

М.Ю. Аршинов, Б.Д. Белан

## Суточный ход концентрации микродисперсной фракции аэрозоля

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 27.07.2000 г.

Мониторинг микродисперсной фракции аэрозоля на базе TOR-станции ИОА СО РАН позволил выявить некоторые особенности в суточном ходе аэрозоля  $d < 0,2$  мкм. Приводятся оценки скорости генерации аэрозоля в ходе преобразований газ–частица.

### Введение

Исследование временной изменчивости аэрозоля является важным для понимания процессов его образования и трансформации в атмосфере. В настоящей статье представлены данные о суточном ходе концентрации микродисперсного аэрозоля, частицы которого образуются непосредственно в атмосфере. Сам по себе суточный ход не объясняет природу происхождения и процессы трансформации этих частиц. Однако, поняв его особенности, можно целенаправленно перейти к изучению процессов, определяющих поведение аэрозоля в атмосфере, опираясь на имеющиеся теоретические исследования.

Микродисперсные аэрозольные частицы ( $d < 0,2$  мкм) образуются непосредственно в атмосфере (in situ) в ходе преобразований газ–частица. Данные частицы могут образовываться в ходе следующих процессов [1]: гомогенной конденсации молекул одного и того же газа (пара); гомогенной гетеромолекулярной конденсации молекул нескольких газов (паров); адсорбции молекул газа (пара) на аэрозольных частицах-катализаторах; гетерогенной конденсации (на ядрах). Первые два процесса наиболее эффективны в условиях слабозапыленной атмосферы.

Несмотря на то что многие аспекты физики микродисперсной фракции аэрозоля хорошо изучены, сведений о ее пространственно-временной динамике в атмосфере крайне не достаточно. Это существенно затрудняет интерпретацию многих атмосферных процессов, в которых участвует аэрозоль, например оценку аэрозольного ослабления при переносе солнечной радиации через атмосферу. Имеющиеся сейчас оценки весьма противоречивы из-за недостатка данных о полном спектре размеров частиц, особенно микродисперсной фракции. Поэтому настоящая статья и посвящена описанию суточной динамики этой фракции аэрозоля.

### 1. Терминология

В настоящее время в литературе имеется широкий набор терминов, которые используются при описании микродисперсной фракции. Поэтому сначала уделим внимание терминологии, которой будем пользоваться ниже. В самом распределении микродисперсного

аэрозоля по размерам можно выделить три субфракции: аэрозоль нуклеационной моды, аэрозоль моды Айткена и переходную субфракцию (рис. 1). Такое деление предлагается, прежде всего,

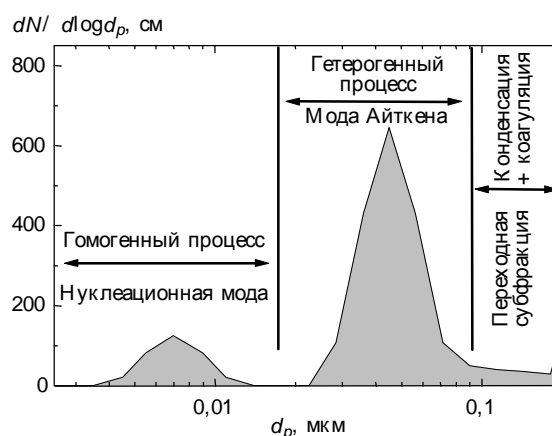


Рис. 1. Типичное распределение микродисперсного аэрозоля по размерам для удаленного континентального района

в силу различия процессов их образования и трансформации, а не только потому, что они выделяются в спектре размеров. Так, аэрозоль нуклеационной моды образуется в ходе гомогенных процессов преобразования газ–частица. Возникшие частицы затем растут в ходе гетерогенной конденсации на них паров аэрозолеобразующих соединений, образуя моду Айткена, наиболее долгоживущую из них. Переходная субфракция обеспечивает перевод частиц из моды Айткена в аккумуляционную фракцию аэрозоля за счет комбинации процессов конденсации и коагуляции, которые в данном диапазоне размеров начинают играть более существенную роль. При этом они не оказывают значительного эффекта в процессах формирования нуклеационной моды и моды Айткена. Таким образом, каждая субфракция (мода) представляет собой отражение определенных процессов образования и трансформации аэрозоля: нуклеационная мода – гомогенный механизм ядрообразования, мода Айткена – ге-

терогенную конденсацию, переходная – коагуляцию и конденсацию.

## 2. Оборудование и исходные данные

Для измерений дисперсного состава микродисперсного аэрозоля использовался диффузионный спектрометр аэрозоля (ДСА, 0,003 мкм  $d$  0,200 мкм), созданный в Институте химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск). Этот прибор является аналогом диффузионного классификатора частиц (Diffusional Particle Sizer DPS), производимого фирмой TSI. В 1991 г. была проведена интеркалибровка этих устройств, которая показала хорошую сходимость результатов [2].

Измерения в атмосфере начаты с помощью ДСА эпизодически с 1991 г. В 1996 г., несмотря на то что прибор имеет лабораторное исполнение, на базе TOR-станции ИОА СО РАН удалось осуществить годичный ежечасный мониторинг дисперсного состава аэрозоля в диапазоне размеров от 3 до 200 нм. Полученные в ходе мониторинга данные и являются основанием для приводимых здесь результатов. Всего за этот период было получено 4600 ежечасных отсчетов. Мониторинг сопровождался одновременными измерениями основных метеопараметров и некоторых примесных газов.

## 3. Суточная динамика микродисперсной фракции

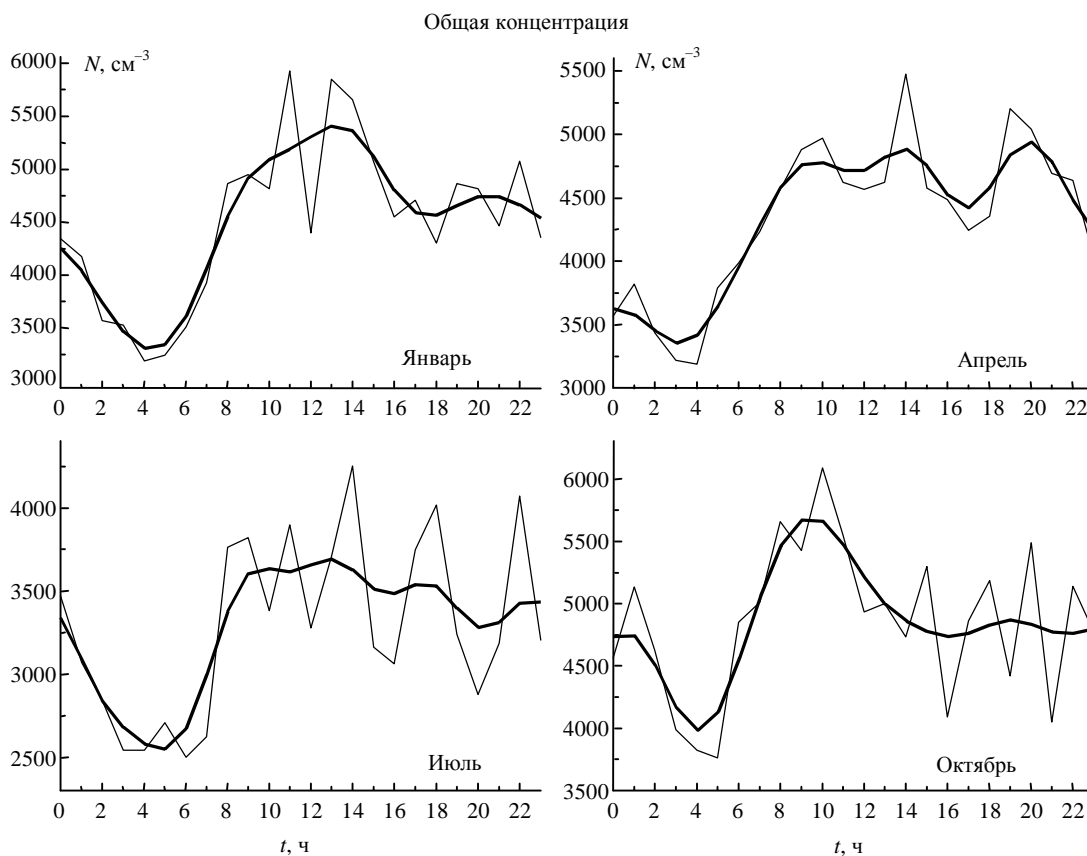


Рис. 2. Среднемесячный суточный ход общей счетной концентрации микродисперсного аэрозоля

Важно подчеркнуть, что в ночное время концентрация микродисперсных аэрозольных частиц не падает до

Анализ полученных результатов проведем как для всей микродисперсной фракции в целом ( $d = 3...200$  нм), так и для каждой субфракции (моды) в отдельности. Это обусловлено существенно различными механизмами генерации и преобразования частиц в атмосфере. Чтобы не перегружать статью большим иллюстративным материалом, данные приводятся для центральных месяцев года. Они показывают типичность суточного хода в рассматриваемый период. Для построения одного рисунка использовалось не менее 200 распределений частиц микродисперсной фракции по размерам.

### 3.1. Ход общей счетной концентрации микродисперсного аэрозоля

На рис. 2 представлен среднемесячный суточный ход общей концентрации аэрозоля микродисперсной фракции для четырех месяцев года. Из него видно, что для суточного хода общей счетной концентрации микродисперсного аэрозоля характерным является наличие явно выраженного ночного минимума. При этом дневной максимум размыт, что может быть результатом либо усиления вертикального перемешивания воздуха в дневное время суток, либо равенством интенсивности процессов генерации и стока аэрозоля данной фракции.

нуля (расходится), а сохраняет относительно высокие значения. Это говорит о том, что микродисперсный аэро-

золь достаточно долго живет в атмосфере, и подтверждает оценки [3], где показано, что время жизни аэрозольных частиц размером менее 0,01 мкм не превышает 1 сут. В то же время частицы диаметром 0,01  $d$  0,2 мкм могут находиться в атмосфере до 80 сут.

Переход от ночного минимума к дневному максимуму происходит весьма быстро в утренние часы, а затем наступает насыщение концентрации. Это свидетельствует о том, что процессы генерации и стока (оттока) микродисперсных частиц в дневное время в атмосфере близки к равновесию.

Пока это только предположение, которое требует более корректного расчета баланса массы аэрозольного вещества, взвешенного в атмосфере. Однако наличие размытого дневного максимума ничем другим объяснить не удается.

### 3.2. Суточный ход счетной концентрации аэрозоля нуклеационной моды

Если обратиться к суточному ходу аэрозоля нуклеационной моды ( $d$  0,01 мкм, рис. 3), то для него характерно наличие явно выраженного дневного максимума, что еще раз подчеркивает фотохимическую природу происхождения этих частиц. Чаще всего он совпадает с максимумом интенсивности приходящей солнечной радиации [4].

Согласно [5] аэрозоль нуклеационной моды обычно является индикатором гомогенного процесса образования аэрозоля. Поэтому наличие хода концентрации частиц (см. рис. 3) можно объяснить усилением процесса гомогенной нуклеации днем, когда усиливаются фотохимические реакции, в результате которых получаются аэрозолеобразующие соединения.

Поскольку суточный ход рассматриваемой субфракции аэрозоля хорошо выражен, то через прирост концентрации можно оценить скорость генерации аэрозоля в ходе преобразований газ–частица.

При этом надо иметь в виду, что скорость генерации оценивать только по приросту концентрации частиц нуклеационной моды не совсем корректно, поскольку не учитывается одновременно действующий их сток. Основным стоком для частиц этой субфракции является переселение их в диапазон моды Айткена за счет гетерогенной конденсации. При конденсационном же росте меняется только размер частиц, а не их количество, поэтому при отсутствии источника новых частиц концентрация изменяться не должна. Следовательно, скорость нуклеации будет равна сумме прироста концентраций частиц нуклеационной моды и моды Айткена. Подтверждением сказанному является то, что концентрация последних начинает расти практически в то же время, что и концентрация нуклеационной моды (см. рис. 3, 4).

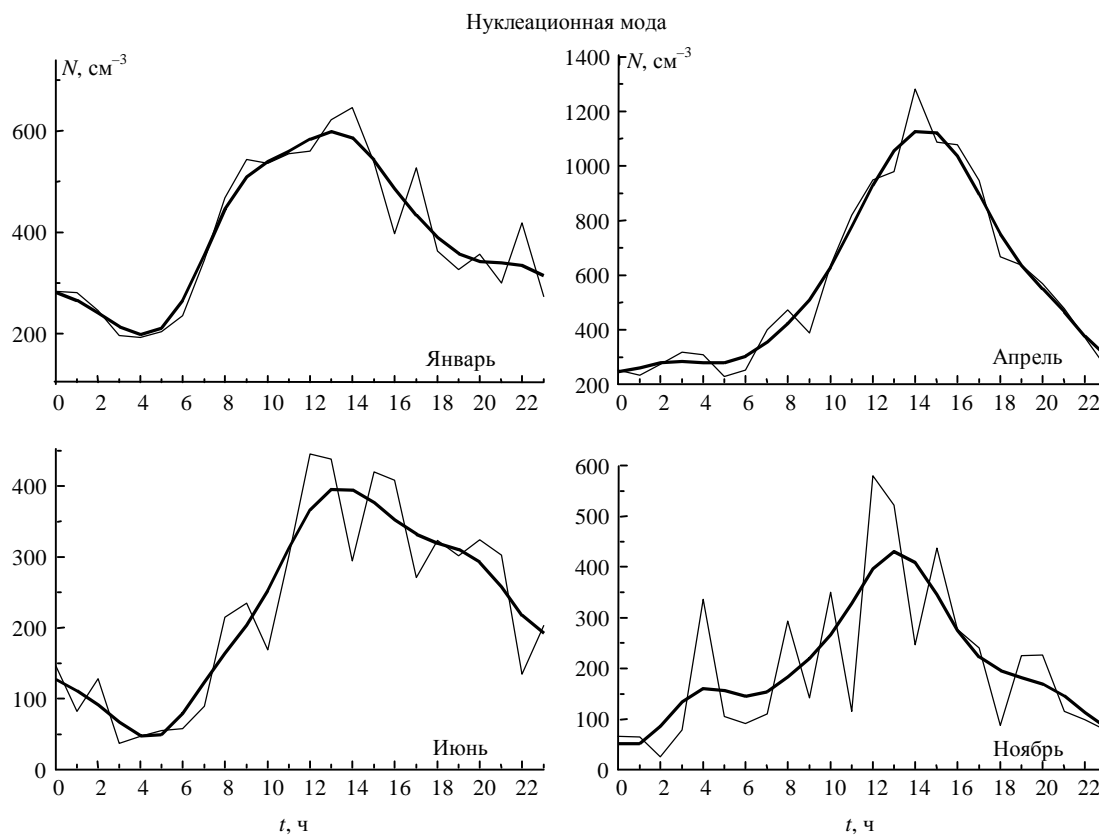


Рис. 3. Среднемесячный суточный ход общей счетной концентрации аэрозоля нуклеационной моды

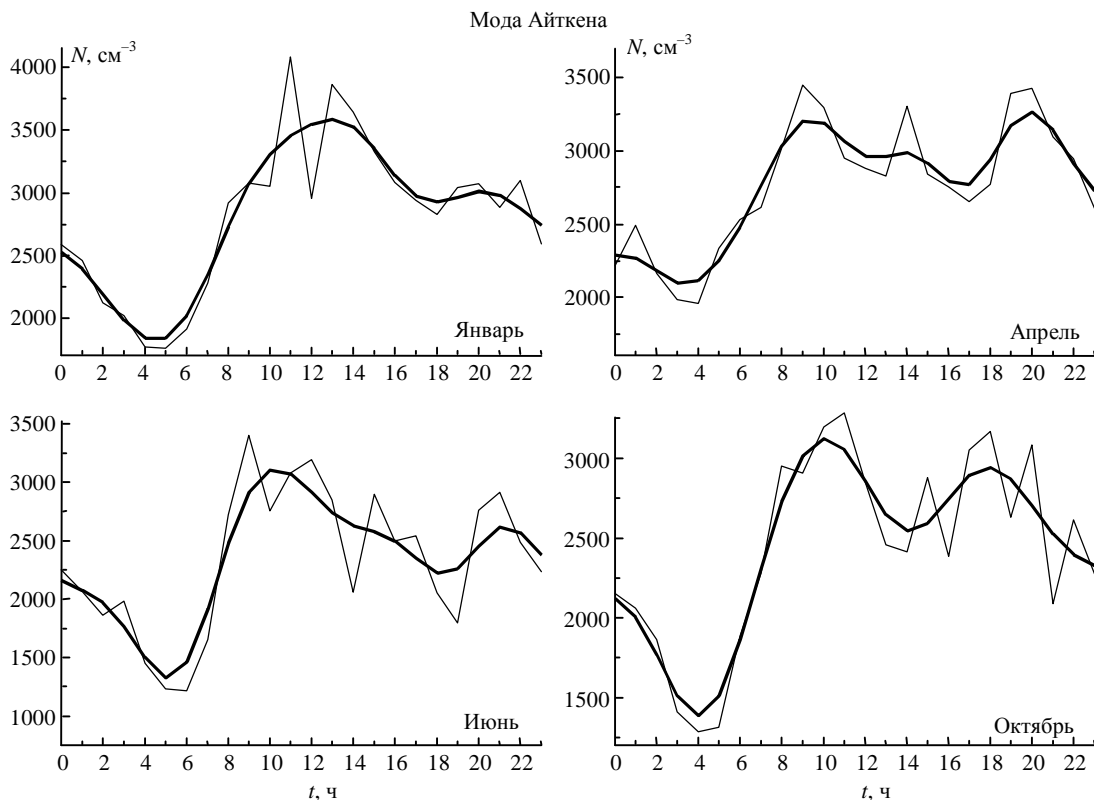


Рис. 4. Среднемесячный суточный ход общей счетной концентрации аэрозоля моды Айткена

Оценки проведем по формулам:

$$J_n = (N_{\max} - N_{\min}) / \Delta t_{\max-\min}, \quad (1)$$

$$J_A = (N_{\max} - N_{\min}) / \Delta t_{\max-\min}, \quad (2)$$

где  $N_{\max}$  и  $N_{\min}$  – максимальное и минимальное значения счетной концентрации аэрозоля каждой моды в суточном ходе. Результаты оценки скорости генерации приведены в табл. 1, куда включены результаты расчетов только для тех месяцев, в которые суточный ход был наиболее выражен.

Таблица 1

**Прирост концентрации аэрозоля нуклеационной моды ( $J_n$ ), моды Айткена ( $J_A$ ) и скорость генерации микродисперсного аэрозоля ( $J_r$ ),  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$**

Месяц	$J_n$	$J_A$	$J_r = J_n + J_A$
Январь	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Февраль	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$
Апрель	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Май	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Июнь	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Июль	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Из табл. 1 следует, что скорость генерации нуклеационного аэрозоля изменяется от 6,5 до 15 частиц в  $1 \text{ см}^3$  за 100 с и от 4,5 до 14 частиц в моде Айткена.

В табл. 2 представлены данные о скорости коагуляции аэрозольных частиц [6]. Из сравнения результатов расчетов скорости генерации и коэффициентов коагуляции (см. табл. 1, 2) видно, что процесс коагуляции не оказывает существенного влияния на аэрозоль этих субфракций,

так как значения коэффициентов коагуляции для самых мелких частиц намного ниже.

Таблица 2

**Коэффициенты коагуляции аэрозольных частиц различных размеров,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$**

$d_{p2}, \text{МКМ}$	$d_{p1}, \text{МКМ}$					
	0,002	0,01	0,1	1	10	20
0,002	$8,9 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
0,01		$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
0,1			$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$
1				$6,6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
10					$6 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$
20						$6 \cdot 10^{-10}$

Следовательно, при наличии достаточно мощной генерации частиц в нуклеационной моде и моде Айткена, которые в основном и определяют величину суммарной концентрации микродисперсной фракции, размытость дневного максимума последней, скорее всего, определяется оттоком образовавшихся частиц из приземного слоя воздуха за счет турбулентного перемешивания.

В заключение следует обратить внимание еще на один факт. Как правило, увеличение концентрации нуклеационных частиц начинается несколькими часами раньше рассвета, т. е. до возможного начала фотохимических процессов в воздухе. Иногда даже наблюдаются ночные вторичные максимумы ее концентрации. Это говорит о том, что гомогенная нуклеация может происходить и в темное время суток, скорее всего в ходе химических реакций между примесными газами и водяным паром. Поскольку этот процесс проявляется не

процесс проявляется не всегда в суточном ходе, то проанализируем его позже с учетом специфики процессов.

### 3.3. Суточные ходы моды Айткена и переходной субфракции аэрозоля

Среднемесячный суточный ход концентрации частиц Айткена представлен на рис. 4. Из рисунка видно, что суточный ход концентрации этих частиц подобен поведению общей концентрации микродисперсной фракции. Это закономерно, так как они составляют основную часть в счетном распределении размеров от 3 до 200 км. Поэтому в данном разделе уделим внимание причинам большого времени жизни частиц Айткена и поведению полного спектра размеров микродисперсного аэрозоля.

Основным источником поступления аэрозоля в диапазон размеров частиц Айткена являются нуклеационные частицы, которые после образования быстро растут, в первую очередь за счет гетерогенной конденсации. Сток же частиц Айткена за счет коагуляции, как отмечалось выше, незначителен. Поэтому такая мода является самой устойчивой во всей микродисперсной фракции.

Максимум в суточном ходе концентрации аэрозоля переходной субфракции (рис. 5) приходится на

темное время суток. Прирост концентрации частиц этой субфракции, а следовательно и уменьшение концентрации аэрозоля моды Айткена, составляет примерно  $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  (оценка проводилась способом, описанным в предыдущем разделе). Следовательно, скорость поступления частиц в диапазон размеров этой моды на 2 порядка ниже, чем в моду Айткена. Очевидно, что нуклеационные и конденсационные механизмы здесь не играют основной роли, а главными становятся более медленные, коагуляционные процессы.

Таким образом, из анализа суточного хода разных субфракций и оценки скорости генерации и стока микродисперсного аэрозоля следует, что скорость генерации первоначальных частиц достаточно высокая, по сравнению со скоростью стока, а наличие постоянно присутствующей, хорошо развитой моды Айткена есть результат конкуренции процессов образования и трансформации аэрозоля микродисперсной фракции.

Можно наметить следующий качественный механизм суточного хода микродисперсной фракции. В утренние часы начинается интенсивное ядрообразование путем преобразований газ-частица, что приводит к появлению большого числа новых аэрозольных частиц  $d < 0,01$  мкм, которые начинают быстро расти за счет конденсации на них паров аэрозолеобразующих соединений, формируя, таким образом, моду Айткена. Вблизи верхнего диапазона размеров моды Айткена интенсивность процесса конденса-

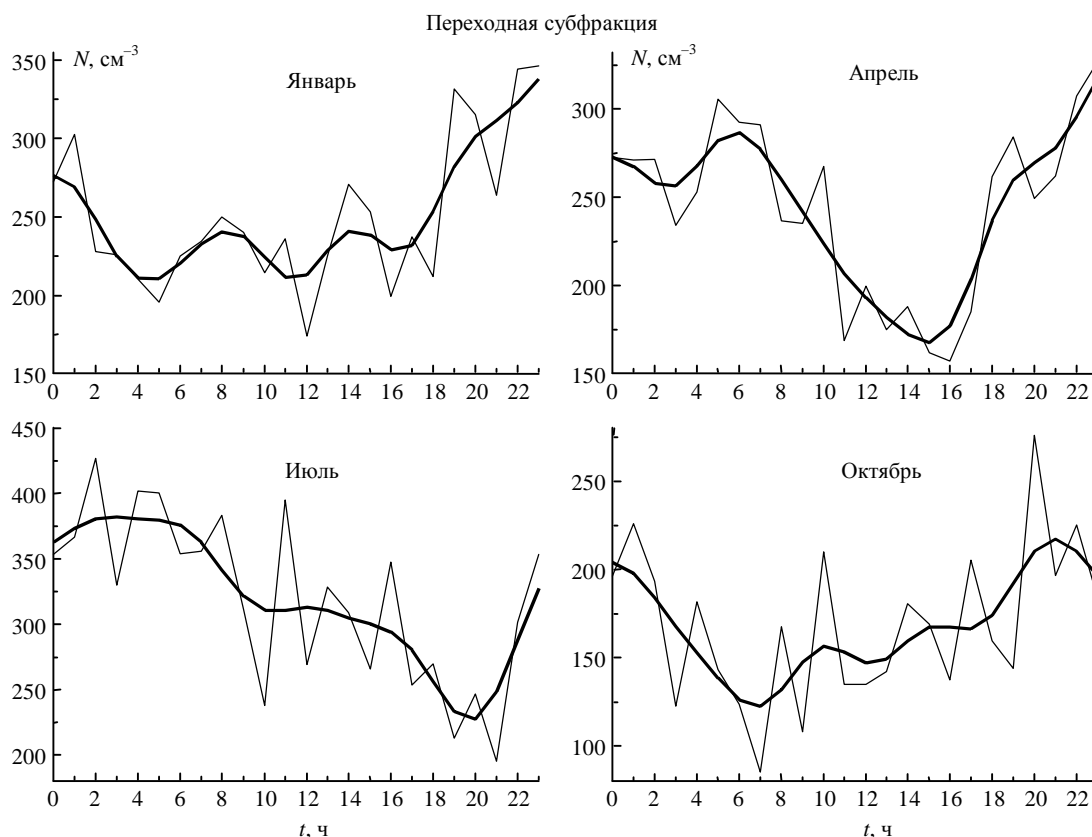


Рис. 5. Среднемесячный суточный ход общей счетной концентрации аэрозоля переходной субфракции

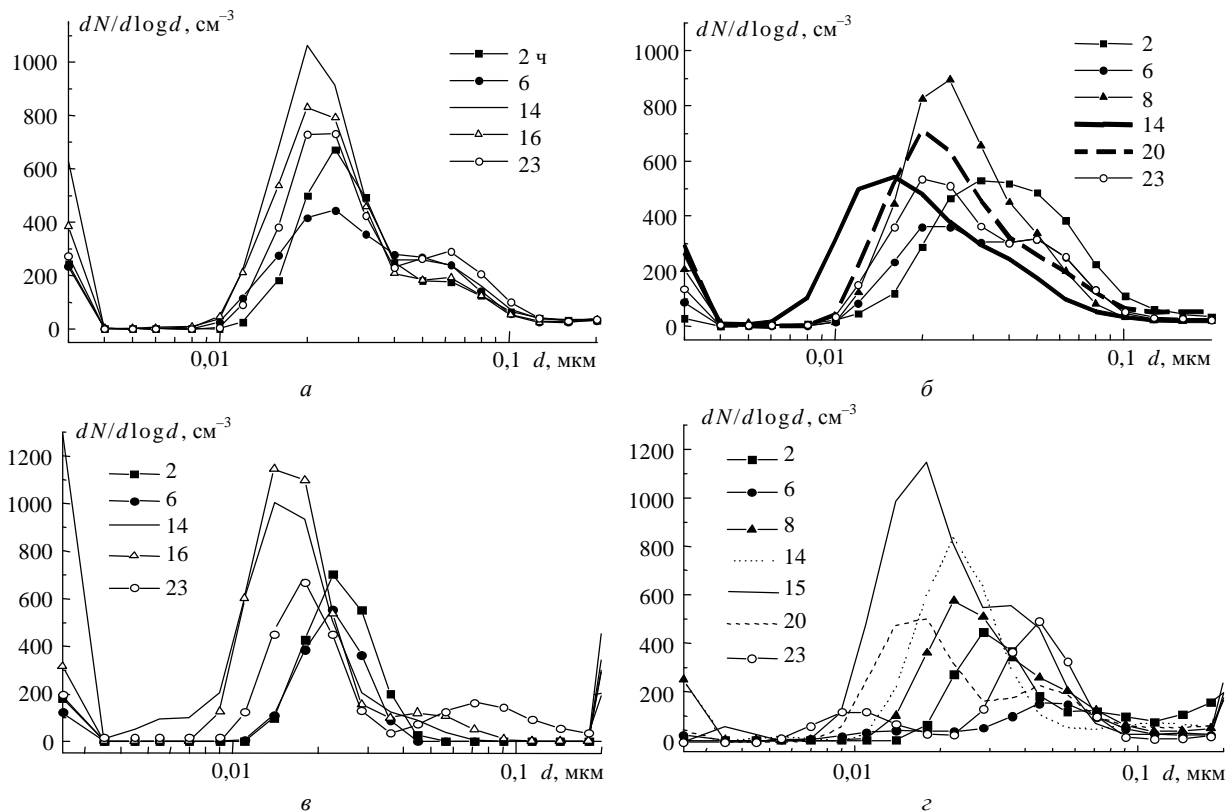


Рис. 6. Суточный ход распределения по размерам аэрозоля микродисперсной фракции: а – средний за январь 1996 г.; б – средний за июнь 1996 г.; в – 24.01.96; г – 18.06.96

онного роста ослабевает, так как основная часть паров расходуется на более подвижные частицы нуклеационной моды либо на частицы с диаметром более 0,1 мкм, обладающие значительной поверхностью. Интенсивность же коагуляции для частиц этого диапазона размеров еще ниже, что приводит к возможности накопления в атмосфере частиц Айткена.

В ночное время процесс нуклеации частиц резко уменьшается и частицы, переселившиеся в моду Айткена, начинают коагулировать, приводя к появлению переходной субфракции.

### 3.4. Суточная динамика спектра размеров микродисперсного аэрозоля

Теперь обратимся к суточной динамике всего спектра распределения микродисперсных частиц. На рис. 6 представлены среднемесячные ходы спектра распределения микродисперсных частиц для января и июня, полученные в разное время суток. Здесь же для проверки общей закономерности показаны распределения частиц по размерам для конкретных дат в эти же месяцы.

Из рис. 6 видно, что мода Айткена в распределении частиц по спектру размеров присутствует в течение всех суток. Однако характер ее поведения в разные сезоны года значительно отличается. Если рассматривать изменчивость спектра в январе (рис. 6, а), то видно, что меняется только амплитуда концентрации, а положение центра моды в течение суток почти неизменно. В июне (рис. 6, б) модальный диаметр в те-

чение дня заметно сдвигается. Днем он смещается в сторону меньших размеров, а ночью – в сторону больших.

К такому поведению спектров распределения микродисперсных частиц может приводить изменение в течение суток относительной влажности воздуха, поскольку процесс конденсации играет важную роль в жизни микродисперсной фракции. Этим же можно объяснить и сравнительно стабильное в течение суток положение моды в январе. Для пояснения обратимся к рис. 7, из которого видно, что среднемесячные суточные ходы относительной влажности

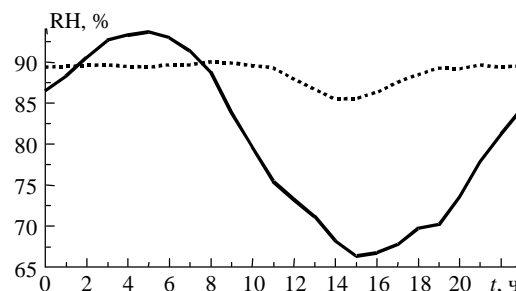


Рис. 7. Среднемесячный суточный ход относительной влажности; --- – январь, — июнь (1996)

в месте проведения измерений для января и июня значительно отличаются между собой. Относительная влажность в июне изменялась в пределах от 63

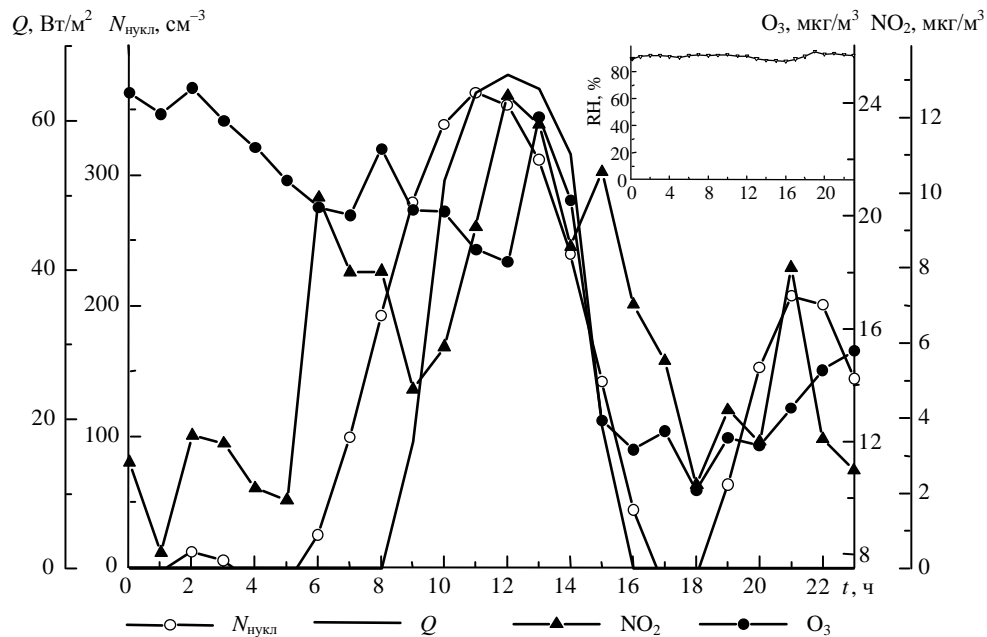


Рис. 8. Суточный ход счетной концентрации аэрозоля  $d = 0,003 - 0,008$  мкм ( $N$ ), озона ( $O_3$ ), двуокиси азота ( $NO_2$ ), интенсивности солнечной радиации ( $Q$ ) и относительной влажности ( $RH$ ); 17 декабря 1998 г.

до 97%. Поэтому днем с уменьшением влажности (минимум приходится на 15 ч) интенсивность процесса роста за счет конденсации снижалась и модальный диаметр смещался в сторону малых размеров. В январе же амплитуда изменений относительной влажности была менее 10%, поэтому существенных изменений положения моды не происходило.

#### 4. Ядрообразование

Микродисперсный аэрозоль образуется в основном в ходе фотохимических и каталитических реакций между некоторыми примесными газами непосредственно в атмосфере. Двуокись азота является одним из газов – предшественников аэрозоля. В декабре 1998 г. был проведен трехнедельный мониторинг микродисперсного аэрозоля и двуокиси азота на базе TOR-станции ИОА СО РАН. Анализ данных, полученных в ходе эксперимента, позволил выявить хорошо выраженный синхронный суточный ход концентрации этих атмосферных компонент с положительной связью [7]. Этот факт позволяет предполагать, что значительную долю в составе вновь образующихся частиц могут составлять нитратные соединения.

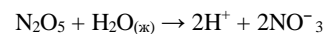
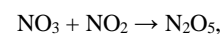
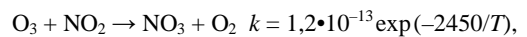
Рассмотрим взаимосвязи суточной динамики аэрозолей, близких по размерам к кластерам ( $d = 0,003 - 0,008$  мкм), интенсивности солнечной радиации, концентрации двуокиси азота и озона на примере измерений, проведенных 17 декабря 1998 г. (рис. 8). Из рисунка видно, что образование новых аэрозольных частиц происходит в основном в результате фотохимических реакций в атмосфере. Об этом свидетельствуют подобие и синхронность в ходе интенсивности суммарной солнечной радиации и концентрации частиц нуклеационной моды и двуокиси азота.

Однако особое внимание привлекает наличие двух вторичных максимумов в концентрации аэрозоля в ночное

и вечернее время и то, что увеличение концентрации аэрозоля начинается за несколько часов до восхода солнца. Чтобы понять механизм этих процессов, следует обратиться к динамике концентрации  $NO_2$ . Именно на эти же часы приходится всплески концентрации  $NO_2$ .

Физические и химические процессы, которые принимают участие в нитратном цикле образования аэрозоля, весьма многообразны, поскольку диоксид азота может окисляться по нескольким механизмам, особенно в дневное время суток. Они достаточно подробно описаны в работе [8]. Нам же необходимо заострить внимание именно на механизме образования аэрозоля из газовой фазы в темное время суток.

Как показывают измерения, при определенных условиях он может быть весьма эффективным. Один из таких механизмов приведен в [8]. Согласно [8] нитраты могут образовываться в капельках воды в темное время суток через последовательность реакций:



где (ж) обозначает жидкую фазу.

Основываясь на данных наших наблюдений, можно сделать вывод, что этот механизм реализуется в темное время суток при наличии высокой влажности. Таким образом, микродисперсный аэрозоль может образовываться как при наличии, так и при отсутствии солнечного излучения.

#### Заключение

Анализ результатов суточного хода микродисперсного аэрозоля позволяет сделать следующие выводы.

1. Микродисперсную фракцию аэрозоля по механизму ее образования можно разбить на три субфракции – аэрозоль нуклеационной моды, аэрозоль моды Айткена и переходную субфракцию.

2. Можно полагать, что аэрозоль, образовавшийся из газовой фазы (нуклеационная мода), достаточно быстро начинает расти за счет гетерогенной конденсации на нем паров аэрозолеобразующих соединений и водяного пара, переходя в моду Айткена. В свою очередь основным стоком для частиц Айткена является коагуляция с аэрозолем аккумуляционной фракции. При низких концентрациях аккумуляционного аэрозоля этот процесс стока не оказывает существенного влияния на удаление частиц Айткена и, соответственно, на их время жизни. Поэтому при наличии достаточно устойчивого источника генерации нуклеационной моды потери частиц из моды Айткена, за счет коагуляции с большими частицами, вполне могут компенсироваться поступлением частиц из нуклеационного диапазона размеров.

3. Наиболее выраженной и долгоживущей из трех выделенных субфракций является мода Айткена. Она присутствует в течение всех суток. Сделанные оценки скорости генерации и стока свидетельствуют о том, что процессы удаления этих частиц не настолько интенсивны, чтобы подавлять эту моду при отсутствии (или ослаблении) процесса генерации аэрозоля в темное время суток.

4. Диоксид азота играет значительную роль в образовании микродисперсного аэрозоля. Причем генерация с его участием может происходить как днем, так и ночью.

*M.Yu. Arshinov, B.D. Belan. Diurnal variability of concentration of fine aerosol fraction.*

Monitoring of fine aerosol fraction at the TOR station of the Institute of Atmospheric Optics SB RAS, allowed us to find some peculiarities in the 24-hourly behavior of the aerosol of  $d < 0.2$   $\mu\text{m}$ . Estimates of the rate of the aerosol generation in the process of the gas – particle transformation are presented.

Авторы выражают глубокую признательность М.В. Панченко за плодотворную дискуссию и доброжелательную критику, несомненно, улучшившие статью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 00-05-72014.

1. Фукс *H.A.* Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. 351 с.
2. *Reischl G.P., Majerowicz A., Ankilov A., Eremenko S. and Mavliev R.* Comparison of the Novosibirsk automated diffusion battery with the Vienna electro mobility spectrometer // *J. Aerosol. Sci.* 1991. V. 22. N 2. P. 223–228.
3. *Jaenicke R.* The role of organic material in atmospheric aerosols // *Pageoph.* 1978. V. 116. P. 283–292.
4. *Аршинов М.Ю. и Белан Б.Д.* Суточный ход микродисперсной фракции аэрозоля // Труды Международной конференции «Физика атмосферного аэрозоля». М., 1999. С. 44–51.
5. *Козлов А.С., Анкилов А.Н., Бакланов А.М. и др.* Экспериментальная оценка относительного вклада гомогенного механизма образования аэрозоля в Западной Сибири // *Оптика атмосферы и океана.* 1999. Т. 12. № 12. С. 1098–1104.
6. *Pandis S.N.* Lectures on «Atmospheric aerosols» // *Summer Colloquium on the Physics of Weather and Climate.* Trieste, 2000. P. 65.
7. *Аршинов М.Ю.* // VI Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана»: Тезисы докл. Томск: ИОА СО РАН, 1999. С. 48.
8. *Hov  $\Upsilon$ , and Hjlllo B.A., Eliassen A.* Transport distance of ammonia and ammonium in northern Europe. 2. Its relation to emissions of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  // *Geophys. Res.* 1994. V. 99. N D9. P. 18.735–18.748.