

Сезонная изменчивость содержания веществ разной степени летучести в приземном аэрозоле по данным термооптических измерений

С.А. Терпугова, М.В. Панченко, Т.А. Докукина, Е.П. Яушева, В.С. Козлов*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 5.02.2010 г.

Анализируются результаты измерений зависимостей оптических характеристик аэрозоля от температуры при контролируемом нагреве аэрозольной среды. Обсуждаются характерные черты годового хода термооптических параметров субмикронного аэрозоля, показана их устойчивость для разных лет наблюдений. Выявлена корреляция термооптических характеристик с показателем преломления сухих частиц и параметром конденсационной активности.

Ключевые слова: аэрозоль, светорассеяние, термооптический метод; aerosol, light scattering, thermo-optical method.

Введение

Атмосферный аэрозоль является многокомпонентной смесью различных химических веществ [1, 2]. В его составе присутствуют продукты фотохимических реакций в газовой среде (преимущественно сульфаты и нитраты), частицы почвенного происхождения, органические вещества, сажевая компонента, источником которой являются думы от сгорания биоты и промышленные выбросы, и др.

Термооптический метод исследования аэрозолей [3] основан на анализе зависимостей оптических характеристик от температуры при контролируемом нагреве аэрозольной среды. При нагреве частиц составляющие их химические соединения разлагаются, испаряются и т.д. Это неизбежно приводит к трансформации размеров и состава частиц и, как следствие, к изменению их оптических характеристик. Каждая составляющая улетучивается в определенном диапазоне температур, следовательно, наблюдая изменение оптических параметров аэрозоля по мере его нагрева, можно попытаться получить информацию о его химическом составе, а именно оценить относительное содержание компонентов с разной степенью летучести.

Эксперименты с искусственным нагревом забираемых из атмосферы частиц являются одной из важных составляющих метода активной нефелометрии, развиваемого в Институте оптики атмосферы СО РАН [4]. В настоящей статье анализируют

ся результаты термооптических измерений, выполненных в 2004–2007 гг.

Аппаратура и методика измерений

Термооптические измерения проводятся на аэрозольной станции Института оптики атмосферы с использованием аппаратного комплекса на основе нефелометра-поляриметра ФАН [5]. Методика абсолютной калибровки прибора по молекулярному рассеянию описана в [6]. Термооптическая часть установки состоит из воздухозаборника, нагревателя, нефелометра, измерителя температуры и регистрирующего компьютера. Измерения проводятся следующим образом. Воздушный поток непрерывно прокачивается через нагреватель, представляющий собой кварцевую трубку длиной 40 см и диаметром 1,2 см. Расход воздуха при измерениях составляет 4 л/мин. Трубка снаружи теплоизолирована асбестовым волокном и помещена в металлический корпус. Температура регистрируется термопарой, один спай которой находится при комнатной температуре, а второй помещен на выходе нагревателя. Затем нагретый аэрозоль попадает в нефелометр, позволяющий измерять следующие параметры рассеянного излучения: коэффициент направленного рассеяния под углом 45° на трех длинах волн (0,41; 0,51 и 0,63 мкм) и его ортогональные поляризационные составляющие под углом 90° на двух длинах волн (0,45 и 0,51 мкм). Температура нагревателя постепенно повышается, при этом регистрируются зависимости коэффициента рассеяния от температуры (термограммы). Время записи одной термограммы составляет 10–12 мин.

Измерения термограмм проводятся не реже одного раза в сутки. В нагревных экспериментах

* Светлана Александровна Терпугова (swet@iao.ru); Михаил Васильевич Панченко (pmv@iao.ru); Татьяна Александровна Докукина (dta@iao.ru); Елена Петровна Яушева (helen@iao.ru); Валерий Степанович Козлов (vkozlov@iao.ru).

ведется непрерывная запись зависимости коэффициента направленного светорассеяния μ под углом 45° на длине волны $0,51$ мкм. При трех значениях температуры воздушного потока (25 , 100 и 175 °С) нагрев останавливается, чтобы температура на выходе нагревателя оставалась постоянной в пределах $\Delta T \pm 1^\circ$, и регистрируются семь указанных выше параметров рассеянного излучения. Это дает возможность решить обратную задачу светорассеяния и оценить комплексный показатель преломления и параметры микроструктуры аэрозоля [4].

Помимо записи термограммы, в каждом цикле измерений регистрировалась зависимость коэффициента рассеяния $\mu(45^\circ)$ от относительной влажности воздуха при искусственном контролируемом увлажнении воздушного потока, проходящего через камеру нефелометра [4] (гигрограмма). Из этих измерений определялся параметр конденсационной активности γ согласно эмпирической формуле Кастена–Хенела [7, 8]:

$$\mu(RH) = \mu(RH=0)(1-RH)^{-\gamma}, \quad (1)$$

где RH – относительная влажность воздуха. Такой подход позволяет исследовать как характеристики сухой основы частиц (при нулевой относительной влажности), так и их динамику под воздействием относительной влажности воздуха.

Кроме того, на аэрозольной станции ИОА СО РАН ведутся регулярные измерения массовой концентрации сажи (точнее, поглощающего вещества) с помощью аэталометра [9]. В качестве меры содержания сажи в аэрозоле используется величина P , пропорциональная отношению массовой концентрации сажи M_s к коэффициенту рассеяния. В предположении, что массовая концентрация аэрозоля M_a (мкг/м³) может быть рассчитана по соотношению $M_a = 2,4 \mu(45^\circ, 0,51 \text{ мкм})$, где μ измеряется в $\text{Мм}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$ [6], P равна массовой доле сажи в аэрозоле.

Термооптические параметры

Пример типичной термограммы коэффициента направленного аэрозольного светорассеяния $\mu(45^\circ)$ приведен на рис. 1.

Зависимость коэффициентов направленного светорассеяния от температуры проявляется в его непрерывном уменьшении с ростом температуры в диапазоне 25 – 250 °С. При дальнейшем нагреве значения $\mu(45^\circ)$ стабилизируются. Это говорит о том, что при температуре ~ 250 °С в составе аэрозольных частиц остаются только нелетучие (в данном диапазоне температур) соединения. Другой характерной чертой термограмм является отсутствие ярко выраженных особенностей типа изломов и ступенек. Это может быть связано, во-первых, со сложностью химического состава вещества аэрозоля и, во-вторых, с полидисперсностью аэрозоля – значение температуры термического разложения зависит от их размера [10].

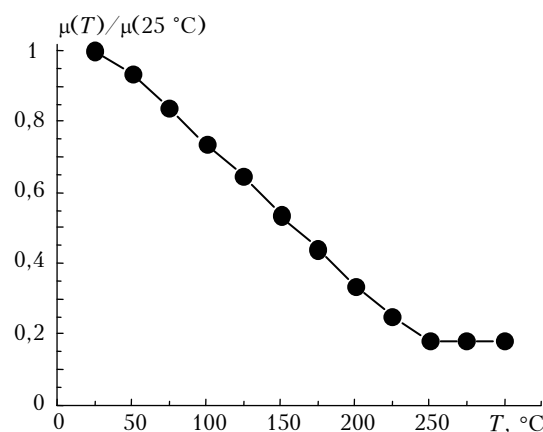


Рис. 1. Пример термограммы коэффициента рассеяния

Учитывая плавность температурных зависимостей $\mu(45^\circ)$, без существенной потери информации их можно заменить набором значений $\mu(45^\circ)$ для нескольких характерных температур. Мы выбрали в качестве опорных температур 25 , 100 и 250 °С. В качестве характеристик относительного вклада веществ разной степени летучести в состав сухой фракции субмикронного аэрозоля рассматривались параметры:

$$F = \frac{\mu(25^\circ\text{C}) - \mu(100^\circ\text{C})}{\mu(25^\circ\text{C})}, \quad Q = \frac{\mu(100^\circ\text{C}) - \mu(250^\circ\text{C})}{\mu(25^\circ\text{C})},$$

$$S = \frac{\mu(250^\circ\text{C})}{\mu(25^\circ\text{C})},$$

где $\mu(T)$ – коэффициент направленного светорассеяния под углом 45° аэрозолем, нагретым до указанной температуры.

Как известно [11], $\mu(45^\circ)$ хорошо коррелирует с объемной концентрацией субмикронной фракции атмосферного аэрозоля и может использоваться для ее оценки. Согласно формуле (1), $F + Q + S = 1$. Параметры F и Q описывают относительную объемную долю компонентов, испаряющихся в соответствующем диапазоне температур, а параметр S характеризует нелетучий остаток.

Мы считаем, что коэффициент рассеяния при $T = 25$ °С обусловлен сухой фракцией аэрозольных частиц. В холодный период года это действительно так, поскольку исследуемый объем воздуха осушается во время прохода по воздушным магистралям за счет естественной разницы температур между воздухом вне здания и в измерительной комнате ($\Delta T \sim 20$ – 25 °С весной и осенью и до 40 °С зимой). Летом же во время измерений в дневное время относительная влажность воздуха, как правило, составляет 40 – 50% . И хотя дополнительной осушки в воздушном тракте практически не происходит, однако за счет низкой конденсационной активности аэрозоля в этот период (параметр конденсационной активности $\gamma \leq 0,2$ [12]) значения коэффициента рассеяния при $T = 25$ °С и $RH = 40\%$ отличаются от таковых при нулевой относительной влажности

не более чем на 7%, что находится в пределах ошибки измерений и естественной изменчивости аэрозольных характеристик в течение процесса измерений.

Параметр F можно соотнести с содержанием связанной воды в частицах аэрозоля [1, 13], Q — с относительным содержанием сульфатных соединений. По данным [14], большинство сульфатных соединений имеют температуру разложения в интервале 150–200 °С. В работе [3] в качестве характеристики объемного содержания сульфата аммония предлагается разность между коэффициентами рассеяния при температурах 15 и 300 °С. При температуре 250 °С нормированный коэффициент направленного светорассеяния S характеризует относительное содержание нелетучего остатка, в состав которого могут входить элементный углерод, низколетучие органические соединения и минеральные вещества [1–3]. Очевидно, что такое разбиение на температурные интервалы достаточно условно.

Результаты анализа особенностей изменчивости, а также связей термооптических параметров с другими измеряемыми и восстанавливаемыми характеристиками аэрозоля позволят более детально исследовать поведение оптических и микрофизических параметров аэрозоля на различных стадиях нагрева и выявить новые значения характерных температур для интерпретации термооптических измерений.

Анализ результатов измерений

На рис. 2 приведены временные ряды значений параметров F , Q , S , а также параметра конденсационной активности γ .

Как следует из данных, представленных на рис. 2, для всех рассматриваемых термопараметров прослеживается закономерный сезонный ход. Величина F максимальна летом и минимальна зимой, параметр S достигает максимальных значений зимой и минимальных летом. Сезонный ход Q выражен слабее. Тем не менее наблюдается тенденция уменьшения Q от весны к лету и последующего возрастания. На рис. 2 прослеживается подобие сезонных ходов параметров γ и Q . Между их временными рядами существует значимая, хотя и не очень высокая корреляция (коэффициент корреляции $R = 0,55$ для четырехлетнего массива ежесуточных данных).

Отметим, что весенний максимум параметра конденсационной активности более ярко выражен, чем у параметра Q . Параметры F и γ антикоррелируют ($R = -0,52$), а между суммой $F + Q$ и γ значимой корреляции не прослеживается. В работе [3] предполагалось, что вся летучая составляющая аэрозоля обусловлена присутствующими в составе частиц сульфатными соединениями. Однако, как известно [14], сульфаты являются хорошо растворимыми солями и именно их содержание должно сильно влиять на гигроскопические свойства частиц (т.е. определять параметр конденсационной активности). В наших экспериментах такой взаимосвязи не наблюдается, и это позволяет сделать вывод, что летучая фракция состоит не только из сульфатов, но в ней также присутствуют и другие вещества.

Была проанализирована связь термооптических параметров с действительной частью комплексного показателя преломления сухой основы аэрозоля n , восстановленной путем решения обратной задачи для данных измерений семи оптических параметров

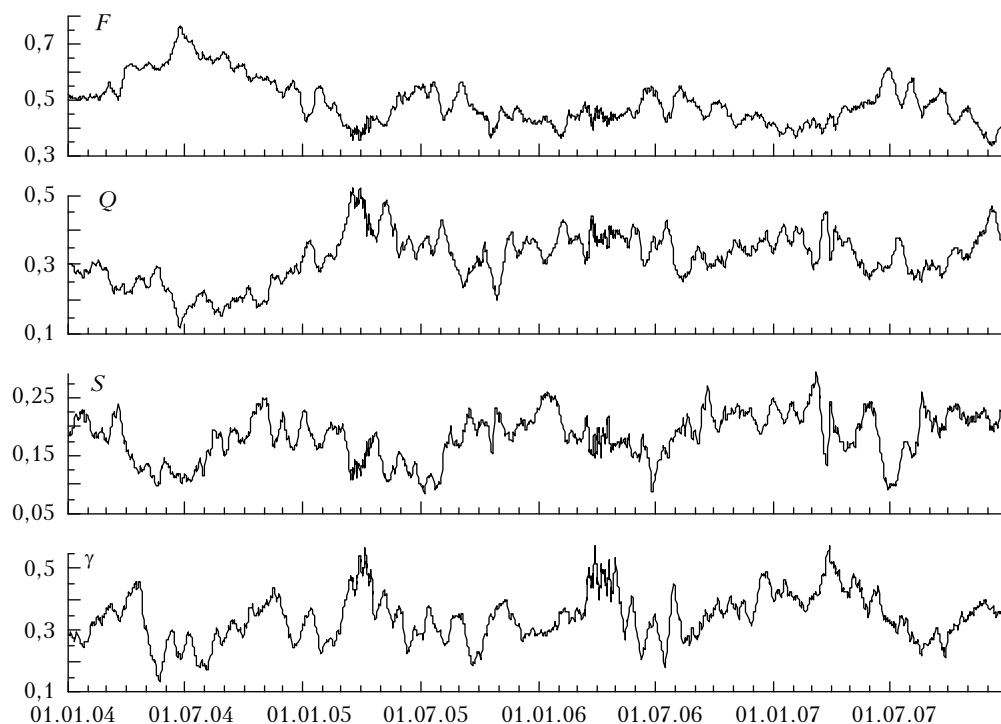


Рис. 2. Временные ходы термооптических параметров F , Q , S и параметра конденсационной активности γ

сухой основы аэрозоля [4]. Временная изменчивость комплексного показателя преломления $m = n - i\chi$ аэрозольных частиц рассмотрена в работе [15].

На рис. 3 показаны корреляционные диаграммы между параметрами F , Q , S и действительной частью показателя преломления n .

Между F и действительной частью показателя преломления сухой основы аэрозоля n существует значимая антикорреляция ($R = -0,57$). Это означает, что при нагреве от 25 до 100 °C улетучиваются, в среднем, оптически более мягкие составляющие вещества аэрозоля. Согласно данным [13], это связанная вода. Корреляция же параметров Q и S с показателем преломления сухих частиц положительна ($R = 0,41$ и $0,38$ соответственно).

Основными составляющими нелетучего остатка, по-видимому, являются невыгорающие сажевые компоненты и минеральные вещества. С этой точки зрения представляет интерес рассмотреть связь

параметров P и S . Корреляционные диаграммы для четырех анализируемых лет приведены на рис. 4, из которого следует, что характер связи между S и P меняется от года к году, тем не менее корреляция между ними достаточно устойчива (для четырехлетнего массива данных $R = 0,48$).

В качестве средней грубой оценки отношения P/S можно принять 0,5. Это означает, что примерно наполовину нелетучий остаток состоит из сажи.

Отметим, что невысокие по абсолютной величине значения коэффициентов корреляции между рассматриваемыми в работе оптическими и микрофизическими параметрами являются следствием, в частности, того, что анализируются относительные и качественные параметры. Средние значения Q и S составляют примерно 0,2–0,25 и при низких уровнях аэрозольного замутнения атмосферы определяются со значительными ошибками. Сами же абсолютные значения коррелируют гораздо лучше.

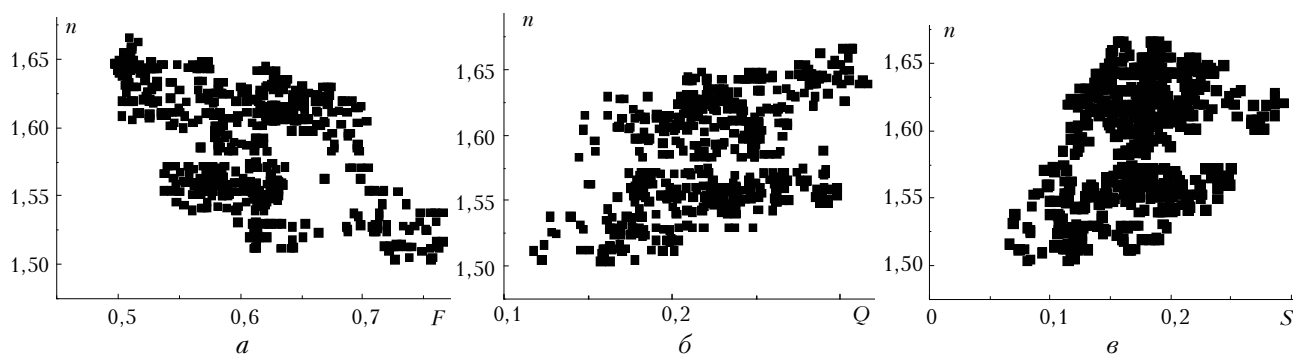


Рис. 3. Корреляционные диаграммы термооптических параметров и действительной части показателя преломления аэрозольных частиц

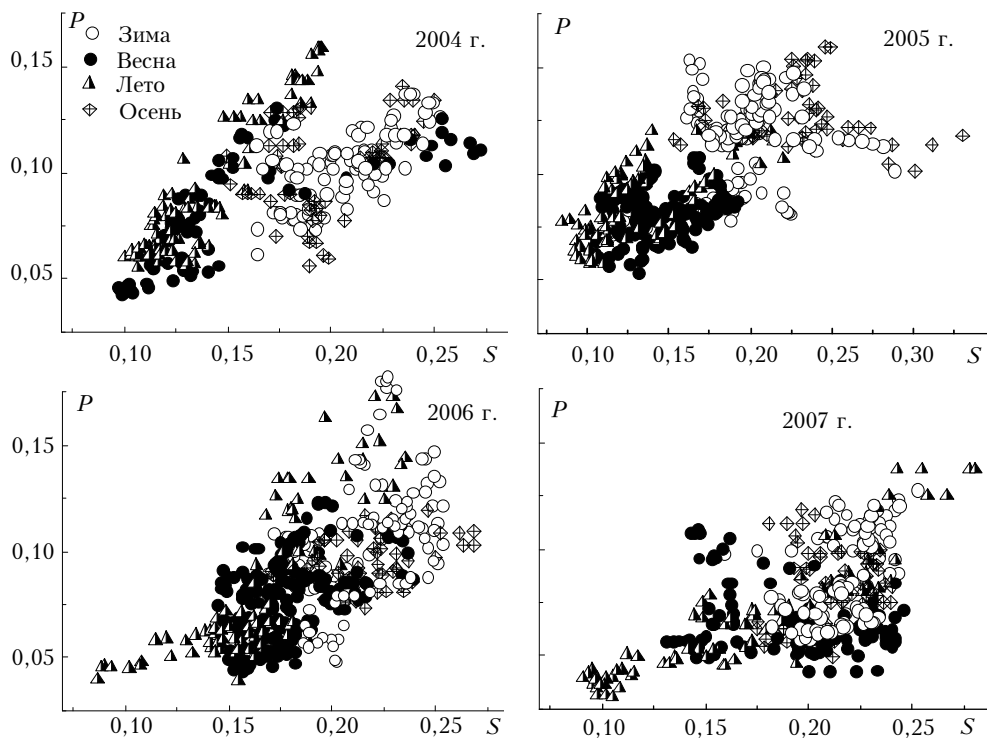


Рис. 4. Взаимосвязь нелетучего остатка с содержанием сажи в аэрозоле

Так, например, коэффициент корреляции между массовой концентрацией сажи M_s и коэффициентом направленного светорассеяния при температуре 250 °С равен 0,78 в отличие от 0,48 для P и S . Также следует учитывать, что M_s и характеристики аэрозольного светорассеяния измеряются разными приборами с разными временными осреднениями.

Заключение

Результаты анализа четырехлетнего цикла регулярных измерений указывают на существование устойчивых тенденций сезонной изменчивости термооптических характеристик. При нагреве от 25 до 100 °С улечиваются, в среднем, оптически более мягкие составляющие вещества аэрозоля, а в нелетучем остатке преобладают оптически более жесткие компоненты. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет поведение параметра F , характеризующего объемную долю высоколетучих веществ в составе аэрозоля. Как отмечалось выше, одной из составляющих, определяющих его значение, скорее всего, является связанная вода [1, 13]. Однако средняя величина F , близкая к 0,5, и данные других авторов, обобщенные в [1], указывают на то, что это не единственная составляющая, и природа веществ, улечивающихся на начальном участке термограммы, требует дальнейшего исследования. Величина Q может быть соотнесена с растворимыми веществами в силу значимой корреляции с параметром γ , т.е. при этих температурах разлагаются вещества, определяющие конденсационную активность частиц. Взаимосвязи всей летучей составляющей с параметром конденсационной активности не наблюдается. Относительный вклад невыгорающего остатка коррелирует с массовой долей сажи в аэрозоле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 10-05-00162.

1. *Ивлев Л.С.* Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 368 с.
2. *Кондратьев К.Я.* Аэрозоль как климатообразующий компонент атмосферы. 1. Физические свойства и химический состав // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 2. С. 123–146.

S.A. Terpugova, M.V. Panchenko, T.A. Dokukina, E.P. Yausheva, V.S. Kozlov. Seasonal variability of the content of species with different volatility in near-ground aerosol as assessed from the data of thermo-optical measurements.

The results of measurements of the dependences of the aerosol optical characteristics on the temperature at the controlled heating of the aerosol medium are analyzed. The characteristic features of the annual behavior of thermo-optical parameters are discussed, their stability in different years of observations is shown. The correlation of thermo-optical characteristics with the refractive index of dry particles, and the parameter of condensation activity are revealed.

3. *Любовцева Ю.С., Юдин Н.И.* О природе летучей и нелетучей составляющей субмикронного аэрозоля // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1982. Т. 18. № 7. С. 732–737.
4. *Панченко М.В., Свириденков М.А., Терпугова С.А., Козлов В.С.* Активная спектрофелометрия в исследовании микрофизических характеристик субмикронного аэрозоля // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 428–436.
5. *Panchenko M.V., Terpugova S.A., Tumafov A.G.* Annual variations of submicron aerosol fraction as assessed from the data of airborne nephelometric measurements // Atmos. Res. 1996. V. 41. P. 203–215.
6. *Панченко М.В., Терпугова С.А., Тумаков А.Г., Белан Б.Д., Рассказчикова Т.М.* Методические аспекты самолетных нефелометрических исследований тропосферного аэрозоля в региональном масштабе // Оптика атмосфер. и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1022–1032.
7. *Kasten F.* Visibility forecast in the phase of precondensation // Tellus. 1969. V. 21. N 3. P. 631–635.
8. *Hanel G.* The properties of atmospheric aerosol particles as function of relative humidity at the thermodynamic equilibrium with surrounding moist air // Adv. in Geophys. 1976. V. 19. P. 73–188.
9. *Hansen A.D.A., Rosen H., Novakov T.* The aethalometer – an instrument for the real time measurement of optical absorption by aerosol particles // Sci. Total Environ. 1984. V. 36. N 1. P. 191–196.
10. *Загайнов В.А., Костина Е.М., Юдин Н.И.* Влияние поверхности на энергию активации испарения аэрозольных частиц сульфата аммония // Хим. физ. 1985. Т. 4. № 7. С. 1000–1003.
11. *Горчаков Г.И., Емиленко А.С., Свириденков М.А.* Однопараметрическая модель приземного аэрозоля // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1981. Т. 17. № 1. С. 39–49.
12. *Панченко М.В., Терпугова С.А., Козлов В.С., Польшкин В.В., Яушева Е.П.* Годовой ход конденсационной активности субмикронного аэрозоля в приземном слое атмосферы Западной Сибири // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18. № 8. С. 678–683.
13. *Муштаев В.И., Ульянов В.М.* Сушка дисперсных материалов. М.: Химия, 1988. 352 с.
14. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. М.: Химия, 1966. 1072 с.
15. *Панченко М.В., Терпугова С.А., Яушева Е.П., Докучкина Т.А.* Внутригодовая изменчивость оптических постоянных приземного аэрозоля Западной Сибири // Вестн. АГТУ. Сер. «Прикладная геоэкология». 2008. Вып. 75. С. 59–68.