

大气气溶胶吸收系数的测量*

栾胜基 毛节泰

(北京大学地球物理系)

提 要

本文讨论了大气气溶胶吸收系数的测量,并介绍了我系根据毛玻璃屏积分法设计的测量系统。根据在北京中关村地区取样观测的结果,在采暖期,气溶胶吸收系数变化于 10^{-3} — 10^{-4} m^{-1} 之间,而在非采暖期,其值约为 10^{-4} m^{-1} 量级。若利用当量碳的概念,则在采暖期当量碳浓度占气溶胶总浓度的50—60%,而在非采暖期,其比例为30—37%。

一、引 言

近年来人们越来越关心大气气溶胶对人类环境的影响^[1]。半径为 0.1 — $1.0 \mu m$ 的粒子可直接进入人体而影响人的健康; 0.1 — $10 \mu m$ 的粒子则对大气辐射过程有明显的影晌,它可散射一部分太阳辐射而改变地球大气的行星反照率,从而影响到地球大气的热平衡;大气气溶胶对云雾形成的过程起着决定性的作用,它是云雾粒子形成过程中必不可少的凝结核;近年来大气化学的研究也表明^[2],气溶胶粒子——尤其是烟灰粒子——它一方面有着很强的吸附能力,一方面粒子本身还可能含有某些可起催化剂作用的金属元素,是大气多相反应的一个重要场所。

关于大气气溶胶的观测资料不算太少,但多为零散的,而且集中于浓度、尺度分布、散射或消光系数等一些较为容易测量的参数。对气溶胶的某些特性,如化学组成、表面结构和光学方面的吸收特性等,则长期来未有突破,仅有一些研究性质的工作。本文主要讨论大气气溶胶吸收系数的测量,并对粒子中碳元素的含量作一些估计。这对研究大气中发生的一系列多相反应也有重要意义。

关于粒子的吸收可用二种方法来表示,一是从光的传输过程出发,测定粒子的吸收系数及其随光波波长的变化,给出粒子折射率的虚部^[3,4]。另一种从能量收支出发,测量大气气溶胶的当量碳^[5],即认为所有的吸收都是由碳粒子所引起的,可算出多少碳才能引起这样大的吸收。因为碳是黑体,在可见光和近红外波段内吸收系数不随波长而变,用于计算大气热量收支时特别方便。由于碳元素在大气中比较稳定和它在多相大气反应中所起

* 本文于1984年10月12日收到,1985年5月21日收到修改稿。

的作用, 当量碳的值在大气化学的研究中也有广泛的应用。

测量大气气溶胶的吸收系数是有困难的, 一方面它的数值很小。另一方面它总是和散射一起出现。为解决前一个问题, 常常采用样品浓集的方法, 即把较大体积中的粒子收集到一个较小的空间。常用的方法是让它们聚集在滤膜上, 然后测量其总的吸收。这种方法当然会引起一些问题, 如粒子在沉降状态和它在大气中的状态不同, 粒子间的相互影响就发生变化; 粒子中有些是吸湿性的盐类, 它随环境温度和湿度会发生变化; 粒子中也可能含有一些易挥发性物质, 在采集过程中可能挥发; 甚至收集在滤膜上的粒子互相还会发生一些化学过程等等。很多文章都讨论过这些因素^[3,6,7]。

解决第二个困难的方法主要是采用积分方法^[4], 即利用一些积分元件, 把所有散射光收集起来。如粒子有吸收, 则所测的光强就会减小。目前常用的方法有毛玻璃屏积分法和积分球方法。

另外也有利用粒子吸收的热效应造成空气温度的微小变化。周期性的温度变化可转换为声信号加以检测和处理^[8]。这种光-声信号和粒子的吸收有关。用这种方法测量大气气溶胶的吸收系数一般不将样品浓集, 可能比较接近实际大气的情况, 是今后值得发展的一种方法。

二、测量方法

我们采用毛玻璃屏积分的方法。这个方法在Lin等^[3]1973年成功地使用以后又经过很多改进。目前采用2片毛玻璃屏夹着滤膜进行测量(图1), 又称“三明治”方法^[10]。在图1的安排中, 毛玻璃屏的漫散射作用把主要方向(前向)的透射和散射光都保留下来。

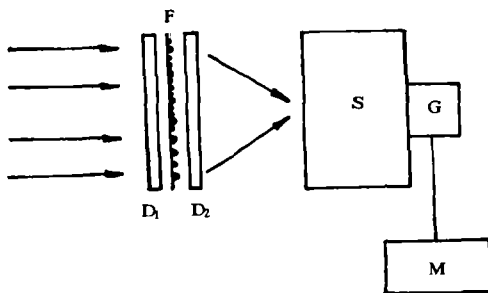


图1 测量装置示意图(D₁, D₂毛玻璃屏; F滤膜; S单色光计; G光电倍增管; M检流计)

我们用Nuclepore滤膜取样。膜的孔径为0.4 μm, 膜的直径为25 mm。用20 L/min的速度抽气1—2 h, 一般有1—2 m³空气体积中的气溶胶粒子沉积在膜上。取这样大体积空气的样品一方面使其重量在称重时能达到天平的感量; 另一方面吸收也强, 便于测量。但多重粒子的重迭, 其作用尚无法估计。

测量装置包括光源、毛玻璃漫射屏、单色光计、光电倍增管和检流计。透过毛玻璃屏的光经单色光计分解出波长范围为400—700 nm的单色光, 从而可测

出这一波长范围中气溶胶吸收系数随波长的变化。

测量透过率是通过空白膜和取样膜进行比较, 其相对透过率即和粒子的吸收作用有关。实际操作时还用一片毛玻璃作为过渡, 即先测量出白膜和这一片毛玻璃之间的相对透过率, 在膜片取样后再测量取样膜和这一片毛玻璃之间的相对透过率。这两个相对透过率之间的比值即为气溶胶粒子的吸收量。经10片白膜测量的结果, 白膜与毛玻璃间的相对透过率很稳定, 故不必每次都作测量。这为野外取样提供了很大的便利。图2给

出 10 片白膜和毛玻璃间的平均相对透过率。表 1 中给出相应的平均值和方差。

表 1 白膜透过率及其方差(10次平均)

$\lambda(\text{nm})$	416.5	448.0	491.5	556.9	667.5	698.0
透过率(%)	59.3	66.9	71.9	71.9	70.3	71.9
方差(%)	0.25	0.08	0.18	0.24	0.23	0.10

积分方法的关键是要使透过率的变化仅和粒子的吸收有关,而对散射没有反应。若选用不吸收的粒子进行测量,透过率应为 1。为此用盐粒子(NaCl)作测量。置 0.8mg 盐粒子于膜片上,其透过率变化于 97—99%之间,即散射的误差不大于 2—3%(图 3)。

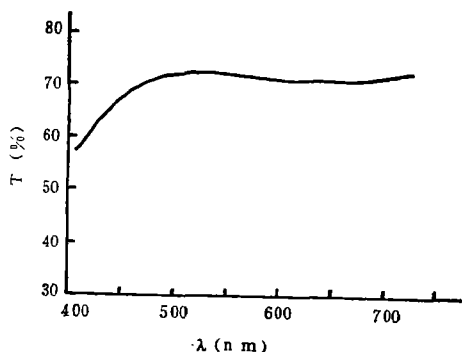


图 2 白膜和毛玻璃相对透过率

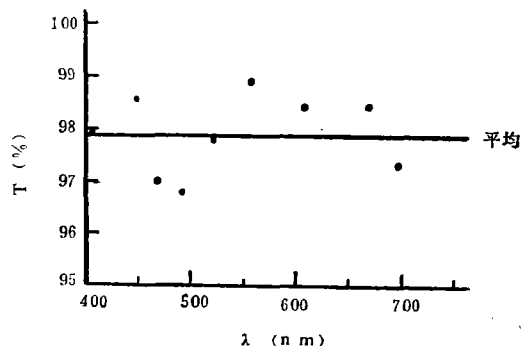


图 3 盐粒子的透过率

三、吸收率的计算

平行光通过一段大气,由于粒子吸收其光强减弱

$$I = I_0 e^{-\beta_{ab} \cdot L} = I_0 e^{-\tau_{ab}} \quad (1)$$

其中 β_{ab} 为吸收系数(m^{-1}), L 为通过的距离(m^{-1}), τ_{ab} 为吸收的光学厚度。为了和粒子的质量浓度相联系,可定义质量吸收系数

$$B_{ab} = \beta_{ab} / \rho_a \quad (2)$$

其中 ρ_a 为气溶胶的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)。故 B_{ab} 的单位为 m^2/mg , 并有

$$\tau_{ab} = \beta_{ab} \cdot L = B_{ab} \cdot \rho_a \frac{L \times A}{A} = B_{ab} \cdot m / A \quad (3)$$

其中 A 为光柱面积, m 是面积为 A 、长度为 L 的气柱中总气溶胶重量。我们用的膜片有效直径为 23mm, 抽样总体积已知, 距离 L 即可算出。 m 用天平秤出, ρ_a 也即可算出。用下式即可算出 B_{ab}

$$T = e^{-\tau_{ab}} = e^{-B_{ab} \cdot m / A} \quad (4)$$

另一种估计吸收的量是当量碳。为估计当量碳量,要测定不同重量碳的透过率。实验中用 Cabot-Ruβe 公司的 Monarch 71 碳粉进行测量。据公司提供的数据,其含碳量

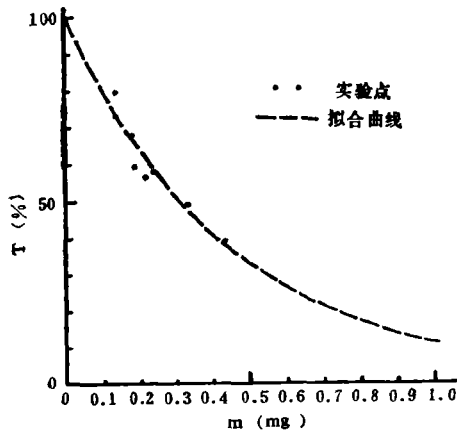


图4 碳粒的透过率随碳质量的变化

其它组分也有吸收。而且从透过率随波长的变化可以看出，这些物质的吸收随波长的增大而减小。

为95%，颗粒平均半径为0.016 μm。用不同重量的碳测量得出(图4)

$$T = 0.989e^{-2.233 m} \quad (5)$$

其中m为碳重量(mg)。(5)式前面的系数0.989很接近1，故接近理想的关系。这样，根据测出膜片的透过率T，即可算出当量碳m_c。

$$T = e^{-2.233 m_c} \quad (6)$$

m_c的单位为mg。

碳的透过率并不随波长变，而实测的透过率则是波长的函数，因此根据不同波长的透过率算出的当量碳就不同。这一现象表明，实际大气气溶胶的吸收并非完全由碳所引起的，其它

四、测量结果

1983年11月至1984年4月在北京大学物理大楼楼顶进行了取样。取样期间经历了采暖期和非采暖期。其中采暖期8次，非采暖期14次。表2给出其中某些测量的结果。

图5给出实测的吸收系数随波长的变化。可以看出，当λ < 500 nm时，吸收系数变化很小。比较采暖期和非采暖期的吸收系数也可看出，平均而言采暖期的吸收系数要大一些。

表3给出采暖期和非采暖期用两个不同波长范围(λ < 500 nm 和 λ > 500 nm)的透过率资料计算的当量碳浓度ρ_c(单位体积空气中当量碳的重量)以及ρ_c与ρ_a的比值。后一参数反映了粒子中含碳的比例。采暖期的平均当量碳含量明显地大于非采暖期。

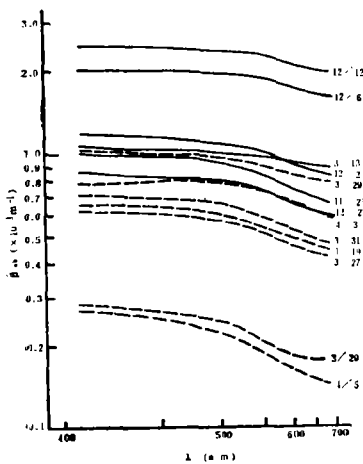


图5 实测大气气溶胶吸收系数随波长的变化 (——采暖期, - - -非采暖期)

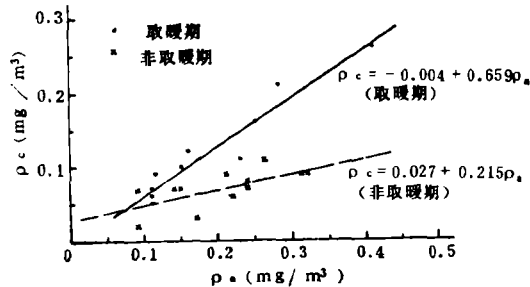


图6 采暖期和非采暖期当量碳浓度ρ_c随大气气溶胶浓度ρ_a的变化

表 2 大气气溶胶吸收系数

日期	时间	$\beta_{as}(\times 10^{-4})\text{m}^{-1}$						能见距 (km)	风向	风速 (m/s)
		λ_1 416nm	λ_2 448nm	λ_3 492nm	λ_4 557nm	λ_5 668nm	λ_6 690nm			
83.11.25	10	1.03	1.03	0.96	0.83	0.69	0.68	20		微
83.12.2	10	1.19	1.18	1.10	0.98	0.85	0.84	30	SW	3—4
83.12.6	10	2.06	2.07	2.01	1.87	1.65	1.63	5		微
83.12.12	15	2.52	2.47	2.43	2.26	2.02	2.00	5		微
83.12.27	10	0.87	0.90	0.83	0.71	0.61	0.62	20	NW	3—4
84. 3.12	15	0.56	0.57	0.56	0.51	0.44	0.44	25	SSE	2
84. 3.13	15	1.17	1.04	1.03	0.95	0.85	0.85	12	SE	3
84. 3.14	15	0.63	0.65	0.63	0.57	0.51	0.50	4	SW	2
83.11.9	16	1.49	1.50	1.47	1.37	1.25	1.20	5	C	—
84. 3.15	15	0.89	0.90	0.88	0.81	0.72	0.72	2	NNE	3
84. 3.17	15	0.88	0.87	0.84	0.76	0.66	0.64	10	S	3
84. 3.19	15	0.65	0.64	0.61	0.54	0.47	0.46	12	SSE	5
84. 3.20	15	0.28	0.26	0.24	0.21	0.18	0.18	15	NNW	10
84. 3.26	15	0.90	0.87	0.86	0.78	0.68	0.66	25	S	2
84. 3.27	15	0.61	0.62	0.58	0.51	0.43	0.42	27	S	5
84. 3.29	15	1.03	1.03	1.02	0.93	0.83	0.81	4	S	4
84. 3.31	15	0.70	0.69	0.68	0.60	0.48	0.45	17	C	—
84. 4.2	15	0.92	0.88	0.83	0.74	0.63	0.58	5	S	4
84. 4.3	15	0.79	0.79	0.81	0.73	0.62	0.61	2	NNW	3
84. 4.4	15	0.63	0.64	0.64	0.58	0.51	0.50	3	SE	2
84. 4.5	15	0.27	0.25	0.23	0.18	0.15	0.14	20	NNW	8
84. 4.9	15	0.66	0.67	0.64	0.58	0.51	0.50	10	SSW	2

表 3 当量碳含量测量结果

	样品数	ρ_a ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	ρ_c ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)		ρ_c/ρ_a	
			$\lambda < 500$	$\lambda > 500$	$\lambda < 500$	$\lambda > 500$
采暖期	8	0.20 ± 0.1	0.13 ± 0.1	0.10 ± 0.06	0.65 ± 0.09	0.52 ± 0.07
非采暖期	14	0.20 ± 0.1	0.08 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.40 ± 0.16	0.31 ± 0.15

图 6 是采暖期和非采暖期当量碳浓度 ρ_c 随气溶胶浓度 ρ_a 的变化。从图中可以看到,采暖期 ρ_c 和 ρ_a 间有很好的正比关系,并有 $\rho_c/\rho_a \sim 0.66$ (相关系数为 0.959)。这表明在这段期间,虽然由于天气条件不同,气溶胶浓度有很大的变化,但其当量碳的百分比变化不大。而在非采暖期,情况就有所不同。回归直线的相关系数下降为 0.653,且 $\rho_c/\rho_a = 0.215 + 0.027/\rho_a$ 。

五、讨 论

由于大气气溶胶吸收系数测量问题的复杂性,很难对测量的精确度作出直接的回答。即使是使用不同方法进行平行观测,也很难对不同方法作出判断。因此目前只能把用这种装置所测到的结果和已发表的各种数据进行比较,以判断其适用程度。

本实验所测到的大气气溶胶吸收系数值与其它不同装置所测得的结果在量级上是一致的^[3,4],吸收系数随波长变化的趋势也吻合。这套测量装置测量透过率的分辨率可达0.1%。考虑到取样体积一般有2 m³,相应的吸收系数的分辨率可达10⁻⁵ m⁻¹。这一数值比大气中一般出现的气溶胶吸收系数值10⁻⁴—10⁻³ m⁻¹要小一个量级,故这套装置是可行的。

1984年3—4月,在测量气溶胶吸收系数同时,还用望远光度计测量大气气溶胶的消光系数^[11]。因此有可能利用这两组数据来估算大气气溶胶的单散射反照率 $\omega = \beta_{sc}/(\beta_{sc} + \beta_{as})$,其中 β_{sc} 为大气气溶胶的散射系数。在对大气气溶胶的特性作了某些假定后,有可能对粒子折射率的虚部作出估计^[8]。表4中列出一些结果。显然这种估计是比较粗糙的。但从所得的一些结果来看,它还是有能力提供一些有用的资料的。这一点有待于今后进一步研究。

单纯用碳含量这一个因子来讨论大气气溶胶的源地问题可能是不充分的。但考虑到碳在大气中较为稳定,它在讨论源地的过程中是有意義的^[12]。图6的结果还是可以用来对气溶胶的源地进行一些推论。例如在采暖期, ρ_c/ρ_a 基本上不变。这可以被认为这时粒子的最主要来源是周围的排放点。故不论气象条件有什么变化,其组成没有明显的变化。而在非采暖期,相关系数显著下降。可以推测,这时远处源的影响有可能显露出来。当然,要具体决定每个样品的来源及其传输途径尚需作更多的工作。今后还应利用这套装置对不同地区的气溶胶进行取样观测。

表4 大气气溶胶折射率虚部的估计

日期		3.12	3.13	3.17	3.29	4.3	4.5
β_{sc} (m ⁻¹)	$\lambda_1 = 419 \text{ nm}$	3.88×10^{-4}	6.51×10^{-4}	5.59×10^{-4}	8.18×10^{-4}	15.29×10^{-4}	3.18×10^{-4}
	$\lambda_2 = 532 \text{ nm}$	2.98×10^{-4}	5.49×10^{-4}	4.45×10^{-4}	6.92×10^{-4}	12.96×10^{-4}	2.33×10^{-4}
	$\lambda_3 = 633 \text{ nm}$	2.69×10^{-4}	4.40×10^{-4}	4.03×10^{-4}	5.93×10^{-4}	11.66×10^{-4}	2.14×10^{-4}
β_{as} (m ⁻¹)	λ_1	0.70×10^{-4}	1.21×10^{-4}	0.88×10^{-4}	1.06×10^{-4}	0.78×10^{-4}	0.27×10^{-4}
	λ_2	0.70×10^{-4}	1.05×10^{-4}	0.80×10^{-4}	0.96×10^{-4}	0.77×10^{-4}	0.20×10^{-4}
	λ_3	0.70×10^{-4}	0.92×10^{-4}	0.68×10^{-4}	0.84×10^{-4}	0.64×10^{-4}	0.16×10^{-4}
ω	λ_1	0.82	0.81	0.84	0.87	0.94	0.92
	λ_2	0.76	0.81	0.82	0.86	0.94	0.91
	λ_3	0.74	0.79	0.83	0.85	0.95	0.93
n_i		0.035	0.024	0.017	0.014	0.005	0.006

参 考 文 献

- [1] Prosper, J.M., The atmospheric aerosol system: An overview, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 21, 1607—1630, 1980.
- [2] McLaren, E., Oxidation of SO on surfaces of certain carbon particulates, paper on advance study institute on Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, Sep. 20 to Oct. 8, 1983.
- [3] Chin-I. Lin, et al., Absorption coefficient of atmospheric aerosol: A method for measurement. *Appl. Opt.*, 12, 6, 1356—1363, 1973.
- [4] Dlugi, R., On the accuracy of the actual absorption measurements on atmospheric aerosols in the solar spectrum, WMO. No. 549, 9—14, 1979.

- [5] Heintzenberg, J., Size-segregated measurements method at urban and remote sites, paper at the 2nd. European Symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutions. Sep. 29-Oct. 1, Italy.
- [6] Clarke, A.D., Effects of filter internal reflection coefficient on light absorption measurement made using the integrating plate method, *Appl. Opt.*, 21, 16, 3021—3031 1982.
- [7] Wang Mingxing, et al., Evidence for aerosol chlorine reactivity during filter sampling, *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, Ed. David R. Schryer, Amer. Geophys. Union, 1982.
- [8] Gerber, H.E., Optical techniques for the measurement of light absorption by particulates, on *Particulate Carbon-Atmospheric Life Cycle*, Plenum Press, 1982.
- [9] Gerber, H.E., et al., Light absorption by aerosol particles: First international workshop, *Appl. Opt.*, 21, 3, 370, 1982.
- [10] Clarke, A.D., Integrating sandwich: A new method of measurement of the light absorption coefficient for atmospheric particles, *Appl. Opt.*, 21, 6, 3011—3020, 1982.
- [11] Mao Jietai, et al., Visibility and telephotometer, *Adv. in Atmos. Sci.*, 2, 1, 124—128, 1985.
- [12] Charlson, R. J., et al., The atmospheric cycle of elemental carbon, on *Particulate Carbon-Atmospheric Life Cycle*, Plenum Press, 1982.

THE MEASUREMENT OF THE ABSORPTION COEFFICIENT OF ATMOSPHERIC AEROSOL

Luan Shengji Mao Jietai

(*Department of Geophysics, Peking University*)

Abstract

A system for measuring the absorption coefficient of atmospheric aerosol based on the principle of integrating plate has been developed. Measurements in the heating period show that the absorption coefficient of atmospheric aerosols varies in the range of 10^{-3} — 10^{-4} m^{-1} . In the non-heating period, its value is near 10^{-4} m^{-1} .