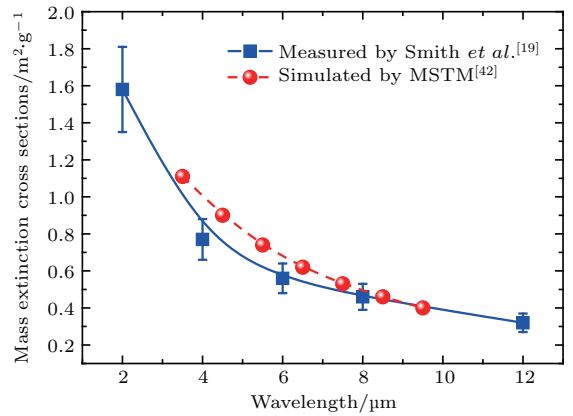


图2 (网刊彩色) 利用叠加T矩阵模拟结果与实测获得的黑碳气溶胶质量消光截面结果相一致, 实测值^[19]如实线所示, 利用叠加T矩阵计算得到的模拟值如虚线所示^[42]

Fig. 2. (color online) Measurements and simulations of mass extinction cross sections of freshly emitted black carbon aerosols. Squares with solid line are measured results reported in Ref. [19], and spheres with dotted line are simulated results calculated by the superposition T-matrix method [42].

3.2 黑碳气溶胶辐射强迫计算

利用 Libradtran 程序^[45]中的 DISORT 辐射传输模块^[46]模拟计算获得黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫. 由于篇幅有限, 本文不考虑大气条件的变化. 假设大气条件为中纬度夏季的标准大气, 空气密度、压力、水蒸气和臭氧均为默认值. 长波波段范围假定为 $4-30 \mu\text{m}$, 利用 REPTRAN 模块^[47]计算分子吸收, 同时假设地表为朗伯表面, 其反照率为零.

为了计算气溶胶的辐射强迫, 首先模拟计算了没有气溶胶存在 (F_{clear}) 和有气溶胶存在 (F_{aerosol}) 的晴空无云条件下的辐照度. 假设大气层顶的高度为 120 km , 气溶胶分布在 $0-10 \text{ km}$ 的均匀层中. 气溶胶辐射强迫 (RF_{TOA}) 定义为在没有气溶胶存在的条件下的大气层顶上行辐照度 ($F_{\text{diffuse,clear,TOA}}^{\uparrow}$) 减去有气溶胶存在的条件下的大气层顶上行辐照度 ($F_{\text{diffuse,aerosol,TOA}}^{\uparrow}$).

$$RF_{\text{TOA}} = F_{\text{diffuse,clear,TOA}}^{\uparrow} - F_{\text{diffuse,aerosol,TOA}}^{\uparrow}. \quad (5)$$

在长波光谱范围内选择典型的11个波长, 即 $3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5, 9.5, 11.5, 15, 20$ 和 $30 \mu\text{m}$, 计算获得气溶胶的光学特性. 利用描述不同波

长间 $[\lambda_1, \lambda_2]$ 消光特性差异的消光Ångström指数($E_{\text{ÅE}}$), 计算不同波长下的气溶胶光学厚度. $E_{\text{ÅE}}$ 指数通常被认为是表征气溶胶粒子半径的重要量化指标之一^[48,49], 具体公式表达如下:

$$E_{\text{ÅE}} = -\frac{\ln \frac{C_{\text{ext}}(\lambda_1)}{C_{\text{ext}}(\lambda_2)}}{\ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}. \quad (6)$$

在模拟中, 基于常用的 $0.55 \mu\text{m}$ 波长下的气溶胶光学厚度($AOD_{0.55}$), 可以分别计算不同波长(λ_1)的气溶胶光学厚度

$$AOD_{\lambda_1} = AOD_{0.55} \left(\frac{\lambda_1}{0.55 \mu\text{m}} \right)^{-E_{\text{ÅE}}}.$$

4 硫酸盐大小对黑碳红外吸收截面放大效应的影响

为了定量化描述硫酸盐对于黑碳气溶胶红外吸收截面的影响, 将黑碳吸收截面放大系数($f_{\text{abs}} = C_{\text{abs, coated}}/C_{\text{abs, bare}}$)定义为老化黑碳气溶胶(硫酸盐包裹黑碳)与新鲜黑碳气溶胶(未被包裹)的吸收截面之比. 如图3所示, 随着硫酸盐半径的增加, 黑碳气溶胶在红外波段的吸收截面放大系数增长幅度明显大于其在可见光波段($0.55 \mu\text{m}$)的增长幅度. 前期的实测^[21-23]和模拟^[50,51]表明, 在可见光波段, 当硫酸盐半径增加到 $R_{\text{sul}} = 0.35 \mu\text{m}$, 黑碳气溶胶吸收截面放大系数快速增大至2左右;

而如果再增大硫酸盐半径, 只能非常有限地增加黑碳气溶胶的吸收截面放大系数.

随着硫酸盐颗粒红外吸收能力的增加, 硫酸盐对于老化黑碳气溶胶红外吸收截面放大效应的影响得到显著增强. 更大的硫酸盐颗粒包裹在黑碳颗粒上, 将导致更小的黑碳体积比和更厚的硫酸盐外壳. 在红外波段, 吸收截面放大系数随着硫酸盐半径($0.15-1.05 \mu\text{m}$)不断增加. 在 $7.5 \mu\text{m}$ 波长处, 由于被半径为 $0.15, 0.45, 0.75$ 和 $1.05 \mu\text{m}$ 的硫酸盐颗粒包裹, 黑碳气溶胶的吸收截面放大系数分别为 $1.5, 10, 50$ 和 150 . 在 $9.5 \mu\text{m}$ 波长处, 由于较大硫酸盐的混合($R_{\text{sul}} = 1.05 \mu\text{m}$), 黑碳气溶胶的吸收截面放大系数可以达到约 500 .

在短波光谱范围内, 硫酸盐被认为是弱吸收或不吸收性气溶胶, 其复折射指数的虚部很小($k = 10^{-7}$), 而在红外波段, 硫酸盐复折射指数的虚部明显大于其在可见光波段内. 例如, 在 $3-10 \mu\text{m}$ 波段内, 硫酸盐复折射指数的虚部增加到 $10^{-3}-2$. 而且, 在长波光谱范围内, 硫酸盐的复折射指数变化剧烈, 如图1所示. 硫酸盐复折射指数的虚部在 $3.5 \mu\text{m}$ 波长时为 0.14 , 在 $5.5 \mu\text{m}$ 波长减小为 8×10^{-3} , 而在 $9.5 \mu\text{m}$ 波长又增大为 0.59 . 硫酸盐复折射指数虚部的增加, 说明硫酸盐在红外波段的吸收能力得到极大的提升. 因此, 硫酸盐在老化黑碳气溶胶中的红外吸收贡献可以随着硫酸盐半径的增加而增加.

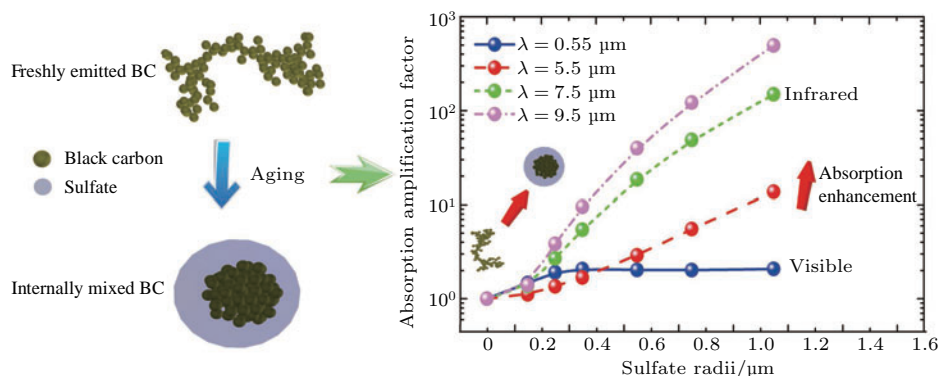


图3 (网刊彩色) 硫酸盐半径对于黑碳气溶胶吸收截面放大系数的影响 可见光波长 $0.55 \mu\text{m}$, 红外波长 $5.5, 7.5$ 和 $9.5 \mu\text{m}$

Fig. 3. (color online) Variations of infrared absorption amplification factor of black carbon (BC) by coating sulfate with various thicknesses ($R_{\text{sul}} = 0.15 \mu\text{m}$ to $R_{\text{sul}} = 1.05 \mu\text{m}$) at different wavelengths ($0.55, 5.5, 7.5,$ and $9.5 \mu\text{m}$). $N_s = 100, a = 0.025 \mu\text{m}$, and $k_0 = 1.2$ for BC. $D_f = 1.8$ for bare BC, $D_f = 3.0$ for coated BC.

5 黑碳形态对黑碳红外吸收截面放大效应的影响

如图4所示, 随着黑碳颗粒中小粒子个数(N_s)的增加, 黑碳红外吸收截面放大系数单调下降. 在硫酸盐半径不变的情况下, 更多的黑碳小粒子导致更大的黑碳体积比, 这种形态变化直接影响其红外光学特性. 通过模拟具有典型小粒子个数($N_s = 50, 100, 200, 300$)的黑碳气溶胶, 分别计算了新鲜状态和老化状态下的吸收截面. 结果表明, 在波长为 $9.5 \mu\text{m}$ 情况下, 具有50, 100, 200和300个小粒子的黑碳颗粒, 相应的红外吸收截面放大系数分别约为58, 28, 15和10. 在其他红外波长, 也有相似的影响规律. 在 $5.5 \mu\text{m}$ 波长, 黑碳气溶胶的红外吸收截面放大系数从50个小粒子的3.6下降到300个小粒子的2左右. 在 $8.5 \mu\text{m}$ 波长, 具有50个小粒子的黑碳气溶胶红外吸收放大系数约为85, 而对于具有100, 200和300个小粒子的黑碳气溶胶, 其红外吸收放大系数依次减少, 分别约为42, 21和15.

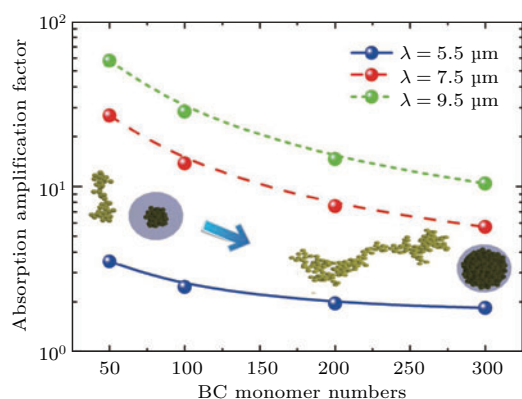


图4 (网刊彩色) 在不同红外波长(5.5, 7.5和9.5 μm), 黑碳颗粒的小粒子个数($N_s = 50, 100, 200, 300$)对黑碳气溶胶红外吸收截面放大系数的影响

Fig. 4. (color online) Variations of infrared absorption amplification factor of black carbon by coating sulfate for different BC monomer numbers ($N_s = 50, 100, 200, 300$) at different wavelengths (5.5, 7.5, and 9.5 μm). $R_{\text{sul}} = 0.5 \mu\text{m}$ for sulfate. $a = 0.025 \mu\text{m}$, $k_0 = 1.2$ for BC. $D_f = 1.8$ for bare BC, $D_f = 3.0$ for coated BC.

虽然硫酸盐复折射指数的虚部在红外范围内显著增加, 但其吸收能力仍然远远小于黑碳气溶胶. 因此, 新鲜状态下的黑碳气溶胶吸收能力随着黑碳小粒子增多而变大的幅度要大于其在老化状

态. 在 $3.5 \mu\text{m}$ 波长下, 具有300个小粒子的新鲜黑碳气溶胶的红外吸收截面比具有50个小粒子的红外吸收截面大约500%, 而在老化状态下, 相应的红外吸收截面的增加幅度则相对有限(约20%).

在新鲜状态下, 不论是在可见光还是红外波段, 表征黑碳颗粒团簇形态的分形维数(D_f)是影响其吸收特性的重要参数^[20,52,53]. 然而, 这种形态参数对黑碳气溶胶红外吸收的影响随着硫酸盐半径的增大而不断减弱. 为了量化研究黑碳气溶胶的分形维数对其红外吸收截面放大系数的影响, 模拟分析了具有典型分形维数($D_f = 1.8, 2.4, 3.0$)的黑碳气溶胶红外吸收特性, 其中较大的分形维数表示黑碳团簇形态更加紧密. 在这部分研究中, 假设黑碳气溶胶的分形维数不随着混合生长而变化, 而且假设黑碳和硫酸盐的体积也保持不变. 通过定义黑碳气溶胶团簇形态的不同分形维数之间产生的红外吸收截面放大系数的相对偏差百分比

$$\left(RD(D'_f, D''_f) = \frac{f'_{\text{abs}} - f''_{\text{abs}}}{f''_{\text{abs}}} \times 100\% \right),$$

以表征黑碳气溶胶分形维数对其红外吸收特性的量化影响.

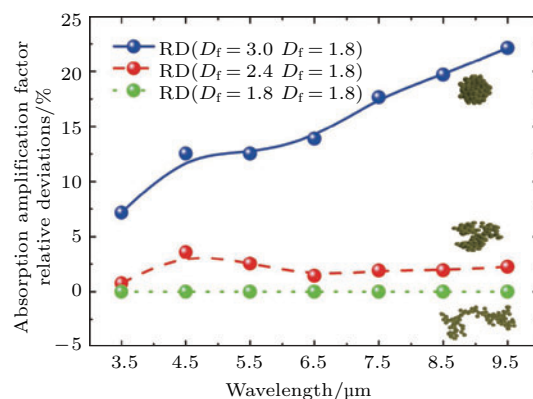


图5 (网刊彩色) 不同分形维数($D_f = 1.8, 2.4, 3.0$)之间产生的红外吸收截面放大系数的相对偏差百分比随波长的变化

Fig. 5. (color online) Wavelength-dependent variations of infrared absorption enhancement factor relative deviations of black carbon aerosols by coating large sulfate particles for different fractal dimensions of black carbon aggregates ($D_f = 1.8, 2.4, 3.0$). $R_{\text{sul}} = 0.5 \mu\text{m}$ for sulfate. $N_s = 100$, $a = 0.025 \mu\text{m}$, and $k_0 = 1.2$ for BC.

如图5所示, 假设混合生长后的黑碳气溶胶团簇形态不变, 其红外吸收截面放大系数和分形维数具有明显的相关性. 紧凑的黑碳气溶胶(D_f 更大)将产生较大的红外吸收截面放大系数. 分形维

数为2.4的黑碳气溶胶红外吸收截面放大系数相比分形维数为1.8的情况增加约4%，而分形维数为3.0的情况则相比其为1.8时增加7%—22%。在波长为3.5 μm时，紧凑的黑碳团簇形态 ($D_f = 3.0$) 的红外吸收截面放大系数比松散的黑碳团簇形态 ($D_f = 1.8$) 大7%。而这种相对偏差随着入射波长的增加而增加，在波长9.5 μm时可以达到约22%。相比可见光波段，黑碳团簇形态中的分形维数对于老化黑碳气溶胶红外吸收特性的影响不能忽略，主要原因在于硫酸盐颗粒在红外波段的吸收能力得到明显增强。这些结果表明，黑碳气溶胶混合生长后的红外吸收截面在一定程度上受到黑碳颗粒团簇结构的影响。

6 黑碳混合生长对其长波辐射强迫的影响

如图6所示，被更大的硫酸盐颗粒包裹，将导致黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫显著增大。在硫酸盐半径为 $R_{sul} = 1.05 \mu\text{m}$ 的情况下，相比新鲜状态，老化黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫将增大2.6—3.1倍。具体而言，假设0.55 μm波长下的气溶胶光学厚度 ($AOD_{0.55}$) 等于0.5，新鲜状态黑碳气溶胶 ($R_{sul} = 0 \mu\text{m}$) 在大气层顶的长波辐射强迫约为 2.1 W/m^2 ，经过混合生长后，在 $R_{sul} = 0.75 \mu\text{m}$ 状态下增加至约 3.8 W/m^2 ，并在 $R_{sul} = 1.05 \mu\text{m}$ 情况下进一步达到 6.2 W/m^2 。以前的研究表明，黑碳气溶胶在内混合状态下的长波辐射强迫大于其外混合状态下的长波辐射强迫^[52]。本文重点研究黑碳混合生长状态对于黑碳气溶胶长波辐射强迫的影响，不考虑外混合状态下的硫酸盐贡献。结果表明，老化黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫明显大于其新鲜状态，而且长波辐射强迫数值随着硫酸盐外壳厚度的增大而明显增大。

由于体积占比更大的硫酸盐具有相对较小的吸收能力，因此相比新鲜状态，老化黑碳的单次散射反照率和不对称因子变大。在短波光谱范围内，这种变化将增强地表与大气的多次散射，从而增加了大气层顶的上行辐射，因此大气层顶的气溶胶短波辐射强迫随着黑碳的老化而下降。如图6所示，对于硫酸盐颗粒半径较小 ($R_{sul} \leq 0.35 \mu\text{m}$) 的情况，其老化黑碳气溶胶的红外吸收截面放大程度较低，因此其长波辐射强迫相比新鲜状态同样降低(约50%)。然而，随着硫酸盐颗粒半径的增大，老化

黑碳气溶胶的红外吸收截面放大系数显著提高，导致其在大气层顶的长波辐射强迫不断增大。这意味着黑碳气溶胶的混合生长倾向于吸收更多的长波辐射，从而减少大气层顶的出射长波辐射，影响气候长波辐射平衡。

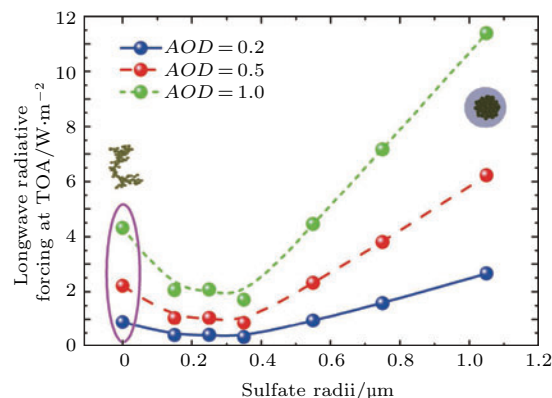


图6 (网刊彩色) 不同气溶胶光学厚度下 ($AOD_{0.55} = 0.2, 0.5, 1.0$)，硫酸盐颗粒半径对黑碳气溶胶在大气层顶 (TOA) 的长波辐射强迫的影响

Fig. 6. (color online) Longwave radiative forcing at top of atmosphere (TOA) for black carbon by coating sulfate with different thicknesses ($R_{sul} = 0.15 \mu\text{m}$ to $R_{sul} = 1.05 \mu\text{m}$) and different aerosol optical depth at $0.55 \mu\text{m}$ ($AOD_{0.55} = 0.2, 0.5, 1.0$).

将黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫模拟结果与当前气候研究中通常使用的球形近似模型进行了比较，评估了简化模型的精度。其中，新鲜状态的黑碳颗粒通常被简化成体积等效的均质单球，经过混合生长后包裹硫酸盐形成单个核-壳球形模型。这里，将球形简化模型对于黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫模拟精度定义为球形模型与更接近实际情况的团簇模型计算结果的相对偏差

$$RD(\text{aggregated, sphere}) = \frac{|C_{\text{sphere}} - C_{\text{aggregated}}|}{C_{\text{sphere}}} \times 100\%.$$

在新鲜状态下，基于常用的均质单球模型，黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫模拟精度较低，明显低估约100%，相关结果与短波辐射强迫相似^[54]。以前的研究还表明，以团簇模型和单个核-壳球形模型模拟获得的老化黑碳气溶胶短波辐射强迫相差约20%^[55]。实验观测指出，随着混合生长的不断进行，黑碳颗粒趋于被更厚的硫酸盐等粒子包裹，其团簇形态也从松散结构变得更加紧凑^[22]。由于黑碳的这种紧凑团簇形态，利用单个核

-壳球形模型计算获得的长波辐射强迫结果与团簇模型的相对偏差较低. 结果表明, 当硫酸盐较小时, 利用单个核-壳球形模型计算黑碳气溶胶在大气层顶的长波辐射强迫估算误差约为20%, 而随着硫酸盐变大, 这种差异趋于消除 (<2%). 但是需要指出的是, 由于新鲜状态下黑碳气溶胶长波辐射强迫被球形模型严重低估, 因此当前常用的简化模型可能会高估 (约100%) 黑碳气溶胶混合生长造成的大气层顶长波辐射强迫的放大效应.

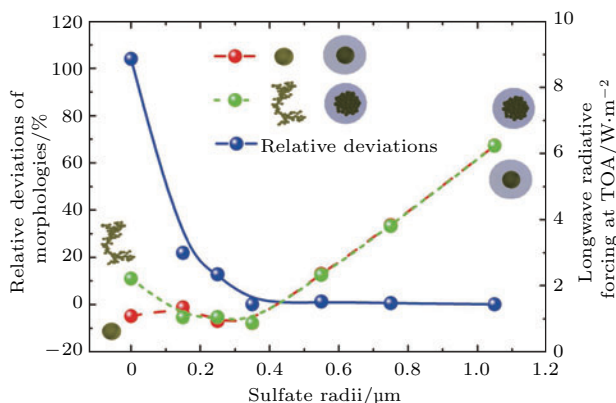


图7 (网刊彩色) 更接近真实情况的黑碳团簇模型与球形假设模型获得的大气层顶气溶胶长波辐射强迫的相对偏差 (左轴) 和绝对值 (右轴)

Fig. 7. (color online) Relative deviations (left-axis) and values (right-axis) of longwave radiative forcing at TOA between realistic BC models with fractal aggregated morphologies and sphere model with single or core-shell morphologies.

7 结 论

黑碳气溶胶的混合生长显著影响其在大气层顶的长波辐射强迫. 由于包裹硫酸盐颗粒, 黑碳气溶胶的红外吸收截面显著放大, 导致黑碳气溶胶老化后的长波辐射强迫明显大于其新鲜状态, 最高可达3倍左右. 更大的硫酸盐粒子将减少黑碳气溶胶在大气层顶的出射长波辐射, 并产生较大的黑碳气溶胶长波辐射强迫. 这种影响与短波不同, 在大气层顶的黑碳气溶胶短波辐射强迫随着黑碳气溶胶的混合生长而不断降低 [56]. 对于其他大气气溶胶成分, 如硝酸盐、有机物、沙尘、海盐和水滴等, 同样易于与黑碳颗粒发生混合生长, 其复折射指数的虚部也在红外范围内大幅增加. 类似地, 黑碳与这些气溶胶颗粒混合生长后, 也将趋于增加其红外吸收截面和长波辐射强迫, 后续需要进一步研究.

黑碳气溶胶及其混合物通过影响地表下行长波辐射、大气内部的长波升温速率和逸出长波辐射

来影响地气系统的长波辐射平衡. 黑碳气溶胶混合生长过程中, 随着硫酸盐颗粒吸收贡献的增加, 黑碳颗粒对于长波辐射强迫的影响趋于减弱. 研究表明, 黑碳气溶胶的混合生长状态对其长波辐射平衡的定量化影响具有重要的作用, 有必要在气候模式中进行考虑, 从而降低黑碳气溶胶辐射强迫效应评估的不确定性.

感谢 Daniel Mackowski 教授提供的叠加 T 矩阵算法程序 MSTM version 3.0, 感谢 Bernhard Mayer 教授提供的 Libradtran version 2.0.

参考文献

- [1] Jacobson M Z 2001 *Nature* **409** 695
- [2] Bellouin N, Boucher O, Haywood J, Reddy M S 2005 *Nature* **438** 1138
- [3] Shindell D, Faluvegi G 2009 *Nature Geosci.* **2** 294
- [4] Ramanathan V, Carmichael G 2008 *Nature Geosci.* **1** 221
- [5] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, Forster P M, Berntsen T, Boucher O, DeAngelo B J, Flanner M G, Ghan S, Kärcher B, Koch D, Kinne S, Kondo Y, Quinn P K, Sarofim M C, Schultz M G, Schulz M, Venkataraman C, Zhang H, Zhang S, Bellouin N, Guttikunda S K, Hopke P K, Jacobson M Z, Kaiser J W, Klimont Z, Lohmann U, Schwarz J P, Shindell D, Storelvmo T, Warren S G, Zender C S 2013 *J. Geophys. Res.: Atmos.* **118** 5380
- [6] Adachi K, Buseck P R 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 6469
- [7] China S, Mazzoleni C, Gorkowski K, Aiken A C, Dubey M K 2013 *Nat. Commun.* **4** 2122
- [8] McFiggans G, Artaxo P, Baltensperger U, Coe H, Facchini M C, Feingold G, Fuzzi S, Gysel M, Laaksonen A, Lohmann U, Mentel T F, Murphy D M, O'Dowd C D, Snider J R, Weingartner E 2006 *Atmos. Chem. Phys.* **6** 2593
- [9] Zhou Y, Savijärvi H 2014 *Atmos. Res.* **135** 102
- [10] Ramana, M V, Ramanathan V, Feng Y, Yoon S C, Kim S W, Carmichael G R, Schauer J J 2010 *Nature Geosci.* **3** 542
- [11] Kahnert M, Nousiainen T, Lindqvist H, Ebert M 2012 *Opt. Express* **20** 10042
- [12] Cappa C D, Onasch T B, Massoli P, Worsnop D R, Bates T S, Cross E S, Davidovits P, Hakala J, Hayden K L, Jobson B T, Kolesar K R, Lack D A, Lerner B M, Li S M, Mellon D, Nuaaman I, Olfert J S, Petäjä T, Quinn P K, Song C, Subramanian R, Williams E J, Zaveri R A 2012 *Science* **337** 1078
- [13] Jacobson M Z 2013 *Science* **339** 393
- [14] Cappa C D, Onasch T B, Massoli P, Worsnop D R, Bates T S, Cross E S, Davidovits P, Hakala J, Hayden K L,

- Jobson B T, Kolesar K R, Lack D A, Lerner B M, Li S M, Mellon D, Nuaaman I, Olfert J S, Petäjä T, Quinn P K, Song C, Subramanian R, Williams E J, Zaveri R A 2013 *Science* **339** 393
- [15] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, Tignor M, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley P M 2013 *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Cambridge: Cambridge University Press) p573
- [16] Widmann J F, Yang J C, Smith T J, Manzello S L, Mulholland G W 2003 *Combust. Flame* **134** 119
- [17] Kahnert M 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 8319
- [18] Prasanna S, Rivière P H, Soufiani A 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **148** 141
- [19] Smith A J A, Peters D M, McPheat R, Lukanihins S, Grainger R G 2015 *J. Geophys. Res.: Atmos.* **120** 9670
- [20] Heinson W R, Chakrabarty R K 2016 *Opt. Lett.* **41** 808
- [21] Mikhailov E F, Vlasenko S S, Podgorny I A, Ramanathan V, Corrigan C E 2006 *J. Geophys. Res.: Atmos.* **111** D7
- [22] Zhang R, Khalizov A F, Pagels J, Zhang D, Xue H, McMurry P H 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105** 10291
- [23] Khalizov A F, Xue H, Wang L, Zheng J, Zhang R 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 1066
- [24] Bueno P A, Havey D K, Mulholland G W, Hodges J T, Gillis K A, Dickerson R R, Zachariah M R 2011 *Aerosol. Sci. Tech.* **45** 1217
- [25] Mishchenko M I, Dlugach J M 2012 *Opt. Lett.* **37** 704
- [26] Cheng T, Gu X, Wu Y, Chen H 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **147** 196
- [27] Wu Y, Cheng T, Zheng L, Chen H, Xu H 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **157** 1
- [28] Fierce L, Bond T C, Bauer S E, Mena F, Riemer N 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
- [29] You R, Radney J G, Zachariah M R, Zangmeister C D 2016 *Environ. Sci. Technol.* **50** 7982
- [30] Schwarz J P, Gao R S, Spackman J R, Watts L A, Thomson D S, Fahey D W, Ryerson T B, Peischl J, Holloway J S, Trainer M, Frost G J, Baynard T, Lack D A, Gouw J A de, Warneke C, Del Negro L A 2008 *Geophys. Res. Lett.* **35** L13810
- [31] Lack D A, Moosmüller H, McMeeking G R, Chakrabarty R K, Baumgardner D 2014 *Anal. Bioanal. Chem.* **406** 99
- [32] Chakrabarty R K, Beres N D, Moosmüller H, China S, Mazzoleni C, Dubey M K, Liu L, Mishchenko M I 2014 *Sci. Rep.* **4** 1
- [33] Li W, Shao L, Zhang D, Ro C, Hu M, Bi X, Geng H, Matsuki A, Niu H, Chen J 2016 *J. Clean. Prod.* **112** 1330
- [34] Liu L, Mishchenko M I, Arnott W P 2008 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 2656
- [35] Wu Y, Cheng T, Gu X, Zheng L, Chen H, Xu H 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **135** 9
- [36] Hentschel H G E 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 212
- [37] Cheng T, Wu Y, Gu X, Chen H 2015 *Opt. Express* **23** 10808
- [38] Bond T C, Bergstrom R W 2006 *Aerosol. Sci. Tech.* **40** 27
- [39] John W, Wall S M, Ondo J L, Winklmayr W 1990 *Atmos. Environ. Part A. General Topics* **24** 2349
- [40] Chang H, Charalampopoulos T T 1990 *Procee. Roy. Soc. Lon. Ser. A: Math. Phys. Sci.* **430** 577
- [41] Toon O B, Pollack J B, Khare B N 1976 *J. Geophys. Res.* **81** 5733
- [42] Mackowski D W, Mishchenko M I 2011 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 2182
- [43] Mishchenko M I, Liu L, Mackowski D W 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **123** 135
- [44] Mackowski D W 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **133** 264
- [45] Buras R, Dowling T, Emde C 2011 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 2028
- [46] Mayer B, Kylling A 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 1855
- [47] Gasteiger J, Emde C, Mayer B, Buras R, Buehler S A, Lemke O 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **148** 99
- [48] Kahnert M, Nousiainen T, Lindqvist H 2013 *Opt. Express* **21** 7974
- [49] Wu Y, Cheng T, Zheng L, Chen H 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **179** 139
- [50] Cheng T, Wu Y, Chen H 2014 *Opt. Express* **22** 15904
- [51] Wu Y, Cheng T, Zheng L 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **182** 1
- [52] Wu Y, Cheng T, Zheng L, Chen H 2015 *Aerosol. Sci. Tech.* **49** 941
- [53] Lubin D, Satheesh S K, McFarquar G, Heymsfield A J 2007 *J. Geophys. Res.: Atmos.* **107** 1
- [54] Kahnert M, Devasthale A 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 11745
- [55] Adachi K, Chung S H 2010 *J. Geophys. Res.: Atmos.* **115** D15206
- [56] Wu Y, Cheng T, Zheng L, Chen H 2016 *Sci. Rep.* **6** 38592

Effect of aggregated black carbon aging on infrared absorption and longwave radiative forcing*

Zheng Li-Juan¹⁾²⁾ Cheng Tian-Hai^{1)†} Wu Yu¹⁾

1) (*Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 20 April 2017; revised manuscript received 16 May 2017)

Abstract

Black carbon aerosols affect the shortwave and longwave radiation in climate in a strong yet uncertain way. In aging process, black carbon particles coated by co-emitted aerosols tend to reduce the shortwave radiative forcing of freshly emitted black carbon at the top of atmosphere (TOA), however, this effect is still unclear in the longwave range. Here in this work, we investigate the effect of black carbon aging on longwave radiative forcing. The freshly emitted black carbon aerosols are simulated to be fractal aggregates consisting of hundreds of small spherical primary particles, and these aggregated black carbon aerosols tend to be fully coated by the large sulfate particles after aging. The optical properties of these freshly emitted and internally mixed black carbon aerosols are simulated using the numerically exact superposition T-matrix method, and their longwave radiative forcings are calculated by the radiative transfer equation solver. The results indicate that the black carbon longwave radiative forcing at TOA is remarkably amplified (up to 3) by coating the large sulfate particles, while the black carbon shortwave radiative forcings decrease during their aging. Moreover, the thicker sulfate coatings tend to increase the longwave radiative forcings of black carbon aerosols at TOA. These findings should improve our understanding of the effect of black carbon aging on their longwave radiative forcings and provide guidance for assessing the climate change.

Keywords: aerosol, black carbon, longwave radiative forcing, absorption of particles

PACS: 92.20.Bk, 92.70.Kb, 95.85.Hp, 52.25.Tx

DOI: [10.7498/aps.66.169201](https://doi.org/10.7498/aps.66.169201)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41401386, 41371015, 41001207), the Major Special Project-the China High-Resolution Earth Observation System (Grant No. 30-Y20A21-9003-15/17) and Open Fund Project of State Key Laboratory of Remote Sensing Science, China (Grant No. OFSLRSS201619).

† Corresponding author. E-mail: chength@radi.ac.cn