1996年6月

大气气溶胶有效折射率的计算及 相对湿度对它的影响*

田文寿 黄 倩 陈长和

(兰州大学大气科学系,兰州 730000)

摘要为了了解气溶胶折射率对研究大气气溶胶的辐射效应的影响,给出了一种基于气溶胶散射和吸收特性的 有效媒介近似方法,以计算大气气溶胶的有效折射率.用此方法计算所得北京冬季气溶胶的有效折射率为 1.561—0.057*i*,其与实测值(1.550—0.057*i*)相比是比较一致的.在此基础上,进一步探讨了大气气溶胶物质中 烟尘含量和大气相对湿度对气溶胶有效折射率的影响. 关键调 气溶胶,有效折射率,相对湿度.

由于在测量气溶胶的折射率时所要求的零 散射条件较难满足^[1],目前关于它的测量结果 不多.本文给出了一种利用气溶胶的化学成分 分析结果计算其有效折射率的方法.观测和理 论研究表明,大气中的水汽会影响到气溶胶折 射率的大小^[2,3].考虑到水的折射率在可见光区 域之外随波长变化,因此有必要进一步探讨在 不同波长区域水汽对气溶胶折射率的影响.

1 计算方法及验证

本文给出的改进"有效媒介近似"方法, 克服了没有涉及气溶胶散射和吸收信息的缺 点^[4].

设气溶胶体系中含有 N 种成分, 第 i 种成 分的折射率为 mi. 在独立散射条件下, 这 N 种 成分按体积平均的总的气溶胶消光特性与具有 有效折射率 m 的气溶胶消光特性相同,由此可 得到如下 2 个方程:

$$Q_{\mathbf{e}}(x,m) = \sum_{i=1}^{N} Q_{\mathbf{e}i}(x,m_i) \phi_i \qquad (1)$$

$$Q_{\mathbf{a}}(x,m) = \sum_{i=1}^{N} Q_{\mathbf{a}i}(x,m_i) \phi_i \qquad (2)$$

式中, $x = 2\pi r / \lambda$ 为尺度函数, r 为气溶胶粒径, λ 为入射光波长, Q_e 和 Q_a 分别为气溶胶的消光 和吸收截面, ϕ_i 为第 i 种成分的体积份数. 一般情况下, 气溶胶的折射率在短波区不 随波长变化, 因此对于某一特定尺度 *x*, (1)和 (2)式构成了一个含有 2 个未知数(折射率实部 和虚部)的闭合非线性方程组.

根据 Van de Hulst 高精度近似关系^[5],当 尺度参数 $\rho \ll 1$ 时,气溶胶的消光和吸收截面有 如下形式:

$$Q_{\epsilon} = \frac{4}{3}\rho tg\beta + \frac{1}{2}\rho^2(1 - tg^2\beta) \qquad (3)$$

$$Q_{a} = \frac{4}{3}\rho tg\beta - \rho^{2}tg^{2}\beta \qquad (4)$$

式中, $\rho=2x(n-1)$, $tg\beta=\frac{k}{n-1}$, *n* 为折射率实部, *k* 为折射率虚部.

因为折射率不随尺度函数 x 变化,因此总 可以把 x 取得很小使(3),(4)式成立,这样可 得到如下形式的具有解析解的一组方程

$$\begin{cases} b(n-1)^2 - bk^2 + 2ak = 2Q_{\infty} \quad (5) \\ bk^2 + ak = Q \quad (6) \end{cases}$$

式中, $b=4x^2$, $a=\frac{8}{3}x$, Q_{eo} 和 Q_{ao} 分别为: $Q_{eo} = \sum_{i=1}^{N} \phi_i Q_{ei}(x, m_i)$ $Q_{ao} = \sum_{i=1}^{N} \phi_i Q_{ai}(x, m_i)$

* 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-12-12 由(5)和(6)式可解得气溶胶有效折射率虚部和 现变为: 实部分别为: 〔Q_∞

$$\begin{cases} k = (-a + \sqrt{a^2 - 4bQ_{so}})/2b \\ n = \sqrt{2Q_{so} + bk^2 - 2ak/b} \end{cases}$$
(7)

对于城市气溶胶,本文将其成分分成3类: 煤烟型物质、非煤烟型物质和水.这里水尽管 也属于非煤烟型物质,但为了研究问题之方便, 加之水的折射率在可见光区虚部很小可以忽略, 波长较大时又随波长变化,因此本文将其单独 做为一种成分.

据 Hänel 的研究^[6],煤烟型物质在短波区 的平均折射率本文取 1.76-0.45*i*,非烟煤型物 质的短波平均折射率取 1.49-0.004*i*.水的不 同波长的折射率的测量较为完整且资料较多.

为验证计算方法的可靠性,利用 1983 年 1 月北京大气气溶胶中所含元素的质量浓度及其 来源分配的分析资料^[7],将气溶胶体系分成烟 尘和非烟尘 2 类干物质,并将资料做如下形式 的简单处理可求得气溶胶的平均密度 ρ₀ 和气溶 胶中烟尘物质的平均密度 ρ₄,进而求得烟尘物 质在气溶胶中所占的近似体积份数 **A**

$$\rho_0 = \sum_j M_j / \sum_j (M_j / \rho_j)$$
 (8)

$$\rho_{\rm s} = \sum_{j} M_{j}^{\rm s} / \sum_{j} \left(M_{j}^{\rm s} / \rho_{j} \right) \tag{9}$$

$$\boldsymbol{\phi}_{\bullet} = \Big(\sum_{j} M_{j}^{\bullet} / \rho_{\bullet} \Big) \Big/ \Big(\sum_{j} M_{j} / \rho_{\circ} \Big)$$
(10)

式中, *M*; 为气溶胶中第 *j* 种元素的质量, *M*; 为 烟尘物质中第 *j* 种元素的质量, ρ, 为第 *j* 种元素 的密度.

现以 m,代表本文所给方法计算的有效折射 率,其具体形式仍由(7)式给出,只是 Q_a和 Q_a

$$\begin{cases} Q_{eo} = \phi_{s}Q_{e}(x,m_{s}) + (1-\phi_{s})Q_{e}(x,m_{0}) \\ Q_{ao} = \phi_{s}Q_{a}(x,m_{s}) + (1-\phi_{s})Q_{a}(x,m_{0}) \end{cases}$$
(11)

式中, m₀ 为非烟尘物质的平均折射率, m, 为烟 尘物质的平均折射率.

为了对比,这里也给出其它4种方法的具 体形式,分别以 m₁, m₂, m₃, m₄ 表示:

n

$$n_1 = m_0(1 - \phi_s) + m_s\phi_s$$
 (12)

$$m_2 = \sqrt{m_0^2(1-\phi_s) + m_s^2\phi_s}$$
 (13)

$$m_{3} = m_{0} \cdot \left[\frac{m_{s}^{2} + 2m_{0}^{2} + 2\phi_{s}(m_{s}^{2} - m_{0}^{2})}{m_{s}^{2} + 2m_{0}^{2} - \phi_{s}(m_{s}^{2} - m_{0}^{2})}\right]^{2}$$
(14)

$$\begin{cases} m_4 = \frac{1}{2} \sqrt{a + \sqrt{a^2 + 8c}} \\ a = 3\phi_i(m_i^2 - m_0^2) + 2m_0^2 - m_i^2 \\ c = m_0^2 \cdot m_i^2 \end{cases}$$
(15)

表1列出了用5种不同方法计算的北京冬 季(1983年1月)气溶胶的有效折射率(烟尘所 占的体积份数约为12%).考虑到气溶胶的源排 放特性在2年内变化不大的情况,用文献[8]中 给出的用光度计探测的北京气溶胶折射率在 1984年冬季的平均值与这些计算结果做比较, 以验证其可靠性.

从表 1 的结果来看,方法五计算的结果与 实测值最接近,而其它方法计算的有效折射率 的实部均偏小.当烟尘含量变化±2%, m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 的实部始终小于 m_5 的实部,但是 m_1 和 m_5 的虚部却非常接近.事实上,当 $x \ll 1$ 时,略 去方程(6)的高阶小量可得:

$$k_5 = k_0 + \phi_s(k_s - k_a)$$
 (16)

表 1 5 种不同方法计算的有效折射率与实测的折射率

有效折射率 -	14%的烟尘		12%		10%的烟尘		
	$R_{\rm e}({\rm m})$	$-I_{m}(m)$	$R_{\rm e}({\rm m})$	$-I_{\rm m}({\rm m})$	R _e (m)	$-I_{\rm m}({\rm m})$	
m_1	1. 528	0.066	1.522	0.058	1.517	0. 049	
m_2	1. 523	0.076	1.518	0.066	1.514	0.056	
m_3	1.531	0.063	1.525	0.054	1.519	0.046	
m_4	1.530	0.063	1.525	0.054	1.519	0.046	
m_5	1.573	0.066	1.561	0. 057	1.549	0.048	
实测值			1.550	0.057			

为

(16)式也是方程(12)分离虚部的结果. 而 n₅ 却 不能得到与此相似的结论. 此外,从表1 中还可 以看出,尽管 m₃ 与 m₄ 的计算公式不同,却能 得到几乎相同的结果,因此方程(14)与(15)可 认为是等效的.

在推导 m_s 的过程中有一前提是有效折射 率 m_s 不随尺度 x 变化.如果让尺度 x 从 0.001 到 0.01 之间变化,计算的有效折射率见表 2. 很显然,这个前提是正确的.进一步,不做 $x \ll$ 1 这一假说,这时 Q.和 Q.的 Van de Hulst 近似

$$Q_{e} = 2 - 4\exp(-\rho tg\beta)(\cos\beta/\rho)\sin(\rho-\beta)$$

- 4exp(- \rho tg\beta)(\cos\beta/\rho)^{2}\cos(\rho-2\beta)
+ 4(\cos\beta/\rho)^{2}\cos2\beta (17)
$$Q_{e} = 1 - (e^{-2mg\beta}/Z) - (e^{-2mg\beta}-1)/(2e^{2}tg^{2}\beta) (18)$$

从(17)、(18)式出发,用牛顿迭代法求解 n₅和 k₅,也可得到同样的结论.因此,本文所给 的计算 m₅的方法理论依据是可靠的,从本文所 用资料的验证结果来看要优于其它4种方法.

2 烟尘含量和相对湿度对有效折射率的影响

表 2 不同尺度时气溶胶的有效折射率

<i>x</i>	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.01
$R_{\epsilon}(m_5)$	1.562	1.560	1.561	1.561	1.561	1.561	1.561	1.561	1.561
$-I_{\rm m}(m_5)$	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057

图 1 给出了气溶胶有效折射率随烟尘含量 的变化. 从图 1 和(16)式均可以看出,有效折射 率虚部 k 与 e,近似成正比例关系,实部 n 也呈 同样的变化趋势.这一结论表明,精确测定气 溶胶物质中的烟尘含量对于准确计算有效折射 率是至关重要的.另外,将"有效折射率"运用 于含有各种成分的气溶胶粒子,其理论前提是 混合法则,因此运用此定义时须加以小心.



图 1 干气溶胶的有效折射率随烟尘含量的变化

下面再考虑由干气溶胶物质和水组成的一 个气溶胶体系.设干物质的平均密度为 ρ_0 ,水 的密度为 ρ_m .根据 Hanel 的讨论^[9],由于水汽的 作用,原来体积为 V_0 的气溶胶物质,现在体积 变为: $V(f) = V_m(f) + V_0$ (19) 式中, f 为相对湿度, $V_m(f)$ 为气溶胶体系中水 所占的体积,可由下式给出:

$$V_{m}(f) = V_{0} \cdot \mu(f)(\rho_{0}/\rho_{w}) \cdot \frac{f}{1-f}$$
(20)

这里 $\mu(f)$ 为质量增加系数,文献[9]指出, $\mu(f)$ 随相对湿度的变化较小,取为常数不会造 成大的计算误差.这样气溶胶体系中干物质和 水所占的体积份数 ϕ_0 , ϕ_w 分别为:

$$\phi_{0} = V_{0}/V(f) = 1 / \left[1 + \mu(\rho_{0}/\rho_{w}) \cdot \frac{f}{1-f} \right]$$
(21)

$$\phi_{\rm w} = 1 - \phi_0 \tag{22}$$

现在把(11)式中的 m_s, m₀ 换成 m₅ 和 m_w, 就可计算出湿气溶胶的有效折射率,这里 m₅ 为 上节计算的干气溶胶的有效折射率, m_w 为水的 折射率.

先不考虑水的折射率随波长的变化,即 m_w 取其可见光范围的值,实部等于 1.33,虚部很 小可以忽略.干物质的密度 ρ₀ 仍取上节的估计 值.图 2 给出了湿气溶胶的有效折射率 m(f)随 相对湿度的变化.很显然在这种情况下,湿气 溶胶的折射率随相对湿度 f 的增大而减小.

现在取水的折射率为 1.37-0.272*i*(λ=3.0 μm),其它条件均不变.这种情况下,湿气溶胶 的有效折射率随相对湿度 *f* 的变化见图 3.可 见气溶胶的有效折射率的虚部随相对湿度的增 大而显著增大,而有效折射率的实部在相对湿 度小于 50%时,几乎不随 *f* 变化,当 *f* 大于 50%时,也随 *f* 的增大而增大.





如果以方法 3(即 m₃(f))来计算湿气溶胶的有效折射率,则会发现,当 m_w 取 2 种不同值

的情况下, $m_{s}(f)$ 和 $m_{3}(f)$ 的虚部比较接近, 但 是其实部却产生了差异(见表 3). 当 m_{*} 为 1.33



图 3 湿气溶胶的有效折射率随相对湿度的变化 (m_w=1.37-0.272i)

表 3 不同方法计算的湿气溶胶有效折射率实部随相对湿度的变化

相对湿度(f)		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$m_{\rm w} = 1.33$	$R_e(m_3)$	1.555	1.548	1.540	1.530	1.517	1.501	1.479	1.449	1.404
	$R_{e}(m_{5})$	1.556	1.551	1.544	1.536	1.525	1.512	1.495	1.470	1.433
	$R_e(m_3)$	1.567	1.561	1.554	1.545	1.534	1.519	1.499	1.470	1.422
$m_{\rm W} = 1.37 = 0.2721$	$R_e(m_5)$	1.571	1.572	1.570	1.571	1.571	1.573	1.576	1.585	1.606

时, $m_s(f)$ 和 $m_s(f)$ 的实部都随相对湿度增大而 减小,当 m_w 为1.37-0.272*i*时, $m_s(f)$ 的实部 仍随f的增大而减小,而 $m_s(f)$ 在f大于 50% 时,其实部随f的增大而增大.事实上,根据现 有的一些测量结果,折射率的实部通常是随虚 部的增大而增大的.而当 m_w 为1.37-0.272*i* 时, $m_s(f)$ 的虚部随f增大而增大,实部却随f的增大而减小,这种情况不太合理.这从另一 个侧面反映了本文所给方法的合理性.

从上面的分析可以看出,相对湿度对气溶 胶的有效折射率的影响不容忽视.如果(16)式 中 k₅、k₀、¢,相应地变成 k₅、k_w、¢_w,可得到相对 湿度 f 和有效折射率虚部之间的一个近似函数 关系:

$$k(f) = k_{w} + (k_{5} - k_{w}) \times \left[1 + \mu \left(\frac{\rho_{0}}{\rho_{w}}\right) \cdot \frac{f}{1 - f}\right]^{-1} \quad (23)$$

式中, k₅ 和 k_{*} 分别为干气溶胶的有效折射率 m₅ 和水的折射率 m_{*} 的虚部.上式的性质和图 2、 图 3 的特征是吻合的.另一方面,当水的折射率 随波长变化时,即使是干气溶胶的折射率不随 波长变化,湿气溶胶的有效折射率也会随波长 变化,而且变化是显著的.

3 结论

(1)基于气溶胶散射和吸收特性的有效媒介近似方法所计算的气溶胶的有效折射率与实测值较接近,其理论依据是可靠的。

(2)干气溶胶的有效折射率依赖于气溶胶物质中的烟尘含量,烟尘含量越高,气溶胶的有效折射率也越大.

(3)相对湿度对气溶胶有效折射率的影响 不容忽视.当水的折射率虚部很小或者近似为 零时,湿气溶胶的有效折射率随相对湿度的增 大而减小.而当水的折射率虚部较大时,湿气 溶胶的有效折射率虚部随相对湿度的增大而显 著增大.

参考文献

1 Chylek P and Srivastava V. Phys. Rev., 1983, B27: 5098

- 2 Hanel G et al. . Contrib. Atm. Phys. , 1981, 5A: 57
- 3 Hanel G. Beitr. Phys. Atm., 1971, 44: 137-167
- 4 Chylek P et al. . Appl. Opt. , 1988, 27: 2396-2404
- 5 Deirmendjian D. J. Roy. Meteor. Soc., 1960, 86: 371
- Hanel G. Appl. Opt., 1988, 27: 2287-2295
- 7 王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1991: 189
- 8 邱金桓等. 气象学报, 1988, 46: 49-58 9 Hanel G. Tellus, 1968, 20: 371-379

15%. At the conditions of the residence time of 5.9 s for the flue gas in reactor and specific energy of 4 Wh/Nm³, the removal efficiency of NO and NO_x are 42% and 29% respectively.

Key words: pulsed corona discharge, denitrification, flyash, NO, NO_x .

Calculation of Effective Refractive Index of Atmospheric Aerosol and the Effect of Relative Humidity on It. Tian Wenshou et al. (Dept. of Atmospheric Science of Lanzhou Univ., Lanzhou 730000); Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 31-34

Based on the scattering and absorbing characteristic of aerosol, a effective medium approximative method was given, and the effective refractive index of aerosol was calculated. The calculated effective refractive index of the winter aerosol of Beijing is 1.561-0.057i, which is agreed with the observational value (1.550-0.057i). Using this method, the effects of soot content contained in atmospheric areosol and the relative humidity on the effective refractive index were further discussed, and some useful conclusions were obtained.

Key words: aerosol, effective refractive index, relative humidity.

Study on Allocating Permissible Pollutants Discharge Based on Axioms System. Lin Wei et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): Chin. J. Environ. Sci., 17 (3), 1996, pp. 35-37

In this paper the unfairness hidden in the previous fair allocation of permissible pollutant discharge was pointed out, the axioms system about fair allocation was estabilished and a new allocation rule subject to the axioms system was designed using environmental conflict analysis theory. The fruit of this research is practical significant to resolve environmental conflict fairly and improve the traditional environmental planning and management.

Key words: fair allocation, total quantity control of pollutant discharge, environmental conflict analysis.

Study on the Balance of Increasing Pollutants after Closed-Looped Circulation of Wastewater of Coal Gas. Liu Jingjin et al. (Environ. Protection Research Institute, Hunan University, Changsha 410012): Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 38-40 A large amount of experiments and monitering data showed that after circulation of coal gas washwater, the concentration of pollutants (mainly valatile phenol) does not increase unlimitedly, but reaches a dynamic equilibrium. The concentration of phenol is 1300 - 2000 mg/L, cyanide is 4-20 mg/L, sulfide is 35-70 mg/L at the range of equilibrium. The result showed that it is completely feasible to use the routine technological treatment of closed-looped circulation of pretreatment of coal gas washwater removing suspended solids and tar.

Key words: closed-looped circulation, washwater of coal gas, dynamic equilibrium.

A Study on the Conversion of Waste Settlings from the Production of Furfural into Complex Fertilizer. Liu Junfeng et al. (Xiang Tan Mineral Institute, Hunan 411201); Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 41-43

The results showed that the waste settlings is almost neutral and contains effective phosphorus and potassium, which are all satisfied to the quality standard for the complex fertilizer in furfural formation from straw of rice (or straw of wheat), and the yield of furfural exceeded 9% (as abs dry raw meterial) by the addition of the materials under the conditions of hydrolysis which showed as following: the temperature $110^{\circ}C - 140^{\circ}C$, the ratio of the additions to straw: 1:2 - 1:3 by weight, the ratio of the liquid to the solid: 3:1-4:1 by weight, time of hydrolysis: 2-3 h, and 1 atm.

Key words: modification of sulfuric acid catalysis, production of furfural, conversion of waste settlings, complex fertilizer containing phosphate and potassium.

Organic Acid Changes in Two-phase Thermophilic/Mesophilic Anaerobic Digestion Process. Qingliang Zhao and Baozhen Wang (Harbin University of Architecture & Engineering, Harbin 150001), G. Kugel (Niersverband, 41747 Viersen, F. R. Germany); Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 44-47

In order to investigate the changes of organic acids in the two-phase thermophilic/mesophilic anaerobic digestion which was designed for the treatment of mixed substrates from sewage sludge and other high-concentration organic waste, distillation-titration method was adopted for the analyses of volatile organic acids, and GC-MS for