

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2026.54.015

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2026.54.015

黑碳老化对其光学性质及气候效应的影响

侯安祺^{1,2,3}, 李梦仁^{2,3,*}, 李玲莹^{2,3,4}, 范晓龙^{2,3}, 陈进生^{2,3}

(1.福州大学 环境与安全工程学院,福州 350108; 2.中国科学院城市环境研究所 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室,福建 厦门 361021; 3.中国科学院城市环境研究所 福建省大气臭氧污染防治重点实验室,福建 厦门 361021; 4.中国科学院大学 资源与环境学院,北京 100086)

摘要: 黑碳作为大气气溶胶的重要组成部分,在大气传输过程中会发生老化现象,该过程不仅加剧了环境污染,还对全球气候效应和人体健康风险产生显著影响。当前,黑碳及其老化的研究已成为大气环境和气候科学领域的研究热点。本文综述了黑碳老化研究中所采用方法与仪器的发展历程,深入分析了老化过程中黑碳颗粒从分形结构向核壳结构的形貌演变、由外混向内混的混合状态转变历程,探讨了老化黑碳对吸光增强因子和单次散射反照率等光学参数的影响机制。尽管目前学术界已广泛认可黑碳老化过程中的增温效应,但不同研究对黑碳吸光增强幅度和辐射强迫的量化评估仍存在显著差异,这主要源于老化过程中微观物理特性的复杂性及气候模型中混合假定的过度简化。鉴于此,未来有必要进一步发展高分辨率在线测量与离线表征技术,融合外场观测、实验室模拟和模型模拟等多方法联用策略,开展长期、全面且综合的黑碳观测研究,以深入揭示黑碳老化后形貌、混合态和光学性质的相互作用与变化机理,降低模拟黑碳在大气中环境行为和气候效应的不确定性。

关键词: 黑碳;老化;形貌;混合态;光学特性;气候效应

中图分类号: X513 **文献标识码:** A

黑碳(Black Carbon, BC),亦称为烟炱(soot),是一种以碳为主体的理想吸光物质,产生于化石燃料、生物质燃料等碳质燃料的不完全燃烧。据估计,全球黑碳排放量约为50~270 Tg/a,其中有80%都来自生物质的燃烧^[1-2]。Liu等^[3]对北京冬季黑碳的来源解析研究中发现,煤炭和生物质燃烧这类的固体燃料源对黑碳的平均贡献率达65%左右;而在上海^[4]、米兰^[5]等城市中心发现化石燃料则是黑碳的主要来源;在青藏高原背景大气中,黑碳的平均质量浓度为 $0.7 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中有43%来自化石燃料,57%来自生物质燃烧,两者贡献相当^[6]。相较于其他大气颗粒物,黑碳对可见光和红外波段范围内的辐射都具有较强的吸收作用,其独特的吸光特性使得黑碳对环境污染、全球气候变化以及人体健康等方面都具有极大的影响。IPCC发布的第六次评估报告^[7]指出,目前黑碳在全球尺度上的辐射强迫范围为 $-0.28 \sim +0.42 \text{ W}/\text{m}^2$,平均值为 $+0.11 \text{ W}/\text{m}^2$,在1750年至2019年气温上升中贡献了 0.1°C ,对地表平均温度的变化有着较明显的影响。黑碳在大气中的老化过程是指

其排放后经历的一系列复杂的物理化学变化。新鲜排放的黑碳在大气传输过程中,通过与其他气溶胶或二次气溶胶前体物质发生碰并、气相凝结及非均相反应等作用^[8-9],逐渐与大气中的气溶胶成分混合,增加了黑碳对光的吸收以及形成云滴的能力,从而影响了黑碳的大气清除效率。老化后的黑碳对气候系统产生多重影响,其不仅能够通过吸收太阳辐射对大气产生加热效应;还可作为云凝结核或冰核影响云的微物理特性,进而调控降水过程;此外,当老化黑碳沉降到冰雪表面时,既增加了太阳辐射的吸收,又显著降低地表反照率而加速冰雪消融。

黑碳老化的研究方法包括外场观测、实验室模拟和模型模拟,旨在系统评估黑碳在大气中的老化变化以及带来的气候效应。外场观测利用固定或移动监测来测定真实大气环境下黑碳老化的实际情况与综合效益,随着黑碳仪、单颗粒黑碳光度计、气溶胶质谱仪等仪器的发展,越来越多的黑碳特性在观测中实现了可视化,提高了老化研究的准确性和可靠性。在极端或难以观

收稿日期: 2025-08-25;改回日期: 2025-12-03

基金项目: 福建省科学技术厅自然科学基金项目(2024J01199)。

第一作者简介: 侯安祺(2002—),女,硕士研究生,主要研究方向为大气颗粒物的理化性质。email: aqhoul@iue.ac.cn。

*通信作者: 李梦仁(1989—),女,助理研究员,研究方向为大气环境化学、新粒子生成。email: mrlri@iue.ac.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

测的情况下,利用实验室模拟烟雾箱、流动管系统,将黑碳与气态前体物在人工调控的光照、温度及氧化性等条件下反应,模拟真实大气中的老化路径,解决外场观测的困难,同时实验室模拟也可以为外场观测到的现象提供机理解释,揭示其背后的原因。此外,模型模拟在外场数据和实验室理论框架的基础上,既可用于机理研究,也可嵌入大气化学与气候模式进行区域或全球强迫评估。目前大部分关于黑碳老化的研究方法较为单一,因此,进一步结合外场观测、实验室实验和模型模拟方式研究黑碳老化对其微物理特性、混合特征、光学性质乃至气候效应的影响将会是今后工作的重点。

在当前的研究中,通常将微物理特性、混合状态以及光学特性的演变作为判断黑碳老化程度的重要依据,这不仅能够反映出黑碳颗粒在大气中经历的物理化学变化,而且有助于评估黑碳的老化阶段及其对环境和气候的潜在影响。黑碳老化过程中的增温效应已得到学术界广泛认可,但不同研究对吸光增强幅度、辐射强迫的量化评估都存在着显著差异^[10-12]。老化过程中黑碳微物理特性(如形貌、化学组成、混合结构)变化的复杂性,以及在气候模型研究中对混合模型的简化,导致黑碳老化所带来的影响成为气候变化研究领域中最具争议的部分和最大的不确定性来源之一。为了深入了解黑碳老化的气候影响机制,亟需系统揭示其老化过程中微物理特性、混合态以及光学特性等的动态演变规律,进而明确黑碳在全球辐射强迫与气候反馈中的作用。

本文基于对近二十年黑碳老化研究成果的考察,总结了黑碳老化研究方法与发展进程,综述了黑碳颗粒物的老化过程中以形貌为重点的微物理特性、混合特征和光学特性变化的研究成果,为科学、准确模拟黑碳在大气中的环境行为和气候效应提供帮助,同时对于制定有效的环境政策和应对气候变化具有重要的指导意义。

1 黑碳老化的研究方法

黑碳在大气传输过程中与其他气溶胶发生复杂的物理化学变化,这些变化不仅影响黑碳本身的特性,而且为气候模拟评估带来了很大的不确定性。近几十年来,随着黑碳分离技术的进步,黑碳老化研究在外场观测、实验室模拟与模型模拟方面得到长足发展。外场中先进的遥感设备和飞机航测使得对黑碳老化过程的连续追踪成为现实;准实际大气烟雾箱结合了传统观测和实验的优点,有利于进一步探究不同大气环境或复杂大

气条件下黑碳的老化,模型模拟黑碳光学性质是连接其微观特性与宏观气候效应的关键技术,多球叠加的T矩阵、广义多球米散射近似和离散偶极子等模型相较于传统核壳模型,可模拟更为真实的黑碳结构,减小了黑碳光学模拟和气候效应评估的偏差。此外,相关仪器的发展也为揭示黑碳老化机制提供了关键支撑。先进的质谱技术可以用来分析黑碳颗粒表面的化学组成和反应产物;高分辨率的显微镜技术能够观察黑碳颗粒的形态变化;而光谱分析技术则有助于研究黑碳颗粒对光的吸收特性。这些仪器的联用与发展不仅提高了数据的精确度,而且还拓展了研究的深度和广度。

在实际研究中,融合外场观测、实验室模拟与模型模拟三大研究方法已成为研究黑碳老化必不可少的手段,其有助于深入了解黑碳老化过程中形貌、混合特征和光学性质的变化。基于大量的外场观测数据来挖掘科学问题,利用实验室模拟实验来简化反应的复杂过程、精准控制反应条件以探究其内在机制,同时通过模型模拟推演黑碳在大气中的传输、转化及预测环境与气候效应。三者所构成的技术闭环有利于结果间的互证与动态反馈,以此来提高黑碳老化表征的准确性,降低气候效应的不确定性。

1.1 外场观测与仪器发展

外场观测对于解析真实大气中黑碳的老化过程至关重要,利用在线与离线仪器观测黑碳在自然环境中特性的演变,全面反映出太阳辐射、温度、湿度变化、氧化性气体以及气溶胶混合状态等多种环境因素的综合作用,特别适用于揭示区域污染特征及黑碳的长期老化趋势。外场观测较实验室模拟而言具有更高的环境真实性,能够捕捉黑碳在自然条件下的云物理、非均相化学反应以及干湿沉降等关键过程,为模型参数化和气候效应评估提供重要约束。

黑碳形貌相关参数的测量或计算多基于在线方法,包括差分或扫描迁移率粒径谱仪、气溶胶粒子质量分析仪等仪器,主要针对粒径和质量等性质的测定。不同于上述仪器对颗粒群体的统计测量,单颗粒黑碳光度计(single particle soot photometer, SP2)和黑碳气溶胶质谱仪(Soot Particle-Aerosol Mass Spectrometer, SP-AMS)主要用于量化单个黑碳颗粒的混合状态。SP2通过激光诱导产生白炽信号和散射信号,根据白炽信号强度与黑碳核质量的正相关来获得单颗粒中黑碳核的质量;散射信号用于获取黑碳粒径,并结合黑碳核信息来分析黑碳的混合态^[13]。SP-AMS则通过颗粒的飞行时间和产生的离子质谱来进一步获取颗粒的化学成分和

粒径信息^[14],实现对黑碳核和涂层组分的粒径分布和化学组成表征测定^[15],为单黑碳颗粒的全面表征提供了更有力的支持。此外,早期用于黑碳光学性质在线监测的仪器多基于光衰减原理,包括黑碳仪(Aethalometer,AE)、颗粒黑碳吸收光度计(Particle Soot Absorption Photometer,PSAP)、多角度吸收光度计(Multi-Angle Absorption Photometer,MAAP)等^[16]。其通过测定光在滤膜或多角路径中的衰减来反演黑碳的吸收系数与质量浓度,并通过经验校正以减少滤膜加载效应造成的系统偏差。近年来,光声类仪器的发展有效克服了滤膜法的局限。光声光谱仪(Photoacoustic Spectrometer,PAS)基于功率调制激光对气溶胶的周期性加热效应,通过检测吸收光能所诱导的声波信号强度以直接获得光吸收系数,现已广泛应用于黑碳吸光能力及其光学增强效应的定量表征。

除了上述在线测量仪器的广泛使用,离线测量技术也为深入理解黑碳特性提供了重要的基础数据。电子显微技术作为研究黑碳老化过程中形貌、化学组成演变的关键表征工具,常见仪器包括扫描电镜(Scanning Electron Microscope,SEM)与透射电镜(Transmission Electron Microscopy,TEM),二者均利用电子束作为光源,通过电子与样品相互作用获取信息从而得到样品图像。SEM利用检测样品表面反射的二次电子或背散射电子成像,多聚焦于黑碳表面形貌的变化,如龟裂、腐蚀与包覆层等;而TEM则是利用透射将电子束穿透薄样品,其更侧重内部立体结构,能够在纳米至原子尺度揭示其形貌、晶体结构和化学组成的动态演变。由于SEM、TEM的研究需在高真空环境下进行,一方面涂层易挥发,另一方面无法考察环境湿度对老化演变的影响。而冷冻透射电镜(Cryo-TEM)多应用于黑碳形貌微观结构塌缩,其液氮低温操作能够固化黑碳形貌从而避免了普通显微镜激光及低压对涂层的影响。此外,多仪器的联用有助于黑碳的综合表征,TEM与能谱分析的联用可同步获取黑碳的形貌特征与包覆层成分^[17];结合电镜与先进图像识别技术可显著提升黑碳单颗粒的形貌、分形维数和混合状态的表征能力^[18];TEM与SP2的联用更为直观地揭示真实大气环境下单颗粒黑碳的微观结构^[19]。

1.2 实验室模拟与模型模拟

为了提高外场观测在黑碳老化机制研究中的解释力,还需将实验室模拟与模型模拟与之进行有效结合。黑碳在大气中的老化是在复杂的大气环境体系里产生的,气象条件、污染物状况和化学反应等都起到重要作

用。因此,要弄清黑碳气溶胶的老化机理和规律,除了观测受污染地区大气中污染物浓度外,还要把化学反应从复杂的气象条件中分离出来,为此设计了黑碳老化的实验室模拟方法,通过在烟雾箱或流动管反应器中模拟真实大气条件的温度、湿度、光照及氧化剂浓度等关键参数,来有效解析单一环境因子对老化过程的作用机制,并借助一些高分辨率表征技术揭示其微观形貌、化学组成及光学性质的演变规律。与此同时,模型模拟基于实验与观测数据对黑碳老化过程进行参数化描述,利用数值模型定量评估黑碳的吸光增强与气候强迫效应等,有效连接了微观机制与宏观气候效应。

烟雾箱可精确控制参数,实验重复性较好,适用于模拟大气中的复杂化学反应过程,特别是在研究光化学反应和多相反应机理研究^[20]。然而,传统实验室烟雾箱仍存在与真实大气环境差异较大的问题,往往对大气过程进行了简化,限制了结果的环境代表性。近年来,“准实际”大气烟雾箱的应用有效弥补了这一不足。其直接利用太阳光,并创造与大气接近的气体环境,在考虑人工增强辐射强度后,更好地模拟黑碳排放到大气后的粒径、形貌和吸光性质随时间的变化特征,使得在不同大气环境下黑碳老化过程的追踪成为可能。Peng等^[21]应用准实际大气烟雾箱,定量了在不同城市大气条件下黑碳性质变化的时间尺度。在美国休斯敦,黑碳的老化过程可能要持续数天左右,而在较为污染的北京地区只需要2~3 h左右。这样快速的转化不仅增强了污染地区黑碳的辐射强迫,也使得边界层更容易因高吸光能力的黑碳而变得稳定,从而导致更加频繁的重度雾霾污染爆发。流动管与烟雾箱结构类似,主要区别为反应时间短,通过连续气流使黑碳在高浓度反应气体环境中快速老化,该方法具有反应时间可控、气体浓度均一等优点,适合探讨短时尺度的非均相反应机制。Zhao等^[22]利用SP2结合流动管反应器研究二氧化硫与黑碳的非均相反应,研究结果表明,不同来源或在大气中经过化学老化的黑碳的表面组成变化可能会影响SO₂向硫酸盐的转化。

模型模拟是研究黑碳老化及其光学特性的关键手段,目前大多数研究使用数值模式来模拟具有复杂混合结构的黑碳的光学特性。应用较多的黑碳光学数值模式主要有米氏(MIE)^[23]、多黑碳小球的瑞利散射(Rayleigh-Debye-Gans,RDG)^[24]、多球叠加的T矩阵(Multiple Sphere T-Matrix Method,MSTM)^[25]、广义多球米散射近似(Generalized Multiparticle Mie-solution,GMM)^[26]和离散偶极子方法(Discrete Dipole Approximation,

DDA)^[27]。表1总结了不同模型的适用类型及特点。MIE和RDG模型都利用近似处理的计算方法来数值模拟黑碳的光学性质。前者基于麦克斯韦方程组,严格求解均匀球形粒子对电磁波的散射和吸收问题,是验证其他模型的理论基准;后者则基于瑞利散射理论,假设团簇中的每个小球都远小于入射光的波长,适用于描述由许多微小黑碳球组成的团簇在电磁波照射下的散射特性^[28]。根据计算原理的不同,MSTM、GMM和DDA都考虑到了更为复杂状态以模拟光学性质,MSTM模型通过将复杂粒子体系分解为多个球形粒子,并利用T矩阵描述每个粒子的散射特性,然后通过矩阵叠加和耦合计算整个体系的散射和吸收特性,适用于由多个球形粒子组成的复杂粒子体系,如核壳结构粒子、多球团簇等,能够处理粒子之间的相互作用^[29];GMM模型是在MSTM模型的基础上引入近似方法,通过将核壳结构粒子简化为同心球层,利用米散射理论计算每个球层的散射特性,然后通过叠加和耦合得到整个粒子的散射和吸收特性^[30];DDA模型将任意形状的粒子离散化为一系列离散的偶极子,通过计算这些偶极子的相互作用来近似描述整个粒子的散射和吸收特性,适用于任意形状的粒子,包括非球形粒子、多孔粒子等,可以处理复杂的粒子结构,但计算量、成本相对较大^[31]。根据上述模型的特点和适用范围,选择合适的模型更有利于准确地表征大气中黑碳粒子的光学性质和预测其气候效应。

2 黑碳老化过程中特性的演变

二十世纪中期以前,研究多数聚焦于黑碳的基础光学性质测量、对能见度的影响以及人体健康的危害方面,而对黑碳在大气中特性的演化知之甚少。电子显微镜作为早期观测黑碳的技术,使得黑碳的形貌和混合状态得以初步可视化,Novakov通过电镜观察到大气颗粒物中黑碳的分形结构,指出其与硫酸盐等其他组分可能存在混合^[32]。同时,在气候模拟研究领域,多数学者发现模型与实测的差异^[33-35],促使学界开始思考黑碳的

“实际大气状态”。1999年Fuller等^[36]提出了核壳模型,发现黑碳被硫酸盐包裹后吸光能力增强,首次量化混合态的光学效应。随着温室效应现象的提出以及大气污染问题的频发,黑碳被认定为仅次于CO₂的短期气候强迫因子,老化过程的研究也逐渐成为热点。Jacobson通过将黑碳的动态老化过程引入全球气候模型(GCM),并耦合辐射传输计算,揭示了黑碳老化过程对全球变暖的直接贡献,发现传统球形假设低估其辐射强迫达30%^[37]。Liu等^[38]基于SP-AMS和TEM联用的单颗粒分析技术,首次实现了对外场黑碳颗粒涂层厚度的纳米级精确测量,发现黑碳的混合态对其吸收增强有显著影响。Sun等^[39]研究发现广州城区黑碳在老化过程中吸光增强因子呈现显著时空差异,冬季高于夏季,白天较夜间增强15%,说明黑碳气候效应具有强烈的时空依赖性。

老化前后的黑碳在微物理特性和混合特征上存在一定差异,而正是这些差异导致了现有的研究对黑碳光学性质、吸湿特性、云凝结核和冰核活性把握的不确定性,使得准确量化黑碳气候效应与改善全球气候模型工作充满挑战。其中,形貌与混合特征作为影响黑碳光学性质的重要因素,二者对吸光增强因子、单散射反照率等光学参数的耦合影响,是影响气候模型中黑碳辐射强迫不确定度的关键所在。

2.1 黑碳的微物理特性

黑碳的微物理特性奠定了其在大气中发生物理化学变化,主要描述单颗粒层面的固有属性,包括形貌、粒径分布及密度等核心参数,这些参数不仅影响黑碳的老化速率与潜力,更为混合特征的形成提供了物理基础。形貌的变化与黑碳在老化过程中经历的一系列复杂的物理化学反应有关,同时也受涂层厚度、极性以及黑碳老化位点等多方面因素的影响^[40],因此外场观测到的黑碳在形貌上存在一定的差异性^[41-42]。形貌多指黑碳核的疏松程度、分形结构和紧致化形态等微观几何特征,用于描述黑碳颗粒本身的物理形状。不同学者基于不同的技术手段和研究视角,提出了多种分类体系。

表1 常见模型分类与对比

Table 1 Classification and comparison of common models

分类	模型	适用类型	优点
简化近似模型	MIE	单个均匀球形、理想核壳结构	计算效率高、常用于平均估算吸光增强、其他模型的基准
	RDG	分形聚集体、团簇结构	快速评估外混或早期老化阶段光学参数
	MSTM	多球分形、紧致聚集体	考虑不同压实度与包覆厚度、适合模拟结构逐渐紧致的老化过程
高精度结构解析模型	GMM	多核、非均匀包覆	数值稳定性优于传统T矩阵、用于敏感性分析
	DDA	任意形状、复杂包覆、非球型聚集体	精度最高

Li等^[43]基于TEM高分辨图像观察到的黑碳形貌,根据几何特征将其分为裸露型、部分涂覆型和嵌入型。China等^[44]从形态和涂层的分布视角将其分为裸露、部分包覆、含夹杂物和嵌入式。如图1所示,新鲜排放的黑碳作为裸露型的典型代表,初级碳小球表面未被涂层覆盖或被极薄涂层覆盖,该现象在电镜图像中观测不明显。根据不同的老化途径,黑碳被涂层部分覆盖的形貌也有较大的差异:黑碳颗粒排放后经历凝结、吸附等过程,部分碳小球间的间隙被涂层材料填充,此时核心仍为黑碳核;而当黑碳颗粒与非黑碳颗粒通过碰并、凝聚等过程结合时,此类结构中黑碳不一定为混合体的核心,其往往附着于更大尺寸的非黑碳颗粒表面。嵌入型则指黑碳整体被非黑碳组分完全包裹。

新鲜排放的黑碳一般呈现为枝杈状的链式结构^[45],由多个直径在15~40 nm范围内的疏水性碳小球组成,具有复杂的几何形状和较高的表面能。在老化的初期,由于在传输过程中与大气气溶胶的相互作用,黑碳表面开始形成薄涂层或部分涂层,但整体仍保持初始形状。此阶段,非黑碳组分开始在黑碳表面凝聚,形成局部包裹,但尚未完全覆盖黑碳核心。随着黑碳的凝结老化,碳小球在包裹物的表面张力、极性以及熔点变化的作用下发生重组,由初始松散的枝杈状出现塌缩,并形成致密的团簇结构^[46]。最终,黑碳核被完全包裹,且涂层会不断增厚^[47],形成同心圆状的核壳结构。

为定量分析黑碳在老化过程中的形貌演变,研究中常引入电迁移粒径(mobility diameter, D_m)、有效密度(effective density, ρ_{eff})和分形维数(fractal dimension, D_f)等表征参数,并利用不同技术手段实现参数测定与动态追踪。其中, D_m 和 ρ_{eff} 的变化通过SP2与电迁移粒径谱仪的联用实时监测; D_f 则借助TEM高分辨图像,对单颗粒的初级球数量与回转半径的对数线性拟合后获取。电迁移粒径被定义为具有相同电迁移率的球形颗粒直径,通常由扫描迁移率粒径谱仪或差分迁移率粒径谱仪进行测定,常被用于有效密度的计算,其值变小说

明颗粒变得更紧凑。有效密度是指黑碳颗粒的质量与其假设为球体时的体积的比值,用于表征黑碳的聚集态结构。当有效密度接近涂层组分的密度时,表明黑碳发生了形貌演变^[48-49];即呈现出近球形的黑碳颗粒且具有较高的有效密度^[50-52]。分形维数则用于反映黑碳聚集体的聚集、紧密程度的特征。分形维数越大,黑碳结构越规整与紧密,反之亦然,当 $D_f=1$ 时,黑碳呈现链状, $D_f=3$ 时为球形^[53]。Yuan等^[54]研究了青藏高原东南部的黑碳颗粒,发现随着老化过程的推进,其尺寸变大且整体变得更加紧实,裸黑碳的 D_f 为 1.75 ± 0.08 、部分包裹型的 D_f 为 1.82 ± 0.05 、完全嵌入型的 D_f 为 1.88 ± 0.05 。这些形貌参数在黑碳老化过程中的变化趋势主要为:电迁移粒径减小而有效密度与分形维数增加^[55]。Zhang等^[56]在烟雾箱的模拟实验中发现,当黑碳暴露在不饱和的硫酸盐蒸气中,黑碳逐渐被硫酸盐覆盖包裹,黑碳的重组导致其 ρ_{eff} 增至新鲜黑碳的4~10倍, D_f 也由老化前的2.1上升至90%相对湿度下被硫酸盐包裹后的2.8,更接近于球形颗粒物。

2.2 黑碳的混合特征

黑碳的混合特征对老化过程的影响体现在群体混合态和单颗粒混合结构的变化。混合态描述了黑碳在大气中的组分构成和空间分布的状态,其不仅与黑碳老化程度密切相关,而且也是估计黑碳气溶胶辐射效应的关键因素。黑碳的混合态包括外混态、内混态和其他混合^[10,57],其中前两种混合态简单示意图见图2。外混态是指黑碳与其他物质只是简单地在空间上相互靠近,但各自保持相对独立的理化特性,对应群体中绝大多数颗粒为裸露或局部包裹形态,多存在于排放源附近。内混态表示的状态并不统一,同一颗粒物中有多种成分同时存在的任何混合状态都可以称为内混态,是老化黑碳的典型状态。此外,黑碳也有可能与其他化合物遵循某种规律混合,如黑碳球完全悬浮嵌在包裹物中。黑碳老化是一个由外混态向内混态逐渐过渡,本质上是一个混合结构在群体中占比升高的过程,在此过程

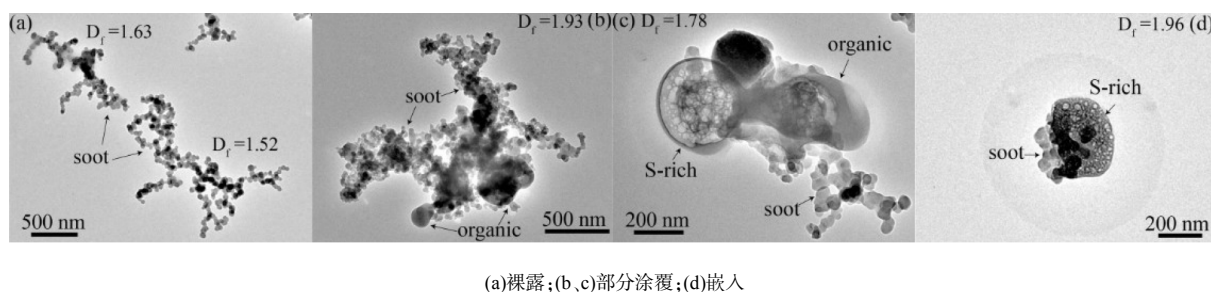


图1 不同形貌类型的黑碳电子显微镜图(据文献^[43])

Fig. 1 Electron microscope images of different morphological types of black carbon (from ref.^[43])

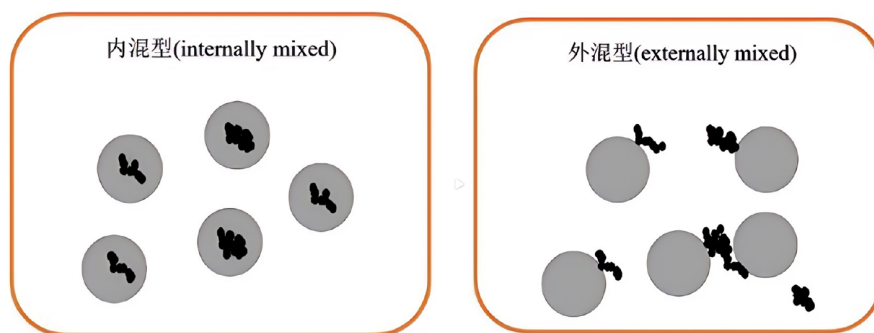


图2 黑碳混合态结构简易模型图(据文献[63])

Fig. 2 Simple model diagram of black carbon mixed state structure (from ref. [63])

中黑碳的形貌转变存在一个有效密度临界点,数值为 $1.2\sim 1.4\text{ g/cm}^3$ [58]。排放源的特性决定着混合态的初始特征,如生物质燃烧所排放的黑碳涂层含大量的无机盐和硫酸盐,煤燃烧的黑碳被大量有机物包裹[17]。此外,风速、边界层高度等气象条件参数通过影响颗粒的传输扩散速率间接调控混合态的演变,当边界层高度降低时,黑碳在大气中的停留时间延长,与非黑碳组分的反应机会增加,内混态形成效率增加[59]。根据观测和模拟的结果发现,大气中纯粹的内混态或外混态是很少见的[60-62]。

混合结构作为混合态的物理载体,指黑碳与其他物质混合的具体结合方式,主要包括核壳结构、液液相分离结构等。核壳混合作为内混态的特殊结构,吸光性的黑碳为核,非吸光性物质均匀混合为壳,通常被假设为黑碳在大气中老化后的主要形式,被广泛地应用于表征黑碳气溶胶的理化特性演变研究中。传统核壳混合在早期研究中被广泛使用,其假设所有黑碳颗粒都被完全包裹,且涂层的厚度与分布是均匀的[64]。Moffet等[65]利用单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪将传统核壳模型与实测数据进行闭合校验,证明了该模型在真实大气中的适用性。Redemann等[66]则采用传统核壳模型系统量化硫酸盐包覆黑碳在吸湿过程中的吸光增强上限,为气候强迫估算提供了关键不确定性边界。近年来随着观测仪器的发展,液液相分离结构的发现打破了传统核壳模型均匀包裹的理想化假设。黑碳颗粒在老化过程中被多组分包裹,当达到某个相对湿度阈值时,混合颗粒内部由于盐析效应而分离出有机相外层和无机相内层,形成双层包裹层混合结构。You等[67]对亚特兰大真实大气颗粒的光学与荧光显微镜观测中证实了含黑碳混合颗粒物中有机相与无机相的共存现象。Li等[68]利用Cryo-TEM观测到黑碳的相分离结构在不同污染区域均普遍存在。极性差异、相对湿度的变化以及形貌特性是

导致液液相分离的重要影响因素,Zhang等[69]发现新鲜黑碳的枝杈状分形结构为无机相和有机相的分离提供空间条件,碳小球间隙通过固定两相界面来稳定双层包裹结构,该现象削弱了透镜效应,使得吸光增强因子较传统核壳模型下降约30%。

目前,考虑到核壳模型默认的理想化假设与真实大气中黑碳混合态存在显著差异,且液液相分离引发的非均匀混合现象已被证实广泛存在。笼统的核壳假设会导致气溶胶光学特性的显著偏差,并进而影响对辐射效应的估算[70]。Yao等[71]通过AE-33与SP2的同步观测发现当前气候模型普遍采用的内混假设可能严重误估黑碳辐射强迫,其中吸收系数被高估(+70%),而散射系数与单散射反照率被低估(-32%,-22.3%),且误差随混合态外混程度升高而显著增大。Zeng等[35]验证了混合态的异质性普遍存在于大气环境中,混合态的非均一性会导致其吸光增强现象减弱,若只是简单地默认均匀混合,将高估黑碳的吸光增强,在包裹物质量比约为10时,吸光增强指数会下降24%。为了弥补这一理想化假设造成的偏差,多数研究逐渐在核壳模型的基础上引入更为复杂的形貌或混合模型进行修正,以此提高气候模拟准确性[72-74]。具体而言,针对早期模型未考虑的部分包覆及非均匀混合特性,一方面引入非球形分数等关键参数表征形貌、构建部分核壳模型,使模型形貌更贴合真实大气中的包裹状态[75]。另一方面,通过融合液液相分离等多项混合机制,优化模型的框架,以适配真实大气中黑碳与其他组分的混合规律[76]。

2.3 光学性质与气候效应

黑碳气溶胶的光学性质一般表征为对电磁辐射的相互作用机制,主要体现在对入射光的吸收和散射效应。这两种过程均会导致地表接收的大气辐射通量衰减,但其作用机理存在着本质差异。吸收过程通过光子能量转化为分子动能(表现为热能),引起大气边界层局

部增温;散射过程则通过改变辐射传输方向,降低直达辐射的传输效率。从辐射平衡角度而言,这两种机制共同构成了地表太阳辐射衰减的重要途径。

老化过程中黑碳颗粒的复杂微物理特征影响其光学性质,并通过宏观统计的混合态表现出来,这也使得混合态成为评估黑碳辐射强迫的关键因素^[77]。黑碳混合后涂层的存在以及其内部组分会在一定程度上影响着黑碳的光学性质^[78-80]。一般新鲜排放的黑碳被认为是外混的,经过老化过程之后,黑碳开始吸收OH、HNO₃、H₂SO₄等的反应性气体^[81],颗粒逐渐在内部混合,涂层由硝酸盐、硫酸盐和二次有机物等物质构成。这些包裹在黑碳外层的非黑碳组分(涂层)可以产生棱镜的效果,将更多的光折射聚焦到黑碳核表面,从而显著增强黑碳的光吸收能力,这一现象被形象地称为“透镜效应”,并凸显了混合态在黑碳光学特性中的决定性作用^[82-83]。不少研究发现,较薄的涂层对黑碳的光吸收增强不大,老化过程中随着涂层厚度的增加,黑碳的光吸收能力也会显著增加^[84-86]。结合实验室模拟与外场观测,发现老化后黑碳光吸收能力是新鲜排放黑碳的1.5倍^[21]。吸光增强因子(absorption enhancement, E_{abs})作为研究黑碳光学特性中吸收光能力的重要参数,其反映了老化后黑碳吸光能力的变化,定义为老化后黑碳的吸光截面与未被包裹时黑碳的吸光截面之比(或质量吸光截面之比),公式如下:

$$E_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{abs, uncoated}} = \frac{MAC}{MAC_{uncoated}} \quad (1)$$

其中, σ_{abs} 和MAC是老化后黑碳的吸光截面和质量吸光截面, $\sigma_{abs, uncoated}$ 和MAC_{uncoated}是未被包裹时的吸光截面和质量吸光截面。在实验室模拟大气气溶胶过程中,随着二次有机气溶胶不断生成,其与黑碳发生内部混合,并显著增强了黑碳的光吸收能力,吸光增强因子可达1.8~2.1^[87]。而在实际的环境湿度条件下,涂层的厚度和吸收增强因子可能会更高,其主要原因是高湿度会导致水汽吸附^[88-89],从而增加了涂层的厚度^[90]。此外,不同化学组分的涂层对黑碳吸光增强因子的影响程度不同。一般来说,硫酸盐对黑碳吸光增强的贡献相对较大^[91],而有机物的影响则因其中棕碳等吸光性组分含量的不同而存在差异^[92],当涂层含有棕碳时,棕碳本身的吸光性使得老化后混合颗粒的光学性质更为复杂,主要表现在透镜效应与屏蔽效应的竞争左右^[93]。一方面,涂层仍起到透镜作用;另一方面,棕碳外层会优先吸收短波辐射,从而部分遮蔽了内部黑碳核,减少了其接收到的光通量。此外,黑碳与棕碳的吸光效应可相互叠加或协同放

大,棕碳类组分的存在会使得吸收增强倍数显著增大,导致短波范围内的吸收增强,从而影响气候辐射效应^[94]。

在黑碳老化研究中,单次散射反照率(Single scattering albedo, SSA)也是描述光学特性的一个重要参数,它指的是气溶胶散射光的能力相对于总消光的比例。其通常介于0~1之间,值越高,表示黑碳气溶胶对光的散射作用相对吸收作用更强,对气候的冷却作用更为显著。黑碳因为自身强吸收特性^[95],散射能力较弱,新鲜排放的黑碳颗粒通常具有较低的单次散射反照率,位于0.1到0.4之间^[96-97]。而老化过程中单次散射反照率受到黑碳形貌与混合态的演变影响,初始分形结构的黑碳,其表面与内部的传播路径变得更为复杂,因此具有较低的散射能力^[98],随着老化带来的形貌塌缩和涂层增厚,散射截面增长快于吸收截面,单次散射反照率不断变大。Yuan等^[99]通过实验室模拟火焰产生的黑碳聚集与硝酸铵的内部混合,发现光吸收和散射随着硝酸铵包裹而增强,对于涂层为17.8 nm的黑碳颗粒,在70%相对湿度下循环时,吸收增加了1.5倍,散射增加了7.9倍。同时,单散射反照率也可以作为评估黑碳对大气辐射平衡影响的关键参数。Jeong等^[100]发现当SSA偏差得到纠正时,全球气溶胶的直接辐射效应增加了10%。Tripathi等^[101]通过辐射传输模型计算黑碳辐射强迫,研究表明黑碳的SSA仅0.76,意味着黑碳对太阳辐射的吸收作用更强,导致地表冷却和大气加热。

辐射效应作为量化大气组分气候效应的关键指标,从气候效应的维度分析,大气气溶胶通过直接、半直接和间接三种途径影响着地球辐射收支平衡。其中,黑碳作为大气气溶胶组分中质量吸收效率最高的成分,其气候效应变化表现尤为显著。黑碳的直接辐射强迫是指黑碳吸收和散射太阳短波辐射和地面长波辐射,通过改变地-气辐射平衡,进而影响气候变化。值得注意的是,鉴于黑碳气溶胶的全球时空分布特征以及混合状态具有高度复杂性,当前对其直接辐射强迫的量化评估以及相关气候效应的准确预测仍面临诸多挑战和不确定性^[102]。黑碳的半直接效应^[103]源于其对大气加热导致对流层相对湿度与稳定性的变化,进而缩短云寿命。不同地区的黑碳半直接效应表现有所不同,这取决于当地的气象条件、气溶胶浓度和云的初始状态^[104]。黑碳老化对间接气候效应的调控,关键在于其作为云凝结核能力的改变。最新研究发现,在非云过程中被压实包裹的黑碳才能有效成为云凝结核,参与云微物理过程,而新鲜排放的裸露链状黑碳则难以被激活进入水滴^[105]。老化过程中黑碳与亲水性物质混合后吸湿增长,新鲜的黑

碳气溶胶由于憎水性很难成为云凝结核,但是随着老化黑碳气溶胶的粒径增加、化学组分变化吸湿性增强,混合后的黑碳可作为云凝结核或冰核参与云内的微物理过程,通过减小云滴有效半径、增加云滴数浓度及调整云寿命,最终调控云反照率和降水效率。

3 总结与展望

随着分析技术的进步和观测仪器的不断完善,黑碳老化机制研究在测量方法、性质演变及气候效应评估等方面取得了显著进展。研究表明,黑碳在大气老化过程中经历复杂的形貌重构与混合态转变,由初始枝链状结构逐渐演变为核壳型混合颗粒,显著增强其吸光能力与云凝结核活性,进而对区域及全球气候产生重要影响。然而,在真实环境下黑碳老化对其光学特性和辐射强迫的影响呈现高度复杂性,并依赖于环境条件的变化。不同区域在大气黑碳排放源、化学成分、气溶胶浓度及气象条件等方面存在显著差异,致使老化过程中黑碳的演化和时间尺度表现出明显的空间异质性。基于现有研究的成果与不足,本文对未来黑碳老化研究提出以下展望:

1)加强先进观测仪器研发和模型参数化方案的优化与改进。单颗粒分析技术和多尺度模型参数化方案在刻画黑碳混合态和模拟其辐射效应方面取得了重要进展,为理解黑碳老化过程提供了关键支撑。然而,现有观测手段仍难以同时兼顾高时间分辨率与精细化学、形貌信息的解析,模型中对非球形结构、动态混合及多组分相互作用的描述仍存在显著理想化假设。未来研究应着力融合高分辨率在线测量与精细化的离线表征技术来实现对单颗粒黑碳性质的精准解析,开发更为精细化和环境适应性的气候模型参数化方案,通过引入动态混合态演化及多组分相互作用机制,有效减少模拟中的理想化假设,提升对复杂大气环境下黑碳老化过程及

其辐射与气候效应预测的准确性。

2)为提升研究的环境代表性和结果可靠性,亟需建立实验室、外场观测和模型模拟三位一体的协同验证研究范式。目前我国在黑碳领域的研究方法与技术多数聚焦于实验室研究或外场观测中某项的单一性研究,实验室研究与复杂的真实大气环境差距较大,而外场观测作为定点观测导致无法追踪黑碳老化的全过程。尽管部分研究已尝试开展联合验证,但系统性的闭合研究框架仍较欠缺。未来应建立实验室控制实验、外场综合观测与数值模拟相结合的协同研究体系,通过多手段互证与过程闭合,实现场景模拟与真实观测的有机衔接,从而系统提升对黑碳老化过程、光学性质演变及气候效应的定量认知。

3)聚焦不同环境条件下黑碳老化的关键影响因子与化学反应路径,加强黑碳老化与区域污染及气候效应的联动研究。黑碳老化不仅影响其自身的气候效应,还可能通过加热大气、抑制边界层发展、促进二次颗粒物生成等途径加剧区域污染。然而,不同气候带、污染类型及气象条件下的系统对比研究仍然不足,因此有必要开展不同类型的大气环境下开展综合外场观测,识别排放源特征、湿度等影响黑碳老化的关键因素,深入研究黑碳老化在污染形成与气候反馈中的作用机制。

在当前全球气候变化的大背景下,黑碳老化所引发的一系列复杂气候效应,无一不彰显黑碳老化研究在气候系统中的关键地位。黑碳老化对气候系统的反馈作用是多尺度的。在区域尺度上,黑碳老化可能加剧局部地区的气候变暖,影响区域生态系统的稳定性和可持续性;在全球尺度上,黑碳老化通过改变大气环流和降水模式,对全球气候系统的稳定性和动态平衡产生深远影响。这种多尺度的反馈机制,使得黑碳老化研究不仅对理解当前气候变化至关重要,也为未来气候预测和应对策略的制定提供了关键依据。

参 考 文 献

- [1] Kuhlbusch T A J. Black carbon and the carbon cycle[J]. Science, 1998, 280(5371): 1903–1904.
- [2] Masiello C A, Druffel E R M. Black carbon in deep-sea sediments[J]. Science, 1998, 280(5371): 1911–1913.
- [3] Liu Y, Yan C Q, Zheng M. Source apportionment of black carbon during winter in Beijing[J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 531–541.
- [4] Wei C, Wang M H, Fu Q Y, et al. Temporal characteristics and potential sources of black carbon in megacity Shanghai, China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2020, 125(9): e2019JD031827.
- [5] Mousavi A, Sowlat M H, Lovett C, et al. Source apportionment of black carbon (BC) from fossil fuel and biomass burning in metropolitan Milan, Italy[J]. Atmospheric Environment, 2019, 203: 252–261.
- [6] Liu H K, Wang Q Y, Xing L, et al. Measurement report: Quantifying source contribution of fossil fuels and biomass-burning black carbon aerosol in the southeastern margin of the Tibetan Plateau[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(2): 973–987.
- [7] IPCC. Climate Change 2022: impacts, adaptation, and vulnerability. Contribution of working group II to the sixth assessment report of the intergovernmental

- panel on climate change[M]. Cambridge,UK:Cambridge University Press,2022.
- [8] Zhang H L, Guo H, Hu J L, et al. Modeling atmospheric age distribution of elemental carbon using a regional age-resolved particle representation framework[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 270–278.
- [9] Fierce L, Onasch T B, Cappa C D, et al. Radiative absorption enhancements by black carbon controlled by particle-to-particle heterogeneity in composition[J]. *PNAS*, 2020, 117(10): 5196–5203.
- [10] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(11): 5380–5552.
- [11] Tan T Y, Guo S, Wu Z J, et al. Impact of aging process on atmospheric black carbon aerosol properties and climate effects[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(36): 4235–4250.
- [12] Cappa C D, Onasch T B, Massoli P, et al. Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon[J]. *Science*, 2012, 337(6098): 1078–1081.
- [13] Taketani F, Miyakawa T, Takashima H, et al. Shipborne observations of atmospheric black carbon aerosol particles over the Arctic Ocean, Bering Sea, and North Pacific Ocean during September 2014[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(4): 1914–1921.
- [14] Onasch T B, Fortner E C, Trimborn A M, et al. Investigations of SP-AMS carbon ion distributions as a function of refractory black carbon particle type[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2015, 49(6): 409–422.
- [15] Onasch T B, Trimborn A, Fortner E C, et al. Soot particle aerosol mass spectrometer: development, validation, and initial application[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46(7): 804–817.
- [16] Moosmüller H, Chakrabarty R K, Arnott W P. Aerosol light absorption and its measurement: a review[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(11): 844–878.
- [17] Pang Y E, Chen M H, Wang Y Y, et al. Morphology and fractal dimension of size-resolved soot particles emitted from combustion sources[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2023, 128(6): e2022JD037711.
- [18] Pang Y E, Wang Y Y, Wang Z C, et al. Quantifying the fractal dimension and morphology of individual atmospheric soot aggregates[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022, 127(5): e2021JD036055.
- [19] Adachi K, Moteki N, Kondo Y, et al. Mixing states of light-absorbing particles measured using a transmission electron microscope and a single-particle soot photometer in Tokyo, Japan[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(15): 9153–9164.
- [20] Tritscher T, Jurányi Z, Martin M, et al. Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot[J]. *Environmental Research Letters*, 2011, 6(3): 034026.
- [21] Peng J F, Hu M, Guo S, et al. Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments[J]. *PNAS*, 2016, 113(16): 4266–4271.
- [22] Zhao Y, Liu Y C, Ma J Z, et al. Heterogeneous reaction of SO₂ with soot: The roles of relative humidity and surface composition of soot in surface sulfate formation[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 152: 465–476.
- [23] Wriedt T. Mie theory: a review[M]//*The Mie Theory*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012: 53–71.
- [24] Ground C R, Hunt R L, Hunt G J. Quantitative gas property measurements by filtered Rayleigh scattering: a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2023, 34(9): 092001.
- [25] Mishchenko M I, Travis L D, Mackowski D W. T-matrix method and its applications to electromagnetic scattering by particles: a current perspective[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2010, 111(11): 1700–1703.
- [26] Xu Y L, Gustafson B Å S. A generalized multiparticle Mie-solution: further experimental verification[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2001, 70(4/5/6): 395–419.
- [27] Yurkin M A, Hoekstra A G. The discrete dipole approximation: an overview and recent developments[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2007, 106(1/2/3): 558–589.
- [28] Nelson J. Test of a mean field theory for the optics of fractal clusters[J]. *Journal of Modern Optics*, 1989, 36(8): 1031–1057.
- [29] Mackowski D W, Mishchenko M I. Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1996, 13(11): 2266–2278.
- [30] Xu Y L. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: a symmetry parameter[J]. *Physics Letters A*, 1998, 249(1/2): 30–36.
- [31] 范哲源, 王园园, 李卫军, 等. 不同数值模式模拟黑碳气溶胶光学特性的差异分析[J]. *光学学报*, 2023, 43(6): 72–82.
- [32] Novakov T. The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry[J]. *Science of the Total Environment*, 1984, 36: 1–10.
- [33] Hansen J, Lacis A, Rind D, et al. Climate sensitivity: analysis of feedback mechanisms[M]//Hansen J E, Takahashi T. Climate processes and climate sensitivity. Washington, DC.: American Geophysical Union, 1984: 130–163.
- [34] Matsui H. Black carbon absorption efficiency under preindustrial and present-day conditions simulated by a size- and mixing-state-resolved global aerosol model[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, 125(18): e2019JD032316.
- [35] Zeng L H, Tan T Y, Zhao G, et al. Overestimation of black carbon light absorption due to mixing state heterogeneity[J]. *NPJ Climate and Atmospheric Science*, 2024, 7: 2.

- [36] Fuller K A, Malm W C, Kreidenweis S M. Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D13): 15941–15954.
- [37] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409(6821): 695–697.
- [38] Liu D T, Whitehead J, Alfarra M R, et al. Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(3): 184–188.
- [39] Sun J Y, Wu C, Wu D, et al. Amplification of black carbon light absorption induced by atmospheric aging: temporal variation at seasonal and diel scales in urban Guangzhou[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(4): 2445–2470.
- [40] 刘可欣, 杜卓菲, 龚鑫, 等. 大气黑碳颗粒物形貌演变[J]. *化学进展*, 2025, 37(3): 397–410.
- [41] Mountain R D, Mulholland G W. Light scattering from simulated smoke agglomerates[J]. *Langmuir*, 1988, 4(6): 1321–1326.
- [42] Huang X F, Peng Y, Wei J, et al. Microphysical complexity of black carbon particles restricts their warming potential[J]. *One Earth*, 2024, 7(1): 136–145.
- [43] Li W J, Riemer N, Xu L, et al. Microphysical properties of atmospheric soot and organic particles: Measurements, modeling, and impacts[J]. *NPJ Climate and Atmospheric Science*, 2024, 7: 65.
- [44] China S, Mazzoleni C, Gorkowski K, et al. Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2122.
- [45] Wang Y Y, Liu F S, He C L, et al. Fractal dimensions and mixing structures of soot particles during atmospheric processing[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(11): 487–493.
- [46] Mikhailov E F, Vlasenko S S, Kiselev A A, et al. Restructuring of soot particles: experimental study[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1996, 27: S711–S712.
- [47] Cheng Y, Li S M, Gordon M, et al. Size distribution and coating thickness of black carbon from the Canadian oil sands operations[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(4): 2653–2667.
- [48] Xue H X, Khalizov A F, Wang L, et al. Effects of coating of dicarboxylic acids on the mass-mobility relationship of soot particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8): 2787–2792.
- [49] Qiu C, Khalizov A F, Zhang R Y. Soot aging from OH-initiated oxidation of toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9464–9472.
- [50] Geller M, Biswas S, Sioutas C. Determination of particle effective density in urban environments with a differential mobility analyzer and aerosol particle mass analyzer[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(9): 709–723.
- [51] Zhang Y X, Zhang Q, Cheng Y F, et al. Measuring the morphology and density of internally mixed black carbon with SP2 and VTDMA: New insight into the absorption enhancement of black carbon in the atmosphere[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(4): 1833–1843.
- [52] Guo S, Hu M, Lin Y, et al. OH-initiated oxidation of m-xylene on black carbon aging[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8605–8612.
- [53] Sorensen C M. Light scattering by fractal aggregates: a review[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 35(2): 648–687.
- [54] Yuan Q, Xu J Z, Wang Y Y, et al. Mixing state and fractal dimension of soot particles at a remote site in the southeastern Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8227–8234.
- [55] Wei X D, Zhu Y H, Hu J L, et al. Recent progress in impacts of mixing state on optical properties of black carbon aerosol[J]. *Current Pollution Reports*, 2020, 6(4): 380–398.
- [56] Zhang R Y, Khalizov A F, Pagels J, et al. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing[J]. *PNAS*, 2008, 105(30): 10291–10296.
- [57] Winkler P. The growth of atmospheric aerosol particles as a function of the relative humidity—II. An improved concept of mixed nuclei[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1973, 4(5): 373–387.
- [58] Liu H, Pan X L, Wu Y, et al. Effective densities of soot particles and their relationships with the mixing state at an urban site in the Beijing megacity in the winter of 2018[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(23): 14791–14804.
- [59] Li W J, Shao L Y, Zhang D Z, et al. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 1330–1349.
- [60] Healy R M, Riemer N, Wenger J C, et al. Single particle diversity and mixing state measurements[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(12): 6289–6299.
- [61] O'Brien R E, Wang B B, Laskin A, et al. Chemical imaging of ambient aerosol particles: observational constraints on mixing state parameterization[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(18): 9591–9605.
- [62] Bondy A L, Bonanno D, Moffet R C, et al. The diverse chemical mixing state of aerosol particles in the southeastern United States[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(16): 12595–12612.
- [63] 康智国. 北京市残留层黑碳气溶胶混合状态和光学特性分析[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [64] Bond T C, Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(1): 27–67.
- [65] 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]. *PNAS*, 2009, 106(29): 11872–11877.
- [66] Redemann J, Russell P B, Hamill P. Dependence of aerosol light absorption and single-scattering albedo on ambient relative humidity for sulfate aerosols with black carbon cores[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2001, 106(D21): 27485–27495.

- [67] You Y, Renbaum-Wolff L, Carreras-Sospedra M, et al. Images reveal that atmospheric particles can undergo liquid-liquid phase separations[J]. PNAS, 2012, 109(33): 13188–13193.
- [68] Li W J, Liu L, Zhang J, et al. Microscopic evidence for phase separation of organic species and inorganic salts in fine ambient aerosol particles[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(4): 2234–2242.
- [69] Zhang J, Wang Y Y, Teng X M, et al. Liquid-liquid phase separation reduces radiative absorption by aged black carbon aerosols[J]. Communications Earth & Environment, 2022, 3: 128.
- [70] Hu K, Liu D T, Tian P, et al. Measurements of the diversity of shape and mixing state for ambient black carbon particles[J]. Geophysical Research Letters, 2021, 48(17): e2021GL094522.
- [71] Yao Y, Curtis J H, Ching J, et al. Quantifying the effects of mixing state on aerosol optical properties[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022, 22(14): 9265–9282.
- [72] Tang Y X, Huang Y, Zhu K Y, et al. Optical properties of black carbon aerosols with different coating models[J]. Photonics, 2022, 9(5): 359.
- [73] Kahnert M, Nousiainen T, Lindqvist H. Models for integrated and differential scattering optical properties of encapsulated light absorbing carbon aggregates[J]. Optics Express, 2013, 21(7): 7974–7993.
- [74] Wang J D, Wang J P, Cai R L, et al. Unified theoretical framework for black carbon mixing state allows greater accuracy of climate effect estimation[J]. Nature Communications, 2023, 14: 2703.
- [75] Hu K, Liu D T, Tian P, et al. Identifying the fraction of core-shell black carbon particles in a complex mixture to constrain the absorption enhancement by coatings[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(4): 272–279.
- [76] Yuan Q, Wang Y Y, Chen Y X, et al. Measurement report: New insights into the mixing structures of black carbon on the eastern Tibetan Plateau-soot redistribution and fractal dimension enhancement by liquid-liquid phase separation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2023, 23(16): 9385–9399.
- [77] Riemer N, Ault A P, West M, et al. Aerosol mixing state: measurements, modeling, and impacts[J]. Reviews of Geophysics, 2019, 57(2): 187–249.
- [78] McMeeking G R, Fortner E, Onasch T B, et al. Impacts of nonrefractory material on light absorption by aerosols emitted from biomass burning[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, 119(21): 12, 272–12, 286.
- [79] Liu L, Mishchenko M I, Liu L, et al. Scattering and radiative properties of morphologically complex carbonaceous aerosols: A systematic modeling study[J]. Remote Sensing, 2018, 10(10): 1634.
- [80] Zeng C, Liu C, Li J N, et al. Optical properties and radiative forcing of aged BC due to hygroscopic growth: effects of the aggregate structure[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2019, 124(8): 4620–4633.
- [81] Li J, Pósfai M, Hobbs P V, et al. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, compositions and aging of inorganic particles[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108(D13): 2002JD002310.
- [82] Saliba G, Subramanian R, Saleh R, et al. Optical properties of black carbon in cookstove emissions coated with secondary organic aerosols: Measurements and modeling[J]. Aerosol Science and Technology, 2016, 50(11): 1264–1276.
- [83] Zanatta M, Laj P, Gysel M, et al. Effects of mixing state on optical and radiative properties of black carbon in the European Arctic[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18(19): 14037–14057.
- [84] Shiraiwa M, Kondo Y, Iwamoto T, et al. Amplification of light absorption of black carbon by organic coating[J]. Aerosol Science and Technology, 2010, 44(1): 46–54.
- [85] Lack D A, Langridge J M, Bahreini R, et al. Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(37): 14802–14807.
- [86] Knox A, Evans G J, Brook J R, et al. Mass absorption cross-section of ambient black carbon aerosol in relation to chemical age[J]. Aerosol Science and Technology, 2009, 43(6): 522–532.
- [87] 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, 2005, 110(D19): 2005JD006046.
- [88] Tang I N. Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101(D14): 19245–19250.
- [89] Steele H M, Hamill P. Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulphuric acid-water droplets in the stratosphere[J]. Journal of Aerosol Science, 1981, 12(6): 517–528.
- [90] Schwarz J P, Spackman J R, Fahey D W, et al. Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, 113(D3): 2007JD009042.
- [91] 蒋磊, 汤莉莉, 潘良宝, 等. 南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 13–21.
- [92] Zhang X L, Mao M, Chen H B, et al. Lensing effect of black carbon with brown coatings: dominant microphysics and parameterization[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2021, 126(3): e2020JD033549.
- [93] Zhang Z X, Wang Y Y, Chen X Y, et al. Absorption enhancement and shielding effect of brown organic coating on black carbon aerosols[J]. NPJ Climate and Atmospheric Science, 2025, 8: 102.
- [94] Saleh R, Marks M, Heo J, et al. Contribution of brown carbon and lensing to the direct radiative effect of carbonaceous aerosols from biomass and biofuel

- burning emissions[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(19): 10, 285–10, 296.
- [95] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(10): 3131–3148.
- [96] Liu L, Mishchenko M I. Effects of aggregation on scattering and radiative properties of soot aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, 110(D11): 2004JD005649.
- [97] Smith A J A, Grainger R G. Simplifying the calculation of light scattering properties for black carbon fractal aggregates[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(15): 7825–7836.
- [98] Haspel C, Zhang C Q, Wolf M J, et al. Measurements and calculations of enhanced side- and back-scattering of visible radiation by black carbon aggregates[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(17): 10091–10115.
- [99] Yuan C, Zheng J, Ma Y, et al. Significant restructuring and light absorption enhancement of black carbon particles by ammonium nitrate coating[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114172.
- [100] Jeong J I, Jo D S, Park R J, et al. Parametric analysis for global single scattering albedo calculations[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 234: 117616.
- [101] Tripathi S N, Dey S, Tare V, et al. Aerosol black carbon radiative forcing at an industrial city in northern India[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(8): 2005GL022515.
- [102] Shi S S, Zhu B, Lu W, et al. Estimation of radiative forcing and heating rate based on vertical observation of black carbon in Nanjing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 144135.
- [103] Hansen J, Sato M, Ruedy R. Radiative forcing and climate response[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, 102(D6): 6831–6864.
- [104] Koch D, Del Genio A D. Black carbon semi-direct effects on cloud cover: Review and synthesis[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(16): 7685–7696.
- [105] Wang Y Y, Xu L, Zhang Z X, et al. Variability in morphology of soot particles during non-cloud and in-cloud processes[J]. *Atmospheric Environment*, 2024, 326: 120489.

The Impact of Black Carbon Aging on Its Optical Properties and Climate Effects

HOU Anqi^{1,2,3}, LI Mengren^{2,3,*}, LI Lingjun^{2,3,4}, FAN Xiaolong^{2,3}, CHEN Jinsheng^{2,3}

(1. College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen Fujian 361021, China; 3. Fujian Key Laboratory of Atmospheric Ozone Pollution Prevention, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen Fujian 361021, China; 4. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100086, China)

Abstract: Black carbon, a significant component of atmospheric aerosols, undergoes aging during its atmospheric transport. This process not only exacerbates environmental pollution but also significantly impacts global climate effects and human health risks. Currently, research on black carbon and its aging has become a hot topic in the fields of atmospheric environment and climate science. This paper reviews the development of methods and instruments used in black carbon aging research, deeply analyzes the morphological evolution of black carbon particles from fractal to core-shell structures and examines the transformation process of mixing states from external to internal mixing during aging. Furthermore, it discusses the influence mechanism of aged black carbon on optical parameters, such as the light absorption enhancement factor and single scattering albedo. Although the warming effect of black carbon aging is widely recognized in the academic community, there remain significant discrepancies in the quantitative assessment of the light absorption enhancement amplitude and radiative forcing of black carbon across different studies. This variance is primarily attributed to the complexity of microphysical properties during the aging process and the oversimplification of mixing assumptions in climate models. Therefore, it is essential to further develop high-resolution online measurement and offline characterization techniques in the future, integrate multi-method strategies such as field observations, laboratory simulations, and model simulations, and conduct long-term, comprehensive and integrated black carbon observational research to thoroughly elucidate the interaction and change mechanism of morphology, mixing state and optical properties of black carbon post-aging, thereby reducing the uncertainty in simulating the environmental behavior and climate effects of black carbon in the atmosphere.

Keywords: black carbon; aging process; particle morphology; mixing state; optical properties; climate effects