

基于偏振散射对大气中炭黑颗粒物表征

李 达^{1,2}, 曾 楠^{1,2}, 曾毛毛^{1,3}, 廖 然^{1,2}, 马 辉^{1,2*}

(1. 清华大学深圳研究生院 深圳市无损与微创重点实验室, 广东 深圳 518055;

2. 清华大学 物理系, 北京 100084;

3. 清华大学 医学院, 北京 100084)

摘要: 基于光的偏振散射原理提出了一种对大气中炭黑颗粒物进行表征的测量方法. 首先利用偏振光子散射的蒙特卡洛模拟方法寻找表征炭黑颗粒物属性的偏振特征参量, 进而通过实验对特征参量进行验证. 结果表明, 获取的偏振参量对炭黑有较好的表征效果. 此外, 偏振表征不仅可以兼容现有非偏振散射仪器, 提供更多颗粒物属性等信息, 还可以减少探测角度, 优化探测装置.

关键词: 偏振散射; 大气颗粒物; 斯托克斯矢量

中图分类号: O436.2 **文献标识码:** A

Identification of soot particles in air based on polarization scattering method

LI Da^{1,2}, ZENG Nan^{1,2}, ZENG Mao-Mao^{1,2}, LIAO Ran^{1,2}, MA Hui^{1,2*}

(1. Shenzhen Key Laboratory for Minimal Invasive Medical Technologies, Institute of Optical Imaging and Sensing, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

2. Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Department of Biomedical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, a polarization character was proposed focusing on the evaluation of soot content in the air based on our polarized photon scattering simulation program. The simulation results demonstrate that the polarization parameter at a specific scattering angle can identify the soot particles from other air pollutants. The corresponding experiments classified the preliminary study. Compared with non-polarization optical measurement, polarization characterization can not only be improved from the current non-polarization scattering instrument, but also enhance the contrast of distinguishing different type particles and optimize the detection setup.

Key words: polarization scattering, particulate matter, Stokes parameters

PACS: 42.68.Mj, 42.68.Jg, 42.81.Gs

引言

大气气溶胶对气候变化、云的形成能见度的改变有重要影响, 严重的大气污染影响人类健康和生态环境. 近年来, 对于大气颗粒物的测量和成分研究越来越受到人们的重视^[1-4]. 城市中燃料燃烧, 机动车尾气排放和 工厂废气排放的炭黑逐渐成为主要

的大气颗粒物之一. 炭黑是主要的可见光吸收性颗粒物, 具有传输距离长、易和其它颗粒物混合成复杂颗粒物的特点^[5]. 很多方法用来测量和表征炭黑颗粒物的特点^[5]. 很多方法用来测量和表征炭黑颗粒物, 如质谱法分析炭黑的化学成分^[6], 电子显微镜分析炭黑颗粒物的形貌特点^[7], 滤膜采集方法测量炭黑颗粒物消光性^[8]等. 光学散射方法因其快速在线测量的优势逐渐受到重视, 通过接收空间分布

收稿日期: 2016-12-30, 修回日期: 2017-04-05

Received date: 2016-12-30, revised date: 2017-04-05

基金项目: 国家重点研究与发展项目(2016YFC0208600, 2016YFF0103000), 国家自然科学基金(11174178, 11374179, 61205199 和 41475125)

Foundation items: Supported by National Key Research and Development Program (2016YFC0208600, 2016YFF0103000), and National Natural Science Foundation of China (11174178, 11374179, 61205199, 41475125)

作者简介 (Biography): 李 达 (1990-), 男, 河北衡水人, 博士研究生, 主要研究领域为大气偏振散射. E-mail: lldaa19@126.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: mahui@tsinghua.edu.cn

的散射光来测量颗粒物和对颗粒物进行表征^[9].

光学偏振方法在光学领域有广泛应用. 如, 在生物医学光学中, 偏振参量对细胞形态的变化很敏感, 可以清晰表征生物组织病理变化信息^[10]; 在材料测量领域, 椭偏仪能精确测量薄膜的厚度和折射率^[11]; 特别是在大气遥感领域, 利用背向散射光的偏振度测量大气光学厚度, 检测气候变化和空气污染^[12]. 此外, 偏振散射在大气方面的应用还有目标识别, 偏振遥感等领域^[13-15]. 颗粒物的微观结构和光学属性, 如粒径, 形状, 折射率和吸收系数, 会敏感地影响散射光的偏振态^[3]. 相比较非偏振散射光测量方法, 偏振技术能提供更丰富的信息, 使一维的强度信息变为多维的偏振信息, 有助于提取对颗粒物光学特征和微观结构信息. 而且偏振技术兼容现有的散射技术和装置, 只需要在入射端和接收端加入起偏和检偏装置就可以把非偏振散射测量装置变成偏振测量装置, 不会增加装置的复杂度, 而且偏振提供更多的信息有助于简化装置的探测角度, 简化装置的复杂性.

本文中提出了一种基于偏振散射表征炭黑颗粒物的方法. 在全散射角度谱上选取了四个角度, 分别是 10° , 60° , 115° 和 160° , 并对比了四个角度下得到的偏振参量, 最终选择了 115° 作为区分炭黑的特征角度. 斯托克斯矢量中的 S_2 和 S_0 之比作为偏振特征参量. 在实验室平台的单组分和双组分实验中证实了理论结果的可行性和一致性. 这项初步研究提供的理论和实验结果表明使用偏振表征分析的污染物分类的潜力.

1 测量原理

1.1 斯托克斯矢量

斯托克斯矢量可以表征任意光的偏振态^[16]. 斯托克斯矢量在数学形式上由 (S_1, S_2, S_3, S_4) 表示^[16].

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_0 + I_{90} \\ I_0 - I_{90} \\ I_{45} - I_{135} \\ I_{RCP} - I_{LCP} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

式(1)中, S_0 表示总的光强, 因此除了分解成 0° 和 90° 光强之和以外, 也可以写成 45° 和 135° 或者左旋和右旋光强之和. S_1 表示探测光变为 0° 或 90° 的倾向, 若 $S_1 > 0$ 则表明出射光更容易变成 0° 偏振方向. S_2 表示探测光变为 45° 或 135° 的倾向, 若 $S_2 > 0$ 则

出射光更容易变成 45° 偏振方向. S_3 表示探测光变为右旋或左旋圆偏振的倾向, 若 $S_3 > 0$ 则出射光更容易变成右旋圆偏振.

1.2 米氏散射理论

入射光子与单颗粒的相互作用会表现为光的散射和吸收^[17]. 单色平面光入射的波长为 λ , 强度为 I_0 , 与各项同性球发生散射, 在散射场的任意 P 点的光强可以表示为:

$$I(P) = \frac{\lambda^2 I_0}{8\pi^2 r^2} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (2)$$

其中, r 表示散射体到 P 点的距离, θ 表示散射角度, $i_1(\theta)$ 和 $i_2(\theta)$ 是散射强度函数, 分别表示平行和垂直于散射平面的强度分量. 他们有散射振幅函数表示:

$$i_1(\theta) = |s_1(\theta)|^2 \text{ 和 } i_2(\theta) = |s_2(\theta)|^2 \quad (3)$$

散射振幅函数表示为:

$$\begin{cases} s_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{ a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta) \} \\ s_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{ a_n \pi_n(\cos\theta) - b_n \tau_n(\cos\theta) \} \end{cases} \quad (4)$$

其中 a_n, b_n 是散射系数, π_n, τ_n 是角系数.

穆勒矩阵用来描述散射体的光学性质. 已知偏振态的入射光被各向同性球散射得到散射斯托克斯矢量, 满足方程:

$$\mathbf{S}_{\text{out}} = \mathbf{M} \mathbf{S}_{\text{in}}, \mathbf{M} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{44} \end{pmatrix} \quad (5)$$

其中, \mathbf{S}_{out} 和 \mathbf{S}_{in} 分别是入射和散射斯托克斯矢量, \mathbf{M} 是穆勒矩阵, 其矩阵元 $S_{i,j} (i, j = 1, 2, 3, 4)$ 是散射振幅函数 s_1, s_2 的复数项:

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{1}{2} (|s_2|^2 + |s_1|^2) \\ S_{33} = \frac{1}{2} (s_2^* s_1 + s_2 s_1^*) \\ S_{12} = \frac{1}{2} (|s_2|^2 - |s_1|^2) \\ S_{34} = \frac{i}{2} (s_2^* s_1 - s_2 s_1^*) \end{cases} \quad (6)$$

对于大气颗粒物的粒径分布, 采用对数正态分布^[3,18],

$$f_{\ln}(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\ln\sigma}} \exp\left[-\frac{(\ln d/\ln d_0)^2}{2\ln^2\sigma}\right], \quad (7)$$

其中 d 是气溶胶的粒径,对数正态模式的两个参数:几何方差 σ^2 和几何平均粒径 d_0 .

2 实验装置和样本制备

2.1 实验装置

验证性实验的实验装置如图 1(a) 所示. 光源是波长 532 nm、功率 50 mW 的固体激光器(长春新产业光电技术有限公司,MSL-III-532),出射光为水平起偏的线偏振光. 偏振态发生器由一个小孔光阑 A 和线偏振片 P(索雷博公司,消光比 > 5 000:1) 组成,光通过发生器可以被调制为光斑较小的任意线偏振光. 当调制的人射光被颗粒物散射后,被 115° 接收通道所接收,由硅基雪崩光电探测器收集散射光(北京睿驰盛仕电子科技有限公司,YN-SP01),由数字示波器(泰克科技有限公司,TBS1000)对信号进行 A/D 转换,把数据存储在 U 盘中用于以后数据处理. 其余未被散射的光被光阱 OT(索雷博公司,BT610)吸收. 为保证散射光不受外界光干扰,设计了一个密封腔 MC,偏振态发生器、散射光接收通道和光阱装配在腔体上,在气路设计上,使用了气泵(新为诚科技公司,VLK5504)吸气产生负压,把颗粒物吸入测量腔中的办法,在喷嘴 JET 处,使用收窄设计,保证颗粒物飞行方向与光线方向互相垂直.

在检偏光接收端,参考了同时性测量斯托克斯矢量的工作^[19],采用一分二光纤束,每个光纤束前端装配有特定方向的偏振片(索雷博公司,消光比 > 1 000:1),如图 1(b) 所示,其中 FB 表示偏振片,虚线表示其检偏方向,PF 表示光纤束,FBI 表示光纤束集成器. 这样可以同时测量 45° 和 135° 方位角的散射光强 I_{45} 和 I_{135} ,通过二者强度运算可以得到斯托克斯矢量的 S_2 和 S_0 .

2.2 样本制备

炭黑,可溶性盐类和沙尘被选为被研究的颗粒物样本,考虑到炭黑主要的燃烧排放物^[20],水溶性盐类是主要的二次颗粒物,尤其是硫酸盐,铵盐和硝酸盐^[21],沙尘是地壳元素的主要成分^[22]. 炭黑和水溶性盐类一般为细颗粒物(细颗粒物的粒径小于 1 μm),有时会通过积聚变为粗颗粒物(粗颗粒物的粒径范围在 1 ~ 10 μm 之间);而沙尘在大部分情况下都是粗颗粒物,但来自于人为活动的沙尘多是细颗粒物^[3].

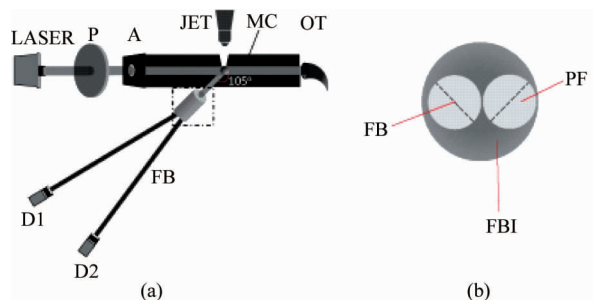


图 1 (a) 实验装置示意图, (b) 是散射光接收端的端面示意图

Fig. 1 (a) Schematic representation of the experimental setup, (b) schematic for tip of the scattering receiver

三种通用的等效样本用来表示炭黑、水溶性盐类和沙尘,它们分别是石墨颗粒,硫酸铵和二氧化硅颗粒. 石墨颗粒的光学性质和炭黑相近,都具有对可见光波段的强吸收;二氧化硅是沙尘的主要化学成分;硫酸铵是典型的水溶性盐成分.

由于运输过程和储存过程的不严格,样本吸收空气中的水分而板结. 实验前需要对样本进行重新分散:把样本放到真空干燥箱(齐欣科学仪器有限公司,DZF-6021)中以 100 °C 四个小时用来脱水,然后装入到干燥洁净的封口使馆中在超声箱(洁盟清洗设备有限公司,JP020S)中分散样本. 经过这些处理过程,样本会成为均一分散颗粒.

3 理论计算和验证性实验实施

3.1 偏振散射模拟结果

在这个模拟程序中,散射体被认为是各向同性球体,对散射体穆勒矩阵的影响因素变为粒径和复折射率,在三种颗粒物相同粒径下,复折射率成为区分炭黑唯一光学属性. 炭黑的复折射率为 $1.74-0.43i$ ^[23],硫酸铵是 $1.56-0.003i$ ^[24],二氧化硅是 $1.52-0.005i$ ^[23]. 粒径变化从 0.3 ~ 10 μm . 当粒径小于 1 μm 时,粒径变化为 0.1 μm ,当粒径在 1 ~ 10 μm 之间时,粒径变化为 1 μm ,这样可以清楚得到对同一颗粒物不同粒径下或同一路径下不同颗粒物的偏振散射信息,从而提取规律. 通过选取入射光的偏振态,找到 S_2/S_0 作为在三种颗粒物中表征炭黑的偏振参量. 在图 2(a-c) 中,分别模拟了炭黑(石墨),水溶性盐(硫酸铵)和沙尘(二氧化硅) S_1/S_0 , $\text{Pdop} = S_2/S_0$ 和 S_3/S_0 在 6 μm 处的全散射角度谱曲线. 根据之前参考的四个角度 10°, 60°, 115° 和 160°, 可以看到 S_1/S_0 在 60 度和 Pdop 在 60°、115° 都能对炭黑的值与另外两种颗粒物的值相差很大,

故这三个特征散射角度的偏振参量可以对炭黑表征. 而且偏振参量对炭黑表征需要对粒径的变化不敏感,为了挑选最优偏振参量和特征角度, S_1/S_0 和 P_{dop} 关于炭黑颗粒物在 0.7、1、3、6 和 10 μm 五种粒径下的全散射角度谱如图 2(d) 和 (e) 所示. 由图 2(d) 和 (e) 看出, 在 115° 处的 P_{dop} 受到粒径变化的影响最小, P_{dop} 随粒径变化值在 10% 以内, 且当粒径大于 1 μm 时, 值几乎全部相同, 减小粒径对炭黑表征的影响; 而 P_{dop} 和 S_1/S_0 在 60° 的值随粒径变化都很大, 不适合用于宽范围下对炭黑颗粒物的表征. 故 115° 散射角的 P_{dop} 作为表征炭黑颗粒物的偏振参量.

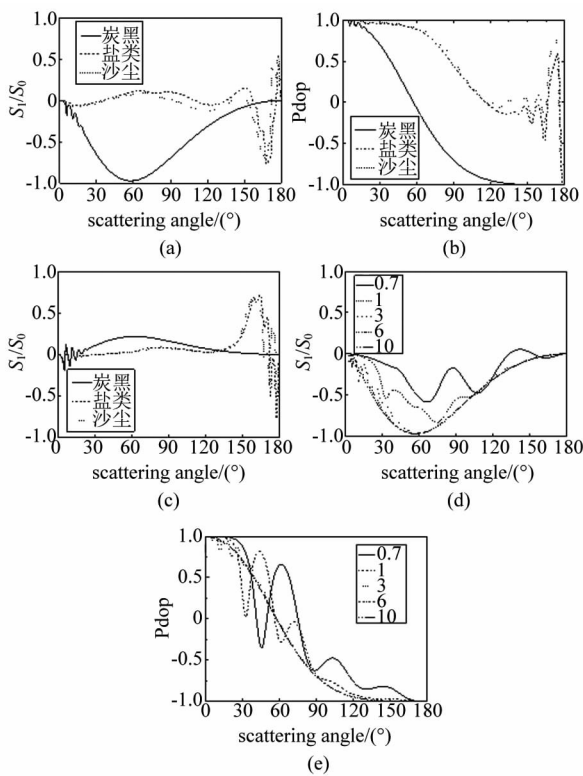


图 2 (a)、(b)、(c) 分别是 S_1/S_0 , P_{dop} 和 S_3/S_0 关于炭黑、水溶性盐和沙尘的全散射角度谱, (d) 和 (e) 分别是 S_1/S_0 和 P_{dop} 在粒径 0.7、1、3、6 和 10 μm 下关于炭黑的全散射角度谱

Fig. 2 (a), (b), (c) S_1/S_0 , P_{dop} and S_3/S_0 curves at the whole scattering angles for soot, salt and sand, respectively, (d) and (e) S_1/S_0 and P_{dop} curves at 0.7, 1, 3, 6, 10 μm , respectively

3.2 验证性实验结果

3.2.1 单组份实验结果

首先实施炭黑、水溶性盐和沙尘三种颗粒物等效样本的单组份实验. 经过前述的样本处理过程后, 样本成为多分散单颗粒样本, 等效样本几何平均粒

径为 6 μm , 分布为对数正态分布, 故上面讨论偏振表征参量对粒径的变化不敏感是有意义的. 实验分七天测试, 每天进行五组实验, 每组间隔十分钟, 保证上次吸入的颗粒物不会影响下次实验, 对每天实验数据做平均, 其实验结果如图 3 所示. 图中还有模拟数据和实验数据对比, 其中实线是炭黑的模拟值, 虚线和点线分别是水溶性盐和沙尘的模拟值. 可以看到, 在粒径相同时, 盐类和沙尘的模拟值与实验值很接近. 模拟中并没有考虑两种颗粒物的形状, 折射率的相近导致它们值相近, 而实际样本并非标准球形, 但二者值很接近, 说明折射率作为影响散射光的偏振性质在形状之上的. 炭黑的模拟和实验值相差很大, 超过约 60%, 从图 2(e) 中可以看到, P_{dop} 在 115° 的值随着粒径增大而减小, 当粒径大于 1 μm 时, P_{dop} 的值基本一样, 认为石墨形状较复杂, 表面的突起形状可以等效为粒径更小的炭黑颗粒, 当这些“炭黑颗粒”处于亚微米时, 会使 P_{dop} 值向零靠近, 这使得实验值比模拟值更接近零的原因; 另外, 考虑文献中复折射率与实际有偏差, 又模拟了三种折射率, 分别保持折射率实部不变, 增大吸收系数和仅增大折射率实部, 如图 3(c) 所示, 可以看到在 115° , 复折射率的变化并不能显著影响 P_{dop} 值的明显变化, 故认为炭黑实验和模拟的区别原因主要是由实际样本的形态造成的.

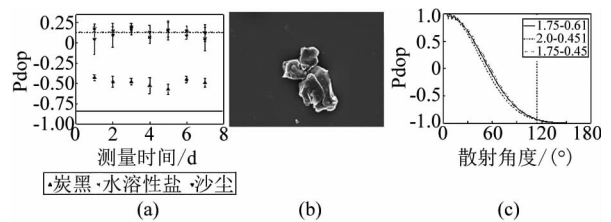


图 3 (a) 石墨, 硫酸铵和二氧化硅三种样本 P_{dop} 的平均值分布和标准差, 三条横线表示 6 μm 的模拟数值, 其中实现表示炭黑, 虚线表示水溶性盐, 点线表示沙尘, (b) 石墨的 TEM 图片, 粒径为 6 μm , (c) 不同折射率实部和虚部的 P_{dop} 全角度曲线图

Fig. 3 (a) Mean and standard deviation of P_{dop} for graphite, ammonium sulfate and silicon dioxide, three lines present simulation values at 6 μm , where the solid, dashed and dotted lines are soot, salt and sand, respectively, (b) the TEM representation of graphite, and (c) P_{dop} at the whole scattering angle for different complicated refractive indexes

3.2.2 双组份实验结果

随后, 以一定质量比例分别混合石墨和硫酸铵与二氧化硅, 混合不破坏颗粒物的物化属性, 其质量分数分别是: 100%、91%、75%、50%、25%、9.1%

和 0, 实验结果如图 4(a) 和(b) 所示. 随着炭黑质量分数的降低, P_{dop} 会逐渐增大, 表现出了混合物的整体的光学属性, 既非是石墨的性质, 也非硫酸铵和二氧化硅的性质. 其混合物的光学性质的表现需要更多实验进行探讨.

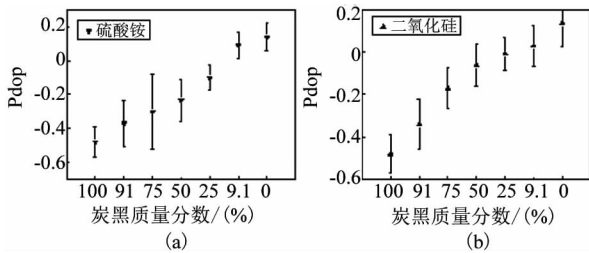


图 4 (a), (b) 石墨分别和硫酸铵, 二氧化硅按一定质量比例混合得到的 P_{dop} 值

Fig. 4 P_{dop} for the mixture of graphite with ammonium sulfate (a), or silicon dioxide (b) with certain mass fractions, respectively

4 结论

提出了一种用偏振参量表征炭黑颗粒物的方法. 装置在单角度散射的测量基础上引入了偏振模块, 结构简单. 根据理论分析, 新提取的偏振散射指标 P_{dop} 不仅能够特异性的鉴别炭黑型颗粒物, 而且对粒径的变化不很敏感, 在较宽的粒径范围内具有良好的适用性. 实验结果与理论分析吻合较好, 初步验证了该偏振参量的可行性和可靠性. 论文同时演示了炭黑型颗粒物与盐类和沙尘混合时, 偏振散射测量技术和指标的实测能力.

致谢

这项工作承蒙国家自然科学基金资助, 特此致谢. (基金号: 11174178, 11374179, 61205199 和 41475125)

References

[1] Saleh R, Robinson E S, Tkacik D S, *et al.* Brownness of organics in aerosols from biomass burning linked to their black carbon content[J]. *Nature Geoscience*, 2014, **7**(9): 647 - 650.

[2] Zhang J K, Sun Y, Liu Z R, *et al.* Characterization of sub-micron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 2887 - 2903.

[3] Kulkarni P, Baron P A, Willeke K. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*[M]. Third edition. Academic, 2011.

[4] Yasa Z, Nabil M. Amer H. *et al.* Photoacoustic investigation of urban aerosol particles[J]. *Applied Optics*. 1979, **18**(15): 2528 - 2530.

[5] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon[J]. *Nature geoscience*, 2008, **1**(4): 221 - 227.

[6] Lee S H, Murphy D M, Thomson D S, *et al.* Chemical components of single particles measured with Particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) during the Atlanta SuperSite Project: Focus on organic/sulfate, lead, soot, and mineral particles[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, **107**(D1): AAC 1 - 1 - AAC 1 - 13.

[7] Murr L E, Soto K F. A TEM study of soot, carbon nanotubes, and related fullerene nanopolyhedra in common fuel-gas combustion sources [J]. *Materials Characterization*, 2005, **55**(1): 50 - 65.

[8] Watson J G, Chow J C, Chen L W A, *et al.* Elemental and morphological analyses of filter tape deposits from a beta attenuation monitor [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **106**: 181 - 189.

[9] Pinnick R G, Rosen J M, Hofmann D J. Measured light-scattering properties of individual aerosol particles compared to Mie scattering theory[J]. *Applied optics*, 1973, **12**(1): 37 - 41.

[10] Tuchin V V. Polarized light interaction with tissues [J]. *Journal of biomedical optics*, 2016, **21**(7): 071114 - 071114.

[11] CHEN Shu-Guang, YE Xian-Jing, MO Dang. Optical properties of sputtered amorphous silicon from ellipsometric spectrum study [J]. *Journal of Semiconductors* (陈树光, 叶贤京, 莫党. 用椭圆偏振光谱法研究溅射无定形硅的光学性质. *半导体学报*), 1982, **3**(1): 23 - 30.

[12] Cheng T, Wu Y, Gu X, *et al.* Effects of mixing states on the multiple-scattering properties of soot aerosols [J]. *Optics Express*, 2015, **23**(8): 10808 - 10821.

[13] SHAO Wei-Dong, WANG Pei-Gang, ZHENG Qin-Bo, *et al.* Polarimetric calibration airborne remote sensing polarimeters [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (邵卫东, 王培纲, 郑亲波, 等. 机载偏振遥感仪的偏振定标. *红外与毫米波学报*), 2003, **22**(2): 137 - 140.

[14] ZHANG Chao-Yang, CHENG Hai-Feng, CHEN Zhao-Hui, *et al.* Detecting low reflectivity camouflage net by using polarization remote sensing [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (张朝阳, 程海峰, 陈朝辉, 等. 偏振遥感识别低反射率伪装网研究. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(2): 137 - 140.

[15] LIU Bi-Liu, SHI Jia-Ming, ZHAO Da-Peng, *et al.* Mechanism and Application of Polarization Detection [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (刘必鏊, 时家明, 赵大鹏, 等. 偏振探测的机理及应用. *红外与毫米波学报*), 2008, **27**(5): 5 - 9.

[16] Webster J G. *Polarization measurement, in The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook* [M]. CRC Press, 1998, Chap. 60.

[17] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and scattering of light by small particles* [M]. John Wiley & Sons, 2008.

[18] Hussein T, Dal Maso M, Petaja T, *et al.* Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions [J]. *Boreal environment research*, 2005, **10**(5): 337.

[19] HE Chao, CHANG Jin-Tao, WANG Yong, *et al.* A Stokes polarimeter based on four quadrant detector [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (何超, 常金涛, 王勇, (下转第 712 页)