

УДК 551.510.42; 551.510.411.35; 504.3.054

## Проблема выбора значений плотности частиц для численной оценки массовой концентрации субмикронного и микронного аэрозоля

Д.П. Губанова<sup>✉</sup>, М.А. Иорданский, А.А. Виноградова,  
И.Б. Беликов, В.А. Белоусов\*

*Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН  
119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3*

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.;  
после доработки 29.03.2023 г.;  
принята к печати 15.04.2023 г.

Результаты экспериментального определения плотности частиц приземного аэрозоля различного состава и размера публиковались на протяжении многих лет. Предложены алгоритм и параметры численной оценки массовой концентрации субмикронного и микронного городского аэрозоля, в основе которых лежат обобщенные литературные данные о плотности частиц приземного аэрозоля, а также результаты наших натурных наблюдений за микрофизическими характеристиками и составом приземного аэрозоля в Москве. С применением этого алгоритма и экспериментальных данных о распределении числа аэрозольных частиц по размерам в диапазоне диаметров 0,3–10 мкм, полученных в ходе регулярных наблюдений в Институте физики атмосферы им. А.М. Обухова в Москве в 2020–2022 гг., была рассчитана массовая концентрация различных фракций приземного аэрозоля.

Сравнительный анализ результатов такой оценки и данных измерений массовой концентрации аэрозольных частиц с использованием портативного аэрозольного спектрометра GRIMM 1.108 за последние два года показал хорошее соответствие между рассчитанными и измеренными значениями. Выбраны значения плотности для четырех диапазонов размеров аэрозольных частиц для корректной численной оценки массовой концентрации фракций  $PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$  городского аэрозоля.

*Ключевые слова:* Москва, приземный аэрозоль, плотность, распределение числа частиц по размерам, счетная концентрация, массовая концентрация, элементный состав, морфологическая структура, алгоритм численной оценки; Moscow, surface aerosol, density, particle size distribution, numerical concentration, mass concentration, elemental composition, morphological structure, algorithm for numerical estimation.

### Введение

Активная роль аэрозолей в атмосферных процессах, приводящих к изменению оптических свойств и химического состава атмосферы, состояния экосистем, климата Земли, а также негативно влияющих на жизнедеятельность человека, обуславливает высокую потребность в информации о различных параметрах аэрозольных частиц. В отличие от многих других загрязняющих веществ, которые характеризуются главным образом своей концентрацией, свойства атмосферных аэрозолей описываются множеством изменяющихся параметров, включая общую массовую и счетную концентрации, распределение массы или числа частиц по размерам, средний диаметр распределения и др. [1, 2].

Для измерения характеристик аэрозольных частиц используют широкий спектр приборов, что делает сравнение получаемых данных очень сложным. Во многих случаях особое значение имеет взаимосвязь между количеством частиц и массовой концентрацией. Современные российские и международные стандарты качества воздуха (см., например, [3–5]) определяются массовой концентрацией аэрозолей фракций  $PM_{10}$  и  $PM_{2.5}$ , представляющих собой частицы диаметром менее 10 и 2,5 мкм соответственно. При использовании таких стандартов возникают ограничения, связанные с тем, что значения массовой концентрации сильно смещены в сторону небольшого количества более крупных и тяжелых частиц. Однако в атмосфере, как правило, число мелких частиц, представляющих наибольшую опасность для человека, значительно больше [6], что подтверждается и результатами собственных наблюдений авторов в Московском регионе (например, [7]). Поэтому для оценки рисков здоровью более важными представляются сведения о распределении числа аэрозольных частиц по размерам. Для получения этой

\* Дина Петровна Губанова (gubanova@ifaran.ru); Михаил Алексеевич Иорданский (miordan@mail.ru); Анна Александровна Виноградова (anvinograd@yandex.ru); Игорь Борисович Беликов (belikov@ifaran.ru); Валерий Анатольевич Белоусов (belousov@ifaran.ru).

информации в настоящее время широко применяются аэрозольные спектрометры, основанные на оптическом методе: по изменению интенсивности рассеянного света с помощью фотодетекторов осуществляется регистрация аэрозольных частиц различных размеров.

Однако для сопоставления результатов измерений этих приборов с действующими стандартами качества воздуха счетная концентрация аэрозольных частиц должна быть пересчитана в их массовую концентрацию. Основные неопределенности при таких оценках возникают из-за выбора значений плотности аэрозольных частиц, зависящей от морфологии, химического состава и размера частиц, а также ее внутрисуточных изменений и метеорологических условий.

В настоящей работе используются результаты открытых публикаций мирового научного сообщества об экспериментальном определении плотности аэрозольных частиц различного состава и размеров и данные наблюдений микрофизических характеристик приземного аэрозоля в Москве. Ее целью являются разработка и проверка алгоритма численной оценки массовой концентрации субмикронных и микронных аэрозольных частиц и выбор для него оптимальных значений плотности частиц разных фракций.

### 1. Плотность аэрозольных частиц: термины, определения, методы и результаты экспериментальных исследований (краткий обзор опубликованных работ)

Плотность аэрозольных частиц является важнейшей характеристикой, определяющей их микрофизические и оптические свойства [8–11]. В свою очередь, на плотность частиц влияют многочисленные факторы. В частности, она связана с процессами образования аэрозолей (коагуляция, конденсация пара и др.). Начальная плотность аэрозольных частиц изменяется при их атмосферном переносе и химической трансформации в зависимости от условий процессов образования аэрозолей (коагуляция, конденсация, испарение) и от метеорологических условий (температура, относительная влажность, ветровой режим), под воздействием солнечного излучения, при смешивании с другими типами частиц [12]. Таким образом, частицы, образующиеся, например, в результате процессов эрозии земной коры (ветровая эрозия, дорожная пыль), будут иметь иную плотность, чем частицы из локальных антропогенных источников (промышленность и транспорт). Большое значение также имеет время жизни и старения частиц: старые частицы, перенесенные на большие расстояния, и недавно образованные и попавшие в атмосферу вследствие эмиссии частицы горения будут иметь разную плотность. Например, известно, что частицы свежей сажи из дизельных двигателей, представляющие собой рыхлые агрегаты, имеют

низкую плотность (много меньше  $1 \text{ г/см}^3$ ), тогда как частицы, образующиеся естественным путем (например, морская соль, минеральная пыль), гораздо более компактны и обычно имеют плотность, значительно превышающую величину  $1 \text{ г/см}^3$ . Кроме того, химический состав и форма частиц претерпевают изменения в зависимости от первичных источников аэрозолей, метеорологических условий и атмосферных процессов, что приводит к ежедневным вариациям, суточной и сезонной изменчивости плотности частиц [12, 13].

Многообразие различных форм частиц атмосферного аэрозоля порождает многозначность терминов и определений, характеризующих плотность аэрозольных частиц, их морфологические параметры и соотношение между ними. Так, например, под истинной плотностью (или плотностью материала) понимают постоянную величину, свойственную частицам из этого материала и определяемую как отношение массы частицы к занимаемому ею объему без учета объема пор, пустот и т.д. Если твердые частицы заполняют в статическом состоянии какой-то закрытый объем или находятся на поверхности, то говорят о насыпной плотности частиц. Она меньше истинной плотности и определяется с учетом объема пустот между частицами. Плотность частиц, определяемая с учетом закрытых и открытых пор, называется объемной.

На рис. 1 показаны возможные формы аэрозольных частиц, а в табл. 1 дано их описание, приведены соотношения их плотности и размеров. Для выражения этих соотношений используются разные термины и определения, основные из которых представлены в Примечании к табл. 1. Более подробно они рассмотрены в обзоре [11].

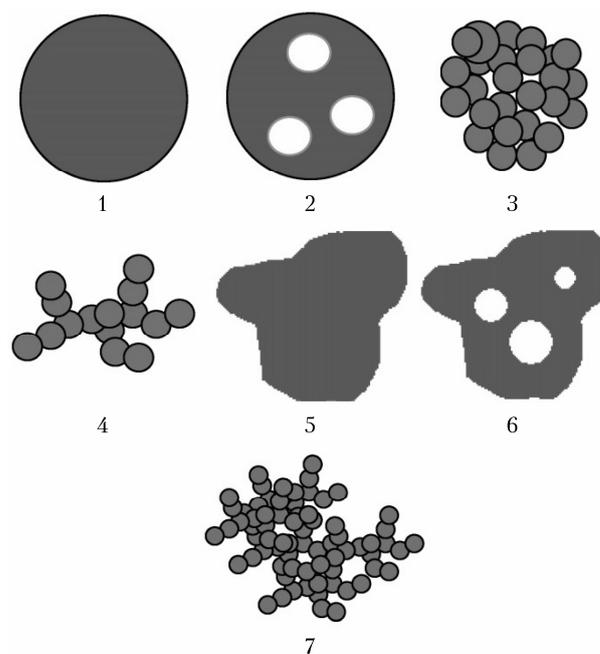


Рис. 1. Различные формы частиц атмосферных аэрозолей [11] (описание см. в табл. 1)

Таблица 1

**Основные типы аэрозольных частиц, соотношение их плотностей и морфологических параметров [11]**

Номер на рис. 1	Тип	Соотношение диаметров	Соотношение плотностей
1	Сфера без пустот	$d_{me}^* = d_{ve}$ $d_m = d_{ve}$ $d_{va}\rho_0/\rho_p = d_{ve}$	$\rho_p = \rho_m$
2	Сфера с пустотами	$d_{me} = d_{me}^* \cdot \delta$ $d_m = d_{ve}$ $d_{va}\rho_0/\rho_p = d_{ve}$	$\rho_p < \rho_m$ $\delta^3 \rho_p = \rho_m$
3	Компактный агрегат частиц с пустотами	$d_{me} = d_{me}^* \cdot \delta$ Принято предполагать: $d_m \approx d_{ve}$	$\rho_p < \rho_m$ $\delta^3 \rho_p = \rho_m$
4	Агрегат частиц без пустот	$d_{me}^* = d_{ve}$ $d_m > d_{ve}$	$\rho_p = \rho_m$
5	Частица неправильной формы без пустот		
6	Частица неправильной формы с пустотами	$d_{me} = d_{me}^* \cdot \delta$ $d_m > d_{ve}$	$\rho_p < \rho_m$ $\delta^3 \rho_p = \rho_m$
7	Агрегат частиц с пустотами		

Примечание:  $d_{ve}$  — объемный эквивалентный диаметр;  $d_{va}$  — вакуумный аэродинамический диаметр (аэродинамический диаметр в свободном молекулярном режиме);  $d_{me}^*$ ,  $d_{me}$  — массовый эквивалентный диаметр частицы или агрегата частиц без пустот и с пустотами соответственно;  $d_m$  — диаметр электрической подвижности;  $\rho_0$  — стандартная плотность (1 г/см<sup>3</sup>);  $\rho_m$  — плотность материала в составе частицы;  $\rho_p$  — плотность частицы, связанная с объемным эквивалентным диаметром и объемом частицы  $V_p$  соотношением  $\rho_p = \frac{m_p}{V_p} = \frac{m_p}{\pi d_{ve}^3/6} = \frac{\rho_a V_a + \rho_b V_b + \dots}{V_{void} + V_a + V_b + \dots}$ ,  $m_p$  — масса частицы,  $V_p$  — объем частицы,  $V_{void}$  — объем пустого пространства,  $V_a, V_b, \dots$  — объем материала в составе частицы фаз  $a, b, \dots$  (при наличии частиц в разных фазах),  $\rho_a, \rho_b, \dots$  — плотность материала в составе частицы фаз  $a, b, \dots$ ;  $\delta = (\rho_m/\rho_p)^{1/3}$  — доля внутренних пустот в частице.

Аэрозольные частицы с отклонениями от идеальных характеристик — стандартной плотности (1 г/см<sup>3</sup>) и сферической формы оказали заметное влияние на развитие методов определения размера и плотности частиц. В ранних исследованиях влияния формы и плотности аэрозольных частиц на их размер в дополнение к теоретическим расчетам применяли аэрозольные центрифуги и просвечивающую электронную микроскопию. Иммерсионный метод, сочетающий рефрактометрию и газовую пикнометрию [14–17], позволил определять объемную плотность частиц. В последние десятилетия в мировой литературе обсуждались и были предложены для лабораторных и полевых исследований сочетания

различных методов измерения плотности аэрозольных частиц [6, 11, 13, 18–21].

Для несферических частиц исследования обычно основаны на предположении о сферических частицах с физическим диаметром, равным диаметру подвижности, для расчетов объема и плотности. Когда частицы не являются сферическими, этот метод дает эффективную (или кажущуюся) плотность, не обязательно являющуюся истинной плотностью частиц. Определение такой эффективной плотности зависит от метода измерения.

Плотность частиц в зависимости от размера может использоваться для преобразования распределения количества частиц в массовое распределение частиц по размерам. В этом случае характеристикой формы частиц является подвижность, а под аэродинамическими диаметрами подразумевают эквивалентные диаметры частиц [19]. Это обуславливает связь между подвижностью и аэродинамическим диаметром частиц.

Анализ опубликованных работ многочисленных групп исследователей показал, что в основе современных экспериментальных технологий определения эффективной плотности частиц лежит сочетание нескольких методов, в которых применяются различные приборы, например:

– дифференциальный анализатор подвижности частиц (DMA, differential mobility analyzer) и масс-анализатор аэрозольных частиц (APM, Aerosol particle mass analyzer),

– DMA и анализатор массы аэрозольных частиц центрифужного типа (CPMA, Couette Centrifugal Particle Mass Analyzer),

– DMA и оптический счетчик частиц (OPC, Optical Particle Counter) + времяпролетное устройство для измерения размера частиц (APS, Aerodynamic Particle Sizer),

– DMA и времяпролетный масс-спектрометр тонкодисперсных аэрозолей (ATOFMS, Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer),

– DMA и электронный импактор низкого давления (ELPI, Electrical Low-Pressure Impactor),

– тандемный дифференциальный анализатор подвижности частиц (TDMA, Tandem Differential Mobility Analyser) и импактор (MOUDI, Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor),

– двойной дифференциальный классификатор подвижности частиц (TDMPS, Tandem Differential Mobility Particle Spectrometer) и APS + MOUDI,

– сканирующий классификатор подвижности частиц (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer) и APS,

– SMPS и APS + осцилляционные весы с коническим элементом (TEOM, Element Oscillating Microbalance),

– SMPS + ELPI.

Анализ сведений из открытых публикаций позволил установить, что для расчета эффективной плотности аэрозольных частиц разработаны и успешно применяются в последние годы два подхода:

1) на основе отношения массы аэрозоля к значениям объемной концентрации, измеренным различными приборами, такими, например, как TDMPS–

APS + MOUDI [22], DMA–APM [19, 23–25], SMPS–APS + TEOM [26], SMPS + APS [27], SMPS + TEOM [6], DMPS + TEOM [12, 13], и DMA–ATOFMS [28]. Вышеперечисленные методы имеют ограничения, например, связанные с длительностью измерений, низким разрешением приборов по определяемым размерам частиц, высокими потерями летучих веществ (нитратов) на каскадах импактора и др. [24, 29, 30];

2) сочетание измерений подвижности и аэродинамического диаметра аэрозольных частиц, выполненных последовательно или параллельно различными приборами. Известны работы, описывающие результаты измерений, полученные с использовани-

ем данного подхода при сочетании таких методов, как DMA–ELPI [31, 32], SMPS + ELPI [33, 34], DMA–OPC–APS [35] и DMA + APS [36].

На основе обобщения опубликованных данных в табл. 2 представлены значения эффективной плотности аэрозольных частиц, определенные в различных условиях и для разных типов аэрозолей. Как видно из табл. 2, основное внимание уделено мелкодисперсным фракциям аэрозольных частиц (диаметром от нескольких десятков нанометров до 1–2 мкм). К таким аэрозолям в основном относятся углеродсодержащие и сульфатные, образующиеся при сжигании топлива, горении биомассы, а также в результате различных химических и фотохимических

Таблица 2

**Эффективная плотность аэрозольных частиц различного состава и размеров по опубликованным в мировой литературе данным**

Тип аэрозоля	Размер частиц, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Место, время и условия измерений (указаны в соответствии с работами, ссылки на которые даны в 6-м столбце)	Методы	Источник
1	2	3	4	5	6
Атмосферный аэрозоль	10–478	1,28 ± 0,12	Нью-Дели, Индия, крыша лаборатории (15 м над землей), середина дня, 12–14 ноября 2010 г.	SMPS–QCM + DMA	[10]
Атмосферный аэрозоль: а) полициклические ароматические соединения, б) органические вещества	15–30 100–1000	0,5–1,2 1,1–2,0	Станция SMEAR II, Huutiala, Южная Финляндия, зона бореальных лесов, 2–19 мая 2005 г.	ELPI–SMPS + DMPS	[37]
Атмосферный аэрозоль (PM <sub>2.5</sub> ) (сельский, вдали от города) Органический углерод (OC)	20–200	1,66 ± 0,15	Национальная климатологическая обсерватория, уезд Шоусянь, Китай, 22,7 м н.у.м., 21–26 декабря 2016 г.	SMPS + APS	[38]
Первичный коричневый углерод, образующийся при сжигании биомассы	20–400	0,85–1,19	Лабораторные условия, тление бореального торфа Аляски в камере	TDMA–CPMA	[39]
Фрактальные агрегаты частиц	50–300	0,4–1,1	Лабораторные условия, в качестве генератора фрактальных агрегатов – малотоннажное дизельное транспортное средство (автомобиль Peugeot 406 2002 г. выпуска)	DMA–CPMA	[40]
Городской аэрозоль	50–400	1,36–1,55	Шанхай, Китай, декабрь 2012 г. – январь 2013 г.	TDMA–APM	[25]
Городской аэрозоль: а) плотные частицы (в сухом виде), б) пористые частицы (агрегаты сажи)	50–400 50–400	1,4 ± 0,1 0,94 ± 0,26	Каньон открытой улицы (на уровне земли (2 м)), центр Копенгагена, Дания, январь–февраль 2012 г.	DMA + APM	[41]
Атмосферный аэрозоль	60–180 250	1,68 ± 0,06 1,48 (сухой аэрозоль)	Мидвью, Аризона, США, зима и середина лета 1992 г. Миннеаполис, Миннесота, США, 4–21 ноября 1992 г.	TDMA + MOUDI	[42]
Вторичный органический аэрозоль	80–120	1,24 ± 0,03 (озонолиз) 1,35 ± 0,03 (фото-окисление)	Лабораторные условия, генерация аэрозольных частиц в камере при озонлизе α-пинена и фотоокислении м-ксилола	SMPS + APM	[43]

1	2	3	4	5	6
Городской аэрозоль: а) частицы выхлопов дизельного транспорта, б) промышленный аэрозоль, в) морской	322–414 118–146 50	0,1 1,43 0,9	Лос-Анжелес, сентябрь-октябрь 2005 г., автострада I-710, университет Южной Калифорнии, США побережье Тихого океана	DMA + APM (Aerosol Particle Mass Analyzer)	[23]
Городской аэрозоль	~ 100–300	1,54–1,77	Лабораторные исследования и полевые измерения характеристик городского аэрозоля, Атланта, август 1999 г.	DMA-APM	[19]
Частицы выхлопных газов дизельного топлива	230–300	0,3–1,2	Лабораторные условия, генерация сажевых частиц с использованием горелки с плоским пламенем и туннельной установки с источником сажи от автомобильных выхлопов	DMA-ELPI	[31]
Городской аэрозоль	275–480	1,0–1,5	Кампус университета, Риверсайд, штат Калифорния, США, июль-август, ноябрь 2005 г.	DMA-ATOFMS	[28]
Городской аэрозоль	> 300	1,31 ± 1,78 (для разных месяцев) 1,5 (средняя)	Тромбей (восточный пригород Бомбея), январь – декабрь	Гравиметрия (4-каскадный импак- тор) + оптическая микроскопия	[44]
Атмосферный аэрозоль	500–800	1,62 ± 0,29	Кампус университета, Мюнхен, Германия, лето 1999 г.	DMA + APS	[36]
Городской аэрозоль (+ дальний СВ-перенос)	540–800	1,50 ± 0,30	Городской парк в 5 км, от центра Питтсбурга, США, июль 2001 г.	SMPS-APS + TEOM	[26]
Атмосферный аэрозоль	> 500	1,83–3,5 (средняя объемная)	Университет, Майнц, январь – сентябрь 1966 г.	Иммерсионный метод, рефрактометрия	[14]
Частицы выхлопных газов дизельного топлива	< 1000	0,3–1,2	Лабораторные условия, экспериментальные установки с применением генераторов частиц различного дизельного топлива	DMA-APM + MOUDI	[45]
Частицы табачного дыма	< 1000	1,2–1,8	Воздух окружающей среды, лето в условиях высокой влажности + лабораторные исследования в камере	SMPS + TEOM	[6]
Сухой атмосферный аэрозоль: а) пустынный, б) городской, в) высокогорный, г) морской		Средняя объемная (кажущаяся) 2,7 ± 0,74 1,86 ± 0,07 2,8 ± 0,59 1,93 ± 0,039	Израиль, май 1973 г. Университет Майнца, Германия, январь 1970 и 1974 гг. Швейцарские Альпы, 3600 м, март – июнь 1972 г. Ирландия, Западное Побережье, 13–30 ноября 1971 г.	Газовая пикнометрия	[17]
Городской аэрозоль	< 2500	1,45 ± 0,5	Эрфурт, Германия, январь 1999 г. – ноябрь 2000 г. (суточный и сезонный ход)	TDMPS-APS + TEOM	[13]
Городской аэрозоль	< 2500	1,64 (средне- часовая) 1,65 (средне- суточная) 1,05–2,36 (внутри- суточные колебания)	Аугсбург, Бавария, Германия, январь 2005 г. – декабрь 2006 г. (суточный и сезонный ход)	TDMPS-APS + TEOM	[12]
Атмосферный аэрозоль	50–20000	1,56 ± 0,12	Национальный парк, Техас, США, июль – октябрь 1999 г.	DMA + OPC + APS	[35]

процессов в атмосфере. Сведений об экспериментально измеренной плотности грубодисперсных аэрозольных частиц (диаметром более 1–2 мкм), составляющих в основном пылевую фракцию атмосферного аэрозоля в приземном воздухе, очень мало.

## 2. Натурные исследования состава приземного аэрозоля в г. Москве

### 2.1. Методы и средства наблюдений

С 2019 г. в Институте физики атмосферы им. А.М. Обухова (ИФА) РАН проводится комплексный эксперимент по изучению состава и микрофизических параметров приземного аэрозоля в условиях крупного промышленного мегаполиса. Пункт наблюдения расположен в центре Москвы, на территории ИФА РАН (Пыжевский пер., д. 3). Этот район характеризуется густой сетью автомагистралей со средней и малой транспортной нагрузкой, отсутствием крупных промышленных предприятий, интенсивной застройкой, наличием почти сплошного асфальтового и тротуарного покрытий, отсутствием больших парков и зеленых зон. Основными локальными источниками загрязнения атмосферы являются автотранспорт и строительные объекты.

В рамках данного эксперимента осуществляются:

– измерение распределения числа аэрозольных частиц по размерам в диапазоне диаметров 0,3–10 мкм: в непрерывном режиме с помощью лазерного аэрозольного спектрометра типа ЛАС-П и оптико-электронного аэрозольного счетчика типа ОЭАС-05 (разработчик – НИФХИ им. Л.Я. Карпова) с временным разрешением 5 мин;

– отбор аэрозольных проб для гравиметрического и элементного анализа: с 2019 г. – ежесуточно, с 2022 г. – еженедельно на аналитические аэрозольные фильтры типа АФА с помощью аспирационного пробоотборника;

– отбор аэрозольных проб для гравиметрического и элементного анализа на 6-каскадный импактор (разработчик – НИФХИ им. Л.Я. Карпова) на гидрофобные фильтры из ткани Петрянова типа ФППД и аналитические фильтры типа АФА-ВП-10: в течение пяти недель в центральном месяце каждого сезона (январь, апрель, июль, октябрь);

– отбор аэрозольных проб для исследования морфологической структуры отдельных частиц на гидрофобные фторопластовые фильтры: посуточно, в центральные месяцы в зависимости от метеорологических условий и синоптической обстановки.

Элементный анализ аэрозольных проб проводят в лабораторных условиях методами атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP-AES), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и рентгенофлуоресцентного анализа (XFA) [46–48].

Морфологическую структуру и элементный состав отдельных частиц, содержащихся в аэрозольных пробах, изучают методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с методом рентгеноспектрального микроанализа [49, 50].

С этой целью используется сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM 7500F фирмы JEOL (Япония) в комплекте с энергодисперсионным микроанализатором INCA Penta FET-x3 фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Великобритания).

Более подробно методы и средства, применяемые в комплексном аэрозольном эксперименте ИФА РАН, описаны в [51–53].

Синхронно с измерениями счетной концентрации и распределения количества частиц по размерам в ИФА РАН в непрерывном автоматическом режиме определяется массовая концентрация аэрозольных частиц в диапазоне размеров 0,3–20 мкм с помощью портативного спектрометра (анализатора пыли) GRIMM 1.108 (Германия).

Для анализа и интерпретации полученных данных были привлечены информация о метеорологических условиях [54–56] и результаты траекторного анализа, выполненные с помощью модели HYSPLIT 4 [57, 58].

### 2.2. Результаты натурных наблюдений в ИФА РАН.

#### Состав приземного аэрозоля различных размерных фракций

В настоящем исследовании рассмотрены данные натурных наблюдений за период с осени 2019 г. по лето 2022 г. При обобщении и интерпретации данных об элементном составе и микрофизических характеристиках приземного аэрозоля были исключены сезоны (весна 2020 и 2021 гг., лето 2021 г., осень 2020 г.) или более кратковременные эпизоды, во время которых наблюдались нетипичные метеорологические и синоптические условия, а также функционировал кратковременный интенсивный локальный антропогенный источник вблизи пункта наблюдений, обусловившие аномально высокое аэрозольное загрязнение атмосферы [7, 53].

Элементный состав аэрозольных частиц является важнейшим параметром, связанным с происхождением частиц, их морфологией, плотностью и физико-химическими свойствами. Проанализируем элементный состав различных размерных фракций аэрозольных частиц и его сезонную изменчивость по данным исследований аэрозольных проб, отобранных в разные сезоны 2019–2022 гг. на 6-каскадный импактор, со следующим распределением диапазонов диаметров частиц по каскадам:  $d > 6,5$  мкм;  $4 < d < 6,5$  мкм;  $2,5 < d < 4$  мкм;  $1,5 < d < 2,5$  мкм;  $0,5 < d < 1,5$  мкм;  $d < 0,5$  мкм.

На рис. 2 (цв. вкладка) представлены диаграммы распределения химических элементов в составе приземного аэрозоля в Москве по размерным фракциям аэрозольных частиц в разные сезоны 2021 и 2022 гг., выраженные в процентном массовом отношении. Во все сезоны четко различаются группы элементов, сосредоточенные в основном в грубо- ( $d > 2,5$  мкм) или мелкодисперсных ( $d < 2,5$  мкм) аэрозольных частицах. Подобное разделение на мел-

кодисперсную (субмикронную) и грубодисперсную фракции аэрозольных частиц по химическому составу наблюдали в городских условиях и другие исследователи (см., например, [59]). Было выявлено, что на качественном уровне межсезонные и межгодовые различия в распределении массы элементов в составе приземного аэрозоля в Москве невелики. Из-за ограничений применяемых методов элементного анализа углерод и кремний в аэрозольных пробах не определялись, однако углерод является одним из основных элементов в составе мелкодисперсной фракции, а кремний — грубодисперсной фракции городского приземного аэрозоля.

Из рис. 2 видно, что в течение всего года основная масса всех исследуемых элементов сосредоточена в семи из них (Fe, Ca, K, S, Al, Mg, Na) как в мелкодисперсной, так и в грубодисперсной фракциях. Причем во все сезоны масса этих элементов в крупных частицах определяется в основном группой терригенных элементов (Ca, Fe, Al) с добавлением Na зимой, а в мелких частицах — группой нетерригенных элементов (S и K). Полученные данные об элементном составе хорошо согласуются с результатами исследования морфологической структуры аэрозольных частиц и позволяют сделать вывод о составе и природе типичных для приземного воздуха Московского мегаполиса частиц атмосферных аэрозолей.

Так, по данным морфологического анализа в мелкодисперсных фракциях частиц ( $d < 2,5$  мкм) доминируют фрактальные кластеры сажи и другие углеродсодержащие частицы, серосодержащие частицы и кристаллы и их агломераты, круглые частицы термоконденсационного типа со следами тяжелых металлов (рис. 3, цв. вкладка). Природа таких аэрозольных частиц связана в основном с городскими локальными антропогенными источниками. Исключение в мелкодисперсной фракции составляют частицы первичного биологического аэрозоля природного происхождения — брохосомы, агломераты которых впервые в подобных натуральных наблюдениях были обнаружены в Москве летом 2021 г. [60]. Они состоят из органического углерода, а размеры одной брохосомы не превышают 400 нм.

При идентификации типов аэрозолей, содержащихся в грубодисперсной фракции (диаметром от нескольких до десятков микрометров), в приземном воздухе Московского мегаполиса в теплое время года и в переходные периоды было установлено, что в ее составе преобладают частицы минерального происхождения (силикаты, алюмосиликаты, песок, илестые и глинистые частицы) со следами тяжелых металлов или без них, первичные биоаэрозоли (пыльца, споры, растительные волокна) и летучая зола (рис. 3). Источниками золы в основном являются сжигание угля и выбросы объектов инфраструктуры железных дорог, а элементный состав может изменяться за счет обогащения углеродом, железом и кальцием. Первичные биоаэрозоли состоят из органического углерода; минеральные частицы, состоящие в основном из Si, Al, Fe, Ca, Mg, могут содержать следы тяжелых металлов. Зимой

среди крупных частиц преобладают частицы и кристаллы солей, в том числе с примесью силикатов, серы и тяжелых металлов. Основными источниками таких частиц в городских условиях являются противогололедные реагенты и транспорт.

### 3. Выбор значений плотности частиц для алгоритма численной оценки массовой концентрации

По результатам анализа опубликованных данных о плотности аэрозольных частиц (см. табл. 2), а также с учетом результатов экспериментальных наблюдений в ИФА РАН с применением 6-каскадного импактора определены четыре размерные фракции частиц с различным химическим составом и морфологической структурой: 0,3–0,5; 0,5–1,0; 1,0–2,5 и 2,5–10,0 мкм. Нижняя граница диапазона размеров аэрозольных частиц (0,3 мкм) обусловлена техническими характеристиками аэрозольных спектрометров, которые были использованы в нашей работе. При оценке массовой концентрации аэрозолей  $PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$  вклад в общую массу частиц нанометрового диапазона невелик и им можно пренебречь. Для каждой размерной фракции частиц были определены значения плотности аэрозолей с учетом их химического состава. При этом во внимание были приняты следующие факторы:

1. Мелкодисперсные фракции аэрозольных частиц (диаметром до 1 мкм) в основном представляют собой смесь сульфатов, нитратов и углеродсодержащих аэрозолей, как первичных, так и вторичных.

2. Грубодисперсные фракции приземного аэрозоля состоят в основном из частиц или агломератов частиц почвенного происхождения (силикаты, алюмосиликаты, песок, глина), дорожной пыли, летучей золы (сфер сгорания), солевых частиц (особенно в холодные сезоны), первичных биоаэрозолей. Они могут содержать следы тяжелых металлов и иных элементов антропогенного происхождения.

3. Плотность частиц каждой из четырех рассматриваемых в алгоритме размерных фракций определяли с учетом химического состава аэрозольных частиц на основе обобщения опубликованных данных об их эффективной плотности (см., например, табл. 2 и [29, 38, 61]) и информации о насыпной плотности твердых частиц минерального происхождения [38, 62, 63]. Поскольку в каждую фракцию входят частицы различного химического состава с разной плотностью, то плотность частиц в выбранных фракциях находили как среднее значение плотностей всех частиц, ее составляющих (см. табл. 3).

4. По данным наблюдений некоторых авторов [6, 13, 29], плотность мелкодисперсных фракций аэрозольных частиц характеризуется суточным и сезонным ходом, а также зависит от некоторых метеорологических параметров (относительная влажность воздуха, осадки, скорость ветра). В настоящей работе этой особенностью плотности микродисперсных и субмикронных частиц пренебрегали из-за их малого вклада в общую массу приземного аэрозоля.

5. В многочисленных литературных источниках приведена информация об исследовании плотности аэрозольных частиц в различных условиях: лабораторных, городских, сельских и на морском побережье в разные сезоны и годы. Городские условия также различались степенью урбанизации, промышленной и транспортной нагрузки. Результаты обобщенного анализа показали, что существенные отличия в значениях плотности выявлены для микродисперсного аэрозоля (нуклеационная мода, мода Айткена и переходная субфракция) диаметром менее 0,2 мкм и субмикронных аэрозольных частиц диаметром 0,2–0,5 мкм. В настоящей работе этот фактор не учитывался из-за пренебрежимо малого вклада массы таких частиц в общую массовую концентрацию изучаемого приземного аэрозоля.

В табл. 3 представлены значения плотности частиц четырех выбранных размерных фракций, которые использовались в алгоритме численной оценки массовой концентрации приземного аэрозоля

определенное по данным исследований городского аэрозоля, входящего в состав фракции  $PM_{2.5}$ .

В последней строке табл. 3 представлены средние значения плотности аэрозольных частиц каждой размерной фракции, которые будут использованы в алгоритме численной оценки массовой концентрации приземного аэрозоля.

#### 4. Алгоритм численной оценки массовой концентрации аэрозольных фракций $PM_{2.5}$ и $PM_{10}$

Предлагаемый ниже алгоритм предназначен для численной оценки массовой концентрации аэрозольных частиц с применением экспериментальных данных о счетной концентрации различных размерных фракций приземного аэрозоля. В ходе наблюдений были получены непрерывные ряды данных о распределении счетной концентрации аэрозольных частиц

Таблица 3

Плотность аэрозольных частиц различного состава и размерной фракции для алгоритма численной оценки массовой концентрации городского приземного аэрозоля, г/см<sup>3</sup>

Состав аэрозоля	Размерная фракция частиц, мкм			
	0,3–0,5	0,5–1,0	1,0–2,5	2,5–10,0
Сажевые фрактальные агрегаты и частицы из выхлопов дизельного топлива транспорта	0,46	1,50	1,50	–
«Старая» сажа	1,40	–	–	–
Органический углерод, частицы плотной упаковки	1,20	1,50	1,50	–
Карбонаты	–	2,70	–	–
Сульфаты	1,78	1,78	–	–
Нитраты	2,00	2,20	–	–
Смесь карбонатов и сульфатов	1,60	1,60	–	–
Вторичный органический аэрозоль	1,24	–	–	–
Летучая зола (твердые сферы сгорания)	–	–	–	2,30
Летучая зола (ценосферы – полые сферы сгорания)	–	–	1,40	1,40
Городской аэрозоль	–	1,61	1,52	–
Городской пылевой аэрозоль	–	–	–	1,56
Дорожная пыль	–	–	–	2,7
Хлорид натрия, неорганическая соль	–	–	–	2,20
Биоаэрозоли	–	–	–	1,30
Силикаты	–	–	–	2,60
Песок средний, мелкий, пылеватый (залегание в грунте)	–	–	–	1,70
Супесь	–	–	–	1,70
Суглинок	–	–	–	1,83
Глинистые частицы	–	–	–	1,93
Мусор строительный	–	–	–	1,80
<b>Среднее значение по фракциям</b>	<b>1,38</b>	<b>1,84</b>	<b>1,48</b>	<b>1,92</b>

$PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$ . Детальные сведения о плотности частиц диаметром 1–2,5 мкм в мировой литературе отсутствуют. Этот диапазон размеров частиц является «пограничным» между мелкодисперсной и грубодисперсной фракциями аэрозолей. Как следует из литературных источников, наиболее подробные исследования относятся к частицам диаметром менее 1 мкм. Поэтому в табл. 3 обобщена вся доступная информация о плотности частиц диаметром 1–2,5 мкм. В графе «городской аэрозоль» приведено среднее значение плотности частиц этой фракции,

по размерам в диапазоне диаметров 0,3–10 мкм. Весь диапазон диаметров с учетом технических особенностей спектрометров разделен на поддиапазоны: 0,25–0,3; 0,3–0,4; 0,4–0,5; 0,5–0,7; 0,7–1,0; 1,0–2,5; 2,5–5,0; 5,0–10,0 мкм.

Счетную концентрацию частиц (см<sup>-3</sup>) в каждом поддиапазоне определяли интегрированием (практически суммированием) в указанном поддиапазоне диаметров частиц:

$$N_{D_{p_2}-D_{p_1}} = \int_{D_{p_1}}^{D_{p_2}} n_N^0 d \log_{10}(D_p), \quad (1)$$

где  $n_N^0 = dN/d\log_{10}(D_p)$  – измеренное приборами распределение числа аэрозольных частиц по размерам;  $D_p$  – диаметр частиц.

Счетная концентрация аэрозольных частиц в каждой из размерных фракций ( $N_i(D_p)$ ) 0,3–0,5; 0,5–1,0; 1,0–2,5 и 2,5–10,0 мкм была получена суммированием рассчитанных по формуле (1) значений счетной концентрации в поддиапазонах, входящих в соответствующие фракции частиц.

Массовую концентрацию (мкг/м<sup>3</sup>) частиц ( $M_i(D_p)$ ) каждой фракции рассчитывали по формуле

$$M_i(D_p) = \frac{\pi}{6} \rho_i(D_p) \cdot D_p^3 \cdot N_i(D_p), \quad (2)$$

где  $\rho_i(D_p)$  – среднее значение плотности частиц в каждой из четырех фракций (см. табл. 3).

Средняя плотность частиц в каждой из четырех фракций определена на основе многочисленных опубликованных экспериментальных данных и составляет 1,38; 1,84; 1,48 и 1,92 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Массовую концентрацию фракций приземного аэрозоля PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub> вычисляли суммированием значений массовой концентрации частиц в трех или во всех четырех фракциях соответственно.

Предложенный выше алгоритм численной оценки массовой концентрации применим для других размерных фракций аэрозольных частиц. Однако нужно принимать во внимание химический и дисперсный составы приземного аэрозоля с учетом специфики локальных условий и метеорологических параметров.

## 5. Сравнение результатов численной оценки с данными натуральных наблюдений массовой концентрации аэрозольных частиц фракций PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub>

По представленному алгоритму были рассчитаны массовые концентрации различных фракций приземного аэрозоля с использованием распределения числа частиц по размерам, определяемого в результате непрерывных измерений приборами ЛАС-П и ОЭАС-05. Для оценки корректности предложенного алгоритма его результаты были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в ходе синхронных измерений в том же пункте наблюдений с помощью портативного аэрозольного спектрометра GRIMM 1.108 [64]. Функциональной особенностью данного прибора является возможность регистрации данных измерений в единицах массовой концентрации приземного аэрозоля, автоматически пересчитываемой из счетной концентрации аэрозольных частиц по специальному алгоритму компании-разработчика данного прибора.

На рис. 4 представлен временной ход (временная развертка) в разные сезоны 2021 и 2022 гг. массовой концентрации аэрозольных частиц фракций PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub>, полученный по данным численных расчетов (алгоритм) и экспериментальных измерений (GRIMM 1.108).

Как видно из графиков, расчетные и полученные прибором GRIMM 1.108 данные достаточно хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о корректности предложенного алгоритма численной оценки массовой концентрации. Однако для мелкодисперсных фракций аэрозольных частиц рассчитанные значения массовой концентрации несколько занижены (до 40%) по сравнению с данными спектрометра GRIMM 1.108, а для грубодисперсной фракции ( $d > 2,5$  мкм) наблюдается обратная картина (расчетные данные завышены, до 60%). Причем наибольшее расхождение наблюдается осенью. Возможно, в это время года сильнее проявляется зависимость плотности аэрозольных частиц от относительной влажности воздуха, что не учитывается алгоритмом численной оценки. Причины небольших расхождений также могут быть связаны с различием использованных приближений плотности и формы частиц аэрозоля разных размеров. Для крупных твердых частиц в основном принимались во внимание величины насыпной плотности материала, а расчет массовой концентрации производили в предположении, что все частицы сферические, т.е. не учитывался фактор несферичности аэрозольных частиц. При численной оценке массовой концентрации мелкодисперсных фракций частиц ( $d = 0,3–1,0$ ) используемые значения плотности могли быть несколько занижены из-за неточности сведений о плотности аэрозольных частиц в этом диапазоне размеров, поскольку большинство опубликованных на эту тему работ связано с плотностью микродисперсного аэрозоля ( $d = 0,01–0,3$  мкм).

Кроме того определен вклад в расхождение данных численной оценки и экспериментальных измерений массовой концентрации субмикронного и микронного аэрозоля могут вносить ограничения и погрешности, связанные с техническими характеристиками портативного аэрозольного спектрометра GRIMM 1.108.

Следует обратить внимание еще на один аспект. В более ранних своих работах (например, [7, 51–53]) для оценки массовой концентрации аэрозоля фракций PM<sub>2.5</sub> и PM<sub>10</sub> в Московском регионе мы использовали постоянное значение плотности для частиц всех размеров, равное 1,8 г/см<sup>3</sup> (что совпадает со средним значением плотности частиц трех фракций в диапазоне 0,5–10 мкм, применяемых в предложенном алгоритме).

Сравнение с помощью метода наименьших квадратов (МНК) трех массивов данных (результатов расчетов с постоянной плотностью, расчетов по алгоритму, а также значений, измеренных портативным спектрометром GRIMM 1.108) показало их хорошее соответствие для частиц PM<sub>10</sub> и PM<sub>2.5</sub> (по критерию качества МНК). При выборе величины 1,6 г/см<sup>3</sup> как постоянного значения плотности для частиц всех фракций (по данным табл. 2, 3 это значение близко к плотности городского аэрозоля) увеличивается расхождение с данными измерений GRIMM 1.108 для концентраций как частиц PM<sub>10</sub>, так и PM<sub>2.5</sub>.

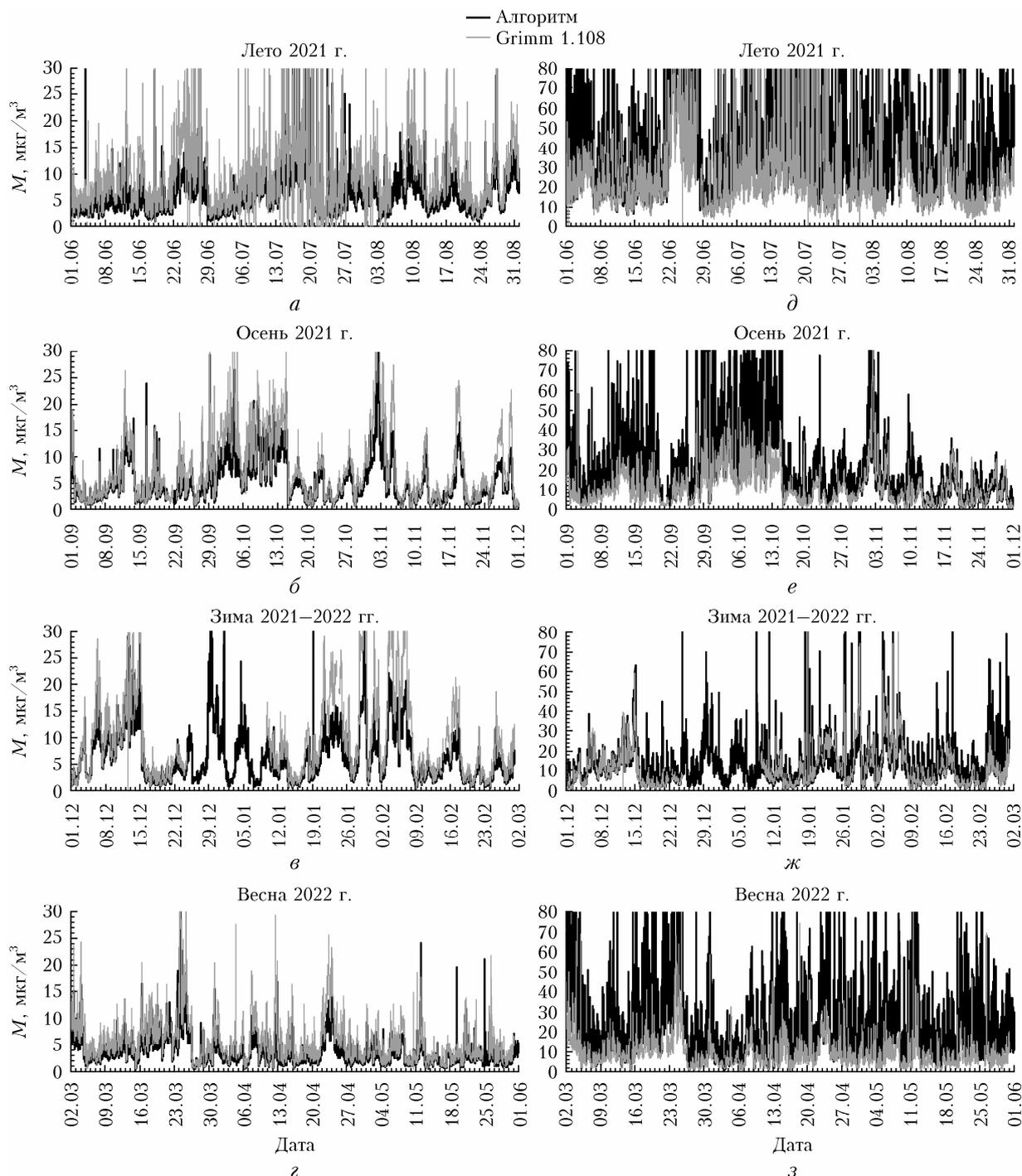


Рис. 4. Временной ход (развертка) массовой концентрации приземного субмикронного и микронного аэрозоля фракций  $PM_{2.5}$  (а–г) и  $PM_{10}$  (а–з) в Москве в разные сезоны 2021 и 2022 гг. (по результатам численной оценки (черная кривая) и экспериментальным измерениям в ИФА РАН (серая кривая))

Таким образом, использование предложенного алгоритма численной оценки массовой концентрации городского приземного аэрозоля  $PM_{2.5}$  и  $PM_{10}$  с величинами плотности аэрозоля 1,38; 1,84; 1,48; 1,92 г/см<sup>3</sup> для диапазонов размеров частиц 0,3 – 0,5; 0,5–1,0; 1,0–2,5; 2,5–10,0 мкм соответственно в настоящее время представляется обоснованным и работоспособным.

## Заключение

Настоящее исследование, сочетающее результаты обобщения многочисленных работ по экспериментальному определению плотности приземного аэрозоля с данными наблюдений микрофизических характеристик приземного аэрозоля в Москве, показало следующее.

Экспериментальное определение плотности аэрозольных частиц различного химического состава и размеров сопряжено с большими сложностями и ограничениями и основано на совместном применении нескольких методов и приборов. Повторить (или воспроизвести) такие исследования трудно, особенно в непрерывных натуральных наблюдениях состава приземного аэрозоля. При этом информация о плотности частиц необходима при изучении важных характеристик аэрозолей, в том числе может использоваться для преобразования распределения числа частиц в массовое распределение частиц по размерам.

Анализ опубликованных данных позволил установить, что субмикронный и микронный приземный аэрозоль с учетом его состава можно условно разделить на несколько размерных фракций (0,3–0,5; 0,5–1,0; 1,0–2,5 и 2,5–10,0 мкм) с разными значениями плотности частиц (1,38; 1,84; 1,48; 1,92 г/см<sup>3</sup> соответственно). Результаты элементного и морфологического анализов данных натуральных наблюдений в ИФА РАН в 2019–2022 гг. подтвердили правомочность такого разделения.

Авторами предложен и проверен алгоритм численной оценки массовой концентрации субмикронного и микронного приземного аэрозоля с использованием экспериментальных данных о распределении числа частиц по размерам в выделенных диапазонах. Хорошее согласие результатов расчетов с данными измерений массовой концентрации аэрозолей PM<sub>2,5</sub> и PM<sub>10</sub> показывает возможность использования предложенного алгоритма для оценки уровня аэрозольного загрязнения атмосферы города в массовом эквиваленте в соответствии с требованиями российских и международных стандартов качества воздуха

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-27-00063).

## Список литературы

1. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 2nd ed. New York: Wiley, 2006. 1232 p.
2. *Кондратьев К.Я., Илев Л.С., Крапивин В.Ф.* Атмосферные аэрозоли: Свойства, процессы образования и воздействия. От нано- до глобальных масштабов. СПб.: ВВМ, 2007. 858 с.
3. *Глобальные рекомендации ВОЗ по качеству воздуха: касающиеся твердых частиц (PM<sub>2,5</sub> и PM<sub>10</sub>), озона, двуокиси азота, двуокиси серы и окиси углерода. Резюме [WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Executive summary].* Женева: Всемирная организация здравоохранения; 2021. Лицензия: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. URL: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345334/9789240035409-rus.pdf?sequence=9> (дата обращения: 7.02.2023).
4. *Air quality standards.* URL: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-concentrations/air-quality-standards> (дата обращения: 7.02.2023).
5. *СанПиН 1.2.3685-21.* Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 г. № 2. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения: 3.02.2023).
6. *Morawska L., Johnson G., Ristovski Z., Agronovski V.* Relation between particle mass and number for submicrometer airborne particles // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. P. 1983–1990. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00433-6.
7. *Губанова Д.П., Виноградова А.А., Скорород А.И., Иорданский М.А.* Аномальное аэрозольное загрязнение воздуха в Москве вблизи локального антропогенного источника в июле 2021 года // *Гидрометеорологические исследования и прогнозы.* 2021. № 4 (382). С. 134–148. DOI: 10.37162/2618-9631-2021-4-134-148.
8. *Tang I.N., Munkelwitz H.R.* Water activities, densities, and refractive-indexes of aqueous sulphates and sodium-nitrate droplets of atmospheric importance // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 18801–18808.
9. *Baron P.A., Willeke K.* Gas and particle motion, in: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* / P.A. Baron, K. Willeke (eds.). New York: Wiley, 2001. P. 61–97.
10. *Sarangi B., Aggarwal S.G., Sinha D., Gupta P.K.* Aerosol effective density measurement using scanning mobility particle sizer and quartz crystal microbalance with the estimation of involved uncertainty // *Atmos. Meas. Tech.* 2016. V. 9. P. 859–875. DOI: 10.5194/amt-9-859-2016.
11. *DeCarlo P.F., Slowik J.G., Worsnop D.R., Davidovits P., Jimenez J.L.* Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory // *Aerosol. Sci. Technol.* 2004. V. 38, N 12. P. 1185–1205. DOI: 10.1080/027868290903907.
12. *Pitz M., Schmid O., Heinrich J., Birmili W., Mäggen J., Zimmermann R., Wichmann H.-E., Peters A., Cyrys J.* Seasonal and diurnal variation of PM<sub>2,5</sub> apparent particle density in urban air in Augsburg, Germany // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42, N 14. P. 5087–5093. DOI: 10.1021/es7028735.
13. *Pitz M., Cyrys J., Karg E., Wiedensohler A., Wichmann H.-E., Heinrich J.* Variability of apparent particle density of an urban aerosol // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37, N 19. P. 4336–42. DOI: 10.1021/es034322p.
14. *Hänel G.* The real part of the mean complex refractive index and the mean density of samples of atmospheric aerosol particles // *Tellus.* 1968. V. 20, N 3. P. 371–379. DOI: 10.3402/tellusa.v20i3.10016.
15. *Hänel G.* The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air // *Adv. Geophys.* 1976. P. 73–188. DOI: 10.1016/s0065-2687(08)60142-9.
16. *Hänel G., Thudium J.* Mean bulk densities of samples of dry atmospheric aerosol particles: A summary of measured data // *Pure Appl. Geophys. PAGEOPH.* 1977. V. 115, N 4. P. 799–803. DOI: 10.1007/bf00881211.
17. *Thudium J.* A gas pycnometer (microliter) for determining the mean density of atmospheric aerosol particles // *J. Aerosol Sci.* 1976. V. 7, N 2. P. 167–173. DOI: 10.1016/0021-8502(76)90072-0.
18. *Schleicher B., Künzel S., Burtcher H.* In situ measurement of size and density of submicron aerosol particles // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 4416. DOI: 10.1063/1.359849.
19. *McMurry P.H., Wang X., Park K., Ehara K.* The relationship between mass and mobility for atmospheric

- particles: A new technique for measuring particle density // *Aerosol. Sci. Technol.* 2002. V. 36, N 2. P. 227–238. DOI: 10.1080/027868202753504083.
20. *Ehara K., Shin S.* Measurement of density distribution of aerosol particles by successive classification of particles according to their mass and diameter // *J. Aerosol. Sci.* 1998. V. 29, N 1. P. 19–20.
  21. *Emets E.P., Kascheev V.A., Poluektov P.P.* A new technique for the determination of the density of airborne particulate matter // *J. Aerosol. Sci.* 1992. V. 23, N 1. P. 27–35.
  22. *Hu M., Peng J., Sun K., Yue D., Guo S., Wiedensohler A., Wu Z.* Estimation of size-resolved ambient particle density based on the measurement of aerosol number, mass, and chemical size distributions in the winter in Beijing // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 9941–9947.
  23. *Geller M., Biswas S., Sioutas C.* Determination of particle effective density in urban environments with a differential mobility analyzer and aerosol particle mass analyzer // *Aerosol. Sci. Technol.* 2006. V. 40, N 9. P. 709–723. DOI: 10.1080/02786820600803925.
  24. *Charvet A., Bau S., Paez Coy N.E., Bémer D., Thomas D.* Characterizing the effective density and primary particle diameter of airborne nanoparticles produced by spark discharge using mobility and mass measurements (tandem DMA/APM) // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16. P. 2418. DOI: 10.1007/s11051-014-2418-y.
  25. *Yin Z., Ye X., Jiang S., Tao Y., Shi Y., Yang X., Chen J.* Size-resolved effective density of urban aerosols in Shanghai // *Atmos. Environ.* 2015. V. 100. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.10.055.
  26. *Khlystov A., Stanier C., Pandis S.N.* An algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol // *Aerosol. Sci. Technol.* 2004. V. 38:S1. P. 229–238. DOI: 10.1080/02786820390229543.
  27. *Kassianov E., Barnard J., Pekour M., Berg L.K., Shilling J., Flynn C., Mei F., Jefferson A.* Simultaneous retrieval of effective refractive index and density from size distribution and light-scattering data: Weakly absorbing aerosol // *Atmos. Meas. Tech.* 2014. V. 7. P. 3247–3261. DOI: 10.5194/amt-7-3247-2014.
  28. *Spencer M.T., Shields L.G., Prather K.A.* Simultaneous measurement of the effective density and chemical composition of ambient aerosol particles // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41, N 4. P. 1303–1309. DOI: 10.1021/es061425+.
  29. *Zhao S., Yu Y., Yin D., He J.* Effective density of submicron aerosol particles in a typical valley city, Western China // *Aerosol. Air Qual. Res.* 2017. V. 17. P. 1–13. DOI: 10.4209/aaqr.2015.11.0641.
  30. *Cabada J.C., Rees S., Takahama S., Khlystov A., Pandis S.N., Davidson C.I., Robinson A.L.* Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. P. 3127–3141. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.004.
  31. *Maricq M.M., Xu N.* The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust // *J. Aerosol. Sci.* 2004. V. 35, N 10. P. 1251–1274. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2004.05.00.
  32. *Bau S., Bémer D., Gripari F., Appert-Collin J.-C., Thomas D.* Determining the effective density of airborne nanoparticles using multiple charging correction in a tandem DMA/ELPI setup // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16, N 10. DOI: 10.1007/s11051-014-2629-2.
  33. *Ristimäki J., Virtanen A., Marjamäki M., Rostedt A., Keskinen J.* On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles // *J. Aerosol. Sci.* 2002. V. 33, N 11. P. 1541–1557. DOI: 10.1016/s0021-8502(02)00106-4.
  34. *Virtanen A., Ristimäki J., Keskinen J.* Method for measuring effective density and fractal dimension of aerosol agglomerates // *Aerosol. Sci. Technol.* 2004. V. 38, N 5. P. 437–446. DOI: 10.1080/02786820490445155.
  35. *Hand J.L., Kreidenweis S.M.* A new method for retrieving particle refractive index and effective density from aerosol size distribution data // *Aerosol. Sci. Technol.* 2002. V. 36, N 10. P. 1012–1026. DOI: 10.1080/02786820290092276.
  36. *Karg E.* The density of ambient particles from combined DMA and APS data // *J. Aerosol. Sci.* 2000. V. 31. P. 759–760. DOI: 10.1016/s0021-8502(00)90769-9.
  37. *Kannosto J., Virtanen A., Lemmetty M., Mäkelä J.M., Keskinen J., Junninen H., Hussein T., Aalto P., Kulmala M.* Mode resolved density of atmospheric aerosol particles // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 5327–5337. DOI: 10.5194/acp-8-5327-2008.
  38. *Li Z., Wei Y., Zhang Y., Xie Y., Li L., Li K., Ma Y., Sun X., Zhao W., Gu X.* Retrieval of atmospheric fine particulate density based on merging particle size distribution measurements: Multi-instrument observation and quality control at Shouxian // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2018. V. 123, N 12. P. 474–12,488. DOI: 10.1029/2018JD028956.
  39. *Sumlin B.J., Oxford C.R., Seo B., Pattison R.R., Williams B.J., Chakrabarty R.K.* Density and homogeneous internal composition of primary brown carbon aerosol // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52, N 7. P. 3982–3989. DOI: 10.1021/acs.est.8b00093.
  40. *Olfert J.S., Symonds J.P.R., Collings N.* The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxidation catalyst // *J. Aerosol. Sci.* 2007. V. 38, N 1. P. 69–82. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2006.10.00.
  41. *Rissler J., Nordin E.Z., Eriksson A.C., Nilsson P.T., Frosch M., Sporre M.K., Wierzbicka A., Svenningson B., Lundahl J., Messing M.E., Sjogren S., Hemmingsen J.G., Loft S., Pagels J.H., Swietlicki E.* Effective density and mixing state of aerosol particles in a near-traffic urban environment // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48, N 11. P. 6300–6308. DOI: 10.1021/es5000353.
  42. *Stein S.W., Turpin B.J., Cai X., Huang P.-F., McMurry P.H.* Measurements of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-impactor technique // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28, N 10. P. 1739–1746. DOI: 10.1016/1352-2310(94)90136-8.
  43. *Malloy Q.G.J., Nakao S., Qi L., Austin R., Stothers C., Hagino H., Cocker D.R.* Real-time aerosol density determination utilizing a modified scanning mobility particle sizer – aerosol particle mass analyzer system // *Aerosol. Sci. Technol.* 2009. V. 43, N 7. P. 673–678. DOI: 10.1080/02786820902832960/.
  44. *Joshi P.V.* Density of atmospheric aerosol particles // *Atmospheric Aerosols and Nucleation* / P.E. Wagner, G. Vali (eds). Lecture Notes in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. N 309. DOI: 10.1007/3-540-50108-8\_1034.
  45. *Park K., Cao F., Kittelson D.B., McMurry P.H.* Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particles // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 577–583.
  46. *Кудряшов В.И.* Анализ элементного состава атмосферных аэрозолей физическими методами // *Межвузовский сб. Проблемы физики атмосферы. Вып. 20. Физика и химия атмосферных аэрозолей. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1997. С. 97–130.*

47. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лезнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 12–22.
48. Эрхардт Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
49. Kang E., Park I., Lee Y.J., Lee M. Characterization of atmospheric particles in Seoul, Korea using SEM-EDX // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. N 7. P. 6016–6021. DOI: 10.1166/jnn.2012.6394.
50. Sielicki P., Janik H., Guzman A., Namiesnik J. The progress in electron microscopy studies of particulate matters to be used as a standard monitoring method for air // Crit. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 41. P. 314–334. DOI: 10.1080/10408347.2011.607076.
51. Губанова Д.П., Виноградова А.А., Иорданский М.А., Скороход А.И. Временные вариации состава атмосферного аэрозоля в Москве весной 2020 года // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2021. Т. 57, № 3. С. 334–348. DOI: 10.31857/s0002351521030056.
52. Виноградова А.А., Губанова Д.П., Иорданский М.А., Скороход А.И. Влияние метеорологических условий и дальнего переноса воздушных масс на состав приземного аэрозоля в Москве в зимние сезоны // Оптика атмосфер. и океана. 2022. Т. 35, № 6. С. 436–446; Vinogradova A.A., Gubanova D.P., Iordanskii M.A., Skorokhod A.I. Effect of meteorological conditions and long-range air mass transport on surface aerosol composition in winter Moscow // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35, N 6. P. 758–768.
53. Gubanova D.P., Vinogradova A.A., Iordanskii M.A., Skorokhod A.I. Variability of near-surface aerosol composition in Moscow in 2020–2021: Episodes of extreme air pollution of different genesis // Atmosphere. 2022. V. 13, N 4. P. 574–599. DOI: 10.3390/atmos13040574.
54. Расписание погоды. URL: <http://rp5.ru>.
55. Windy.com. URL: <http://www.windy.com/ru>.
56. WeatherArchive. URL: <https://weatherarchive.ru/Pogoda/Moscow>.
57. Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., Ngan F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system // Bull. Am. Meteor. Soc. 2015. V. 96. P. 2059–2077. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
58. NOAA Air Resources Laboratory. URL: [www.arl.noaa.gov](http://www.arl.noaa.gov).
59. Ebert M., Weinbruch S., Hoffmann P., Ortner H.M. The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis // Atm. Environ. 2004. V. 38(38). P. 6531–6545. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.048.
60. Gubanova D.P., Vinogradova A.A., Sadovskaya N.V. Brochosomes and other bioaerosols in the surface layer of the atmosphere of Moscow metropolis // Atmosphere. 2023. V. 14, N 3. P. 504. DOI: 10.3390/atmos14030504.
61. Xu G., Shi X. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review // Resources, Conservation and Recycling. 2018. V. 136. P. 95–109. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010.
62. Плотность грунта. URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/mineraly/plotnost-grunta>.
63. Таблица насыпной плотности материалов. URL: <https://www.center-pss.ru/st/st183.htm>.
64. Peters T.M., Ott D., O'Shaughnessy P.T. Comparison of the Grimm 1.108 and 1.109 portable aerosol spectrometer to the TSI 3321 aerodynamic particle sizer for dry particles // Ann. Occup. Hyg. 2006. V. 50, N 8. P. 843–850. DOI: 10.1093/annhyg/mel067.

*D.P. Gubanova, M.A. Iordanskii, A.A. Vinogradova, I.B. Belikov, V.A. Belousov. Particle density values for numerical estimation of mass concentration of near-surface submicron and micron aerosol.*

The results of experimental determination of near-surface aerosol density for particles of different composition and size have been published over many years. Based on the generalization of these data, as well as the results of our own field observations of microphysical characteristics and composition of Moscow aerosol, an algorithm and parameters for numerical estimation of mass concentration of submicron and micron urban aerosol are suggested. Using this algorithm, on the basis of experimental data on the size distribution function of aerosol particles in the diameter range 0.3–10 microns obtained during regular observations at IAP RAS in Moscow in 2020–2022, the mass concentration of near-surface aerosol of various fractions was calculated. A comparative analysis of the results of such an assessment and the data of synchronous measurements of mass concentration of aerosol particles using a portable aerosol spectrometer GRIMM 1.108 over the past two years has shown a good correspondence between the calculated and measured values. Density values for four ranges of aerosol particle sizes are selected for more correct numerical estimation of the mass concentration of urban aerosol of fractions PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>.

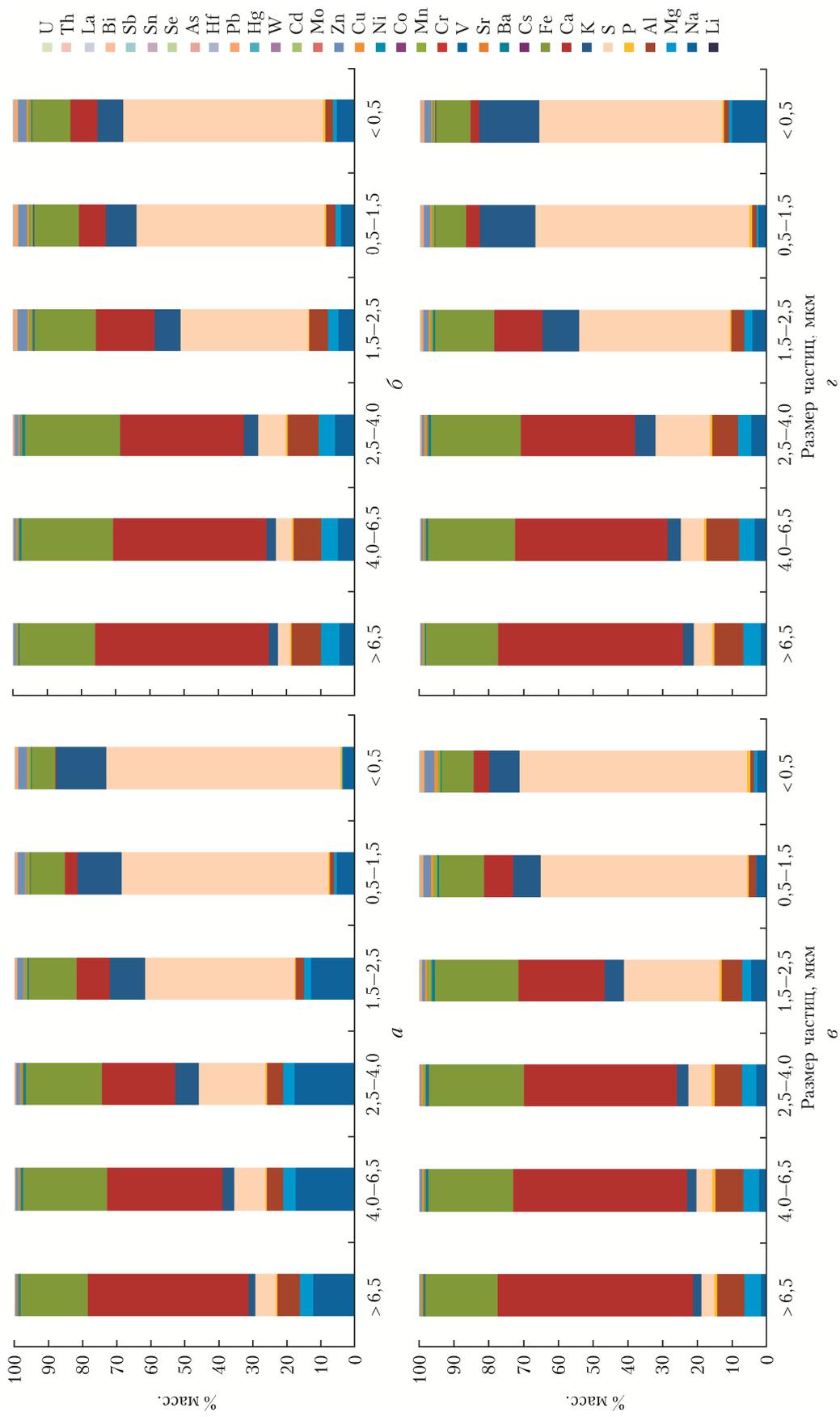


Рис. 2. Диаграммы распределения химических элементов в составе приземного аэрозоля в Москве по размерным фракциям аэрозольных частиц в разные сезоны 2021–2022 гг., % масс.: а – зима 2022 г.; б – весна 2022 г.; в – лето 2022 г.; г – осень 2021 г.

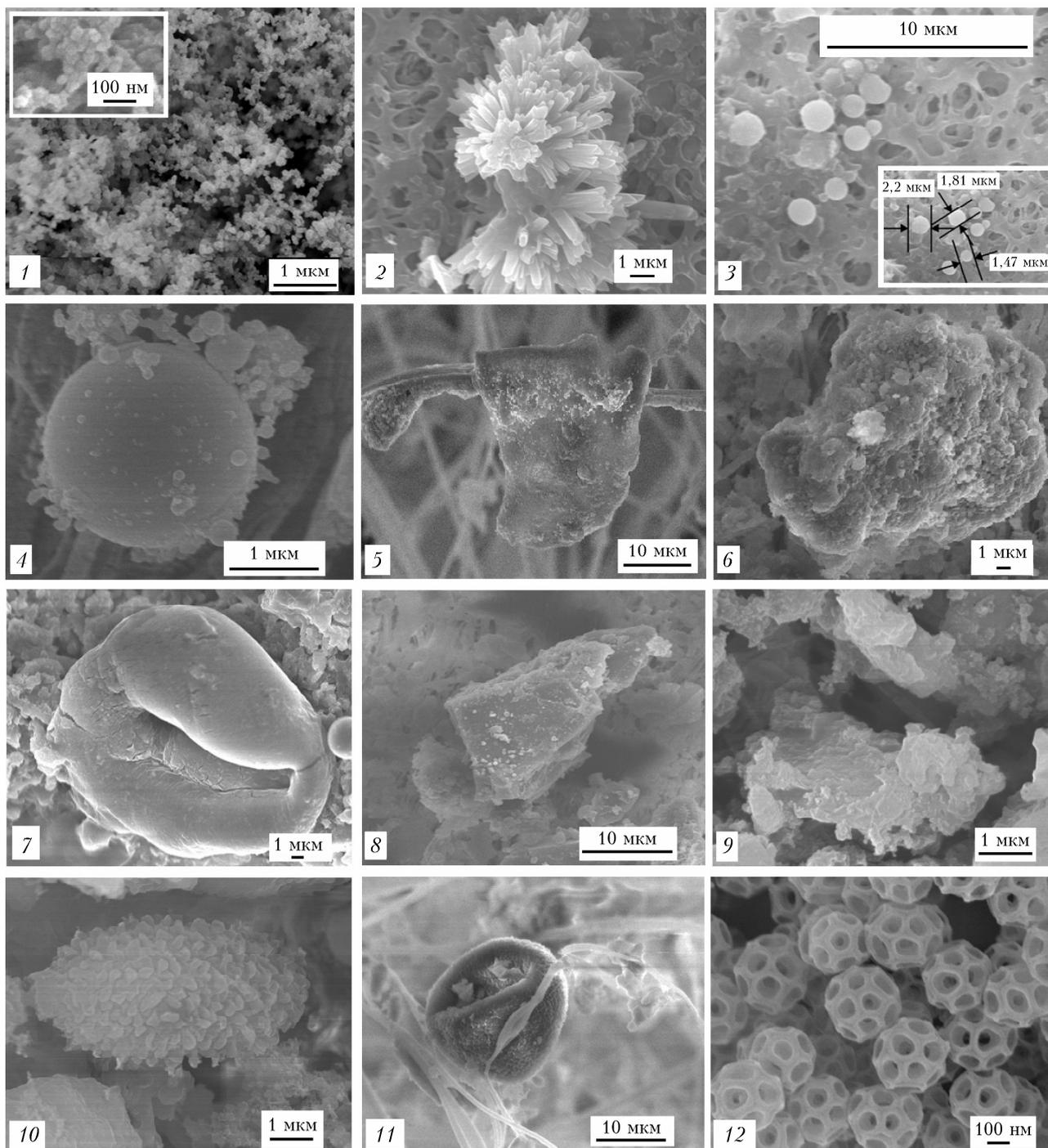


Рис. 3. СЭМ-изображения основных типов аэрозольных частиц в составе приземного аэрозоля в г. Москве в разные сезоны: 1 – фракталы сажи; 2 – серосодержащие кристаллы; 3 – частицы термоконденсационного типа со следами антропогенных металлов; 4 – сфера сгорания (зола); 5 – солевая частица с примесью алюмосиликатов, серы и железа; 6 – силикат алюминия и кальция; 7 – частицы хлорида кальция с примесью серы, металлов и кремния; 8 – частица кремния; 9 – глинистая частица; 10 – грибная конидиоспора; 11 – пыльца; 12 – агломерат брохосом