

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 551.511.32+551.516.6

Природа гигроскопичности частиц аэрозольной дымки над Пекином

Г.Б. Прончев, А.Н. Ермаков✉*

*Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе,
ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН
1119334, г. Москва, Ленинский пр., 38, корп. 2*

Поступила в редакцию 31.07.2024;
после доработки 08.09.2024;
принята к печати 01.10.2024

Атмосферный аэрозоль оказывает значительное влияние на качество воздуха, климат, а также здоровье людей. Проведенное в работе сравнение данных мониторинга газовых примесей и ионного состава аэрозоля в приземной атмосфере над Антверпеном и Пекином показало, что уровень гигроскопичности частиц плотной дымки над Пекином в зимнее время определяет глубина гетерогенных реакций образования сульфатов и нитратов. Обсуждаются динамика и механизмы этих нефотохимических процессов, а также особенности сопряжения нефотохимических процессов в загрязненной дымкой атмосфере. Их быстрое протекание в частицах в сочетании с поглощением из воздуха водяного пара служит причиной аномально высоких массовых концентраций аэрозоля и их изменчивости в период дымки над Пекином. Полученные в работе данные необходимы в прогнозах возникновения плотных дымок, а также при построении моделей переноса газовых и аэрозольных микропримесей в атмосфере.

Ключевые слова: аэрозольная дымка, гигроскопичность, сульфаты, нитраты, вырождено-разветвленный режим, ионы Mn/Fe; aerosol haze, hygroscopicity, sulfate, nitrate, degenerate-branched mode, Mn/Fe ions.

Введение

Мелкодисперсный аэрозоль (PM_{2.5}) кроме радиационного режима атмосферы влияет также на концентрации газовых примесей и здоровье людей [1]. Внимание в этой связи привлекают аномально высокие концентрации аэрозоля (до ≈ 1 мг/м³) в участвовавших в последние годы плотных дымках над Пекином и некоторыми другими городами Китая в зимнее время [2–5]. Минеральные компоненты аэрозоля включают также влагу, что говорит о выраженной гигроскопичности частиц дымки [6]. Обычно возникновение дымки связывают с формированием в атмосфере неблагоприятных метеоусловий — температурной инверсией, низкими скоростями ветра и интенсивностями осадков [7–9]. В зимнее время вблизи Томска, например, отмечался 7–8-кратный прирост массовой концентрации аэрозоля [8]. В атмосфере над Пекином (19–21.12.2016 г.) температурная инверсия занимала почти весь период дымки [3]. Несмотря на низкие инсоляцию и концентрации O₃ и H₂O₂ (≤ 1 ppb [2, 4]), практически исключая фотохимические превращения SO₂ и NO_x (NO + NO₂) даже в дневное время, минераль-

ная часть в частицах дымки включает в основном сульфаты и нитраты аммония. Их общее содержание (≈ 250 мкг/м³ [3]) не находит объяснения в рамках существующих моделей образования сульфатов и нитратов в облачной влаге [10]. Неясной остается и природа изменчивости ($\sim \pm 10^2$ мкг/м³) массовой концентрации частиц дымки [4, 9]. По этой причине случаи загрязнения атмосферы дымкой над Пекином связывались в [9] с изменениями погоды, региональным переносом и др. Однако недавно сообщалось о свидетельствах [11] участия ионов Mn в быстрой каталитической наработке сульфатов ($\sim$ десятки мкг·м⁻³·ч⁻¹) в частицах дымки над Пекином. Эти данные подтвердили результаты модельных опытов в смоговой камере [11]. При этом высокая скорость генерации сульфатов вызвана, как оказалось, переходом этой известной каталитической реакции [12] в ранее неизученный быстрый вырождено-разветвленный (ВР) режим [13], который способствует также ускорению наработки в частицах дымки нитратов [14].

Цель настоящей работы — на основе сравнения данных мониторинга газового и аэрозольного составов атмосферы над Антверпеном и Пекином проследить за влиянием быстрого процесса $\text{SO}_{2(\text{газ})} \rightarrow \frac{\text{Mn/Fe, O}_2}{\text{SO}_{4(\text{аэр})}^{2-}}$ на гигроскопичность частиц дымки над Пекином.

* Геннадий Борисович Прончев (pronchev@rambler.ru);
Александр Николаевич Ермаков (polclouds@yandex.ru).

Материалы и методы

В работе использовались данные мониторинга [3, 15] NO , NO_2 , HNO_3 , SO_2 , NH_3 и ионов в аэрозоле $\text{Na}_{(\text{аэр})}^+$, $\text{NH}_{4(\text{аэр})}^+$, $\text{K}_{(\text{аэр})}^+$, $\text{Mg}_{(\text{аэр})}^{2+}$, $\text{Ca}_{(\text{аэр})}^{2+}$, $\text{F}_{(\text{аэр})}^-$, $\text{Cl}_{(\text{аэр})}^-$, $\text{NO}_{3(\text{аэр})}^-$ и $\text{SO}_{4(\text{аэр})}^{2-}$ над Антверпеном и Пекином в зимнее время. Дополнительно привлекались данные о содержании Mn и Fe в приземной атмосфере Антверпена и Пекина [11, 15]. Из литературы заимствовались также результаты расчетов содержания влаги ($[\text{H}_2\text{O}_{(\text{аэр})}]$, мкг/м^3) и ее кислотности ($\text{H}_{(\text{аэр})}^+$, моль/л) в частицах дымки над Пекином (ISORROPIA-II [16]), а также данные о метеосостоянии: температуре и относительной влажности (T , RH [3, 15]). В работе применялись развитые авторами подходы к расчетам $[\text{H}_2\text{O}_{(\text{аэр})}]$ и $[\text{H}_{(\text{аэр})}^+]$ в аэрозоле над Антверпеном, содержащем ионы щелочных и щелочноземельных металлов [17]. Производились также расчеты гигроскопичности частиц и оценки влияния динамики и глубины окисления SO_2 на гигроскопические свойства частиц дымки, базирующиеся на ВР-механизме каталитической реакции [13]. Ввиду низкой гигроскопичности органических компонентов аэрозоля [3] их вкладом в изменчивость влагосодержания в частицах пренебрегали.

Результаты и обсуждение

Сопоставление данных мониторинга

При отсутствии дымки усредненное за год общее содержание $\text{SO}_{4(\text{аэр})}^{2-}$ и $\text{NO}_{3(\text{аэр})}^-$ в аэрозоле над Антверпеном и Пекином разнится не слишком сильно: соответственно ≈ 15 и $\approx 10 \text{ мкг/м}^3$ [5, 15]. И это несмотря на широкое использование в Китае угля [5, 11]. Близки по абсолютной величине и концентрации в воздухе SO_2 и NO_x . По данным [5], над Пекином (январь 2016 г.) $\text{NO}_x = \text{NO}_{(\text{газ})} + \text{NO}_{2(\text{газ})} \approx 40$, а $\text{SO}_{2(\text{газ})} \approx 15 \text{ мкг/м}^3$; над Антверпеном $\text{NO}_x \approx 60$, а $\text{SO}_{2(\text{газ})} \approx 30 \text{ мкг/м}^3$ [15]. В сочетании с близостью метеосостояний сказанное выше указывает на правомерность сравнения данных мониторинга атмосферы над этими городами для выявления причин высокой гигроскопичности частиц дымки. Содержание газовых примесей над Пекином в период дымки увеличивается до ≈ 60 (NO_x) и $\approx 30 \text{ мкг/м}^3$ ($\text{SO}_{2(\text{газ})}$) [6], тогда как массовая концентрация минеральной части частиц (МКМЧЧ) — на порядки величины [5, 11]! При этом основной вклад в МКМЧЧ вносит влага, содержание которой при высоких RH ($\sim 0,95$) над Пекином достигает $\approx 90\%$ вес. [3], что указывает на высокую гигроскопичность частиц дымки.

Гигроскопичность частиц атмосферного аэрозоля

В качестве меры гигроскопичности аэрозоля (Γ), определяющей склонность частиц к поглощению вла-

ги, в работе использовалось соотношение объемов сухой массы минеральной части (V_i) и воды (V_w) в частицах $\Gamma = V_i/V_w$. Обоснование подхода к описанию гигроскопичности аэрозоля, включающего как минеральные (в том числе воду и ионные компоненты), так и органические соединения, приведено в [18, 19]. Величины V_i и V_w рассчитывались по данным о массовом содержании аммонийных солей (сульфатов и нитратов) — основных минеральных компонентов аэрозоля ($\Sigma[x_{i(\text{аэр})}]$, мкг/м^3) над Антверпеном и Пекином [19] и их плотности в кристаллическом состоянии ($\rho_i \approx 1,76 \text{ г/см}^3$), а также плотности воды ($\rho_w \approx 1 \text{ г/см}^3$).

В соответствии с [19] гигроскопичность аэрозоля связана с активностью влаги:

$$a_w^{-1} = 1 + \kappa\Gamma. \quad (1)$$

Параметр гигроскопичности κ в уравнении (1) находили из тангенса угла наклона прямых линий на рис. 1 графически.

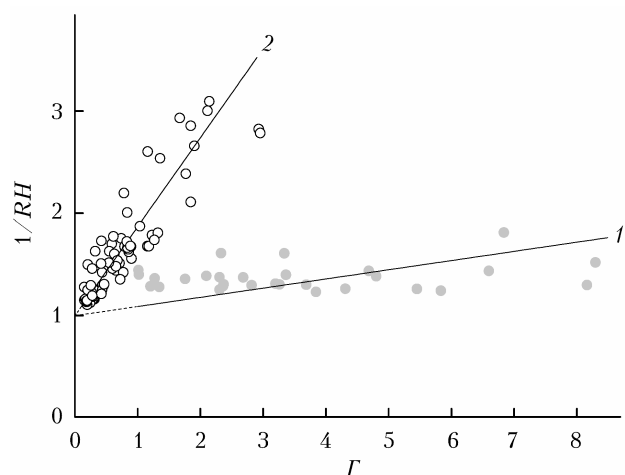


Рис. 1. Взаимосвязь относительной влажности воздуха (активности воды над увлажненными аэрозольными частицами) и гигроскопичности частиц по данным мониторинга: серые точки — Антверпен (январь 2003 г.), светлые точки — Пекин, период дымки (декабрь 2016 г.)

Величину a_w приравнивали при этом к RH , допуская межфазовое равновесие в атмосфере, т.е. равенство парциальных давлений водяного пара над частицами и в воздухе. Рассчитанные параметры гигроскопичности составили: для Антверпена $\kappa \leq 0,1$, а для Пекина в период дымки $\kappa \approx 0,75$ (см. рис. 1). Последняя величина не слишком отклоняется от найденного опытным путем в [6] параметра гигроскопичности ($\kappa \approx 0,4$) в натуральных условиях (над Пекином) с применением H/V-TDMA -анализатора (hygroscopic and volatile tandem differential mobility analyzer). Корректность найденной величины $\kappa \approx 0,75$ для частиц дымки над Пекином подтверждают и данные рис. 2. Здесь приводится сравнение значений $[\text{H}_2\text{O}_{(\text{аэр})}]$, вычисленных в период дымки [3] с применением модели ISORROPIA-II [16]

и рассчитанных по выражению $[H_2O_{(аэp)}] = \frac{\kappa \cdot \Sigma[x_{i(аэp)}]}{[\rho_i \cdot (RH^{-1} - 1)]}$, полученному нами из (1).

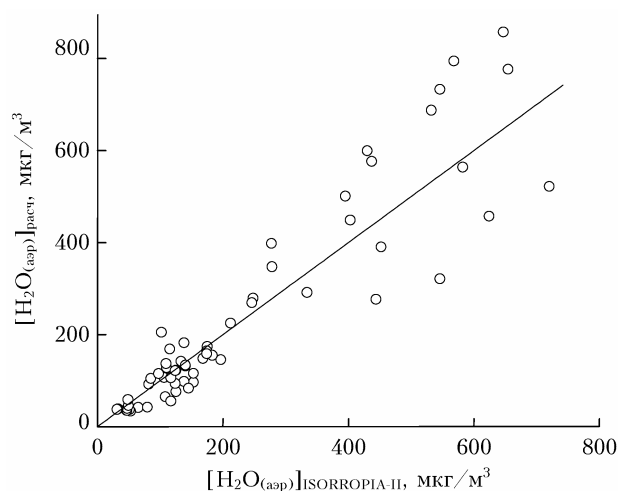


Рис. 2. Соответствие вычисленных нами значений $[H_2O_{(аэp)}]$ и результатов термодинамических расчетов $[H_2O_{(аэp)}]_{ISORROPIA-II}$, приводимых в [16]; сплошная линия — их соответствие при коэффициенте корреляции, равном единице

На рис. 3 приводятся данные о МКМЧЧ над Антверпеном (см. вставку) и Пекином в период дымки в зависимости от $[H_2O_{(аэp)}]$. И для Антверпена, и для Пекина прослеживается их линейная взаимосвязь. Различие гигроскопичности частиц над этими городами обусловлено различием сухих масс в частицах ($\Sigma[x_{i(аэp)}^0]$, мкг/м³) (см. рис. 2), что говорит об интенсификации нефотохимических процессов наработки сульфатов и нитратов над Пекином. В период дымки над Пекином $\Sigma[x_{i(аэp)}^0] \approx 10^2$, тогда как над Антверпеном $\Sigma[x_{i(аэp)}^0] \approx 2$ мкг/м³. Здесь $\Sigma[x_{i(аэp)}^0]$ — экстраполированные к нулевому со-

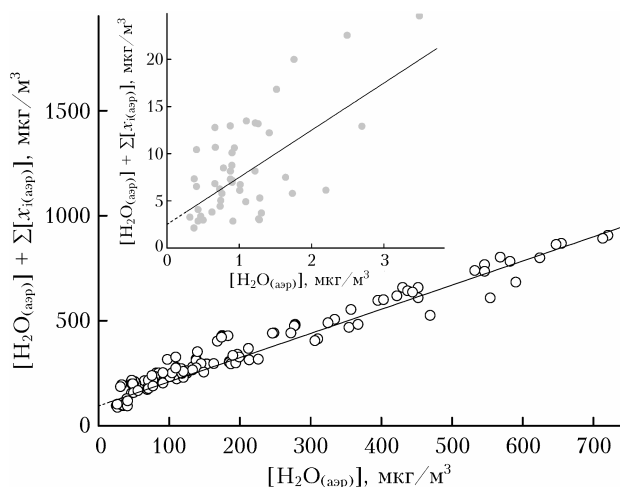


Рис. 3. Зависимость массовой концентрации минеральной части аэрозоля над Пекином в период дымки (декабрь 2016 г.) и над Антверпеном (январь 2003 г.) (врезка) от содержания влаги в частицах

держанию воды в дегидратированных частицах ($[H_2O_{(аэp)}] \rightarrow 0$) массовые концентрации сульфата и нитратов аммония.

Приводимые данные свидетельствуют также о различиях механизма фотохимической (над Антверпеном) и нефотохимической (над Пекином) генерации солей аммония в частицах в период дымки. Наряду с различием $\Sigma[x_{i(аэp)}^0]$ об этом говорит и отличие темпов прироста МКМЧЧ с увеличением значений $[H_2O_{(аэp)}]$ над Антверпеном и Пекином; над Антверпеном темп роста оказывается в пять-шесть раз больше. О разных механизмах генерации солей аммония говорит также различие вида зависимостей соотношения $\delta = [NO_{3(аэp)}^-]/[SO_{4(аэp)}^{2-}]$ от RH [14] над этими городами (не показано). Например, при $RH = 0,6$ над Антверпеном $\delta \approx 6$, а когда $RH \approx 0,8$, $\delta \leq 0,1$ [14]. Содержание сульфатов остается близким к постоянному ≈ 2 мкг/м³, указывая на исчерпание источника нитратов и отсутствие какой-либо связи между процессами наработки сульфатов и нитратов в атмосфере над Антверпеном. Причиной спада δ при возрастании RH выступает растворение паров HNO_3 , возникающих при фотоокислении NO_x [10]. С их растворением связан и наблюдаемый на врезке рис. 3 рост МКМЧЧ над Антверпеном с увеличением $[H_2O_{(аэp)}]$. Напротив, в период дымки над Пекином δ остается почти постоянным ($\approx 1,7$) в широком диапазоне RH (от $\approx 0,3$ до $\approx 0,85$) [14]. При этом массовое содержание как сульфатов, так и нитратов по мере роста RH нарастает *симбатно*, что с очевидностью свидетельствует о связи между процессами их нефотохимического образования в загрязненной дымкой атмосфере.

Влияние химических процессов на гигроскопичность частиц дымки

На рис. 4. показано влияние RH на объемное содержание влаги L (л · влаги)/м³ (воздуха) в аэрозольных частицах над Антверпеном [15] и Пекином [3]. Пунктиром показаны рассчитанные нами кривые по приводившемуся выше выражению $[H_2O_{(аэp)}] = f(RH)$ с использованием данных о $\Sigma[x_{i(аэp)}^0]$ в приближении, что радиус сухих частиц превышает критическое значение, обеспечивающее рост их размеров при возрастании относительной влажности [18, 19] (см. рис. 3).

Видно, что наряду с пробами, демонстрирующими близкие к рассчитанным величинам $[H_2O_{(аэp)}]$ с учетом $\Sigma[x_{i(аэp)}^0]$, над Пекином регистрируются также пробы частиц с гораздо большим содержанием влаги. Систематически нарастающее их количество, прослеживаемое при $RH \geq 0,5$, указывает на наличие в воздухе над Пекином источника частиц с содержанием солей аммония большим, чем $\Sigma[x_{i(аэp)}^0]$. С учетом временного разрешения данных мониторинга над Пекином ($\tau = 1$ ч) причиной более высоких $\Sigma[x_{i(аэp)}]$ в таких эпизодах может быть либо региональный перенос частиц [9], либо локальное

быстрое накопление солей аммония в химических реакциях ($\sim$ десятки $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$) [11].

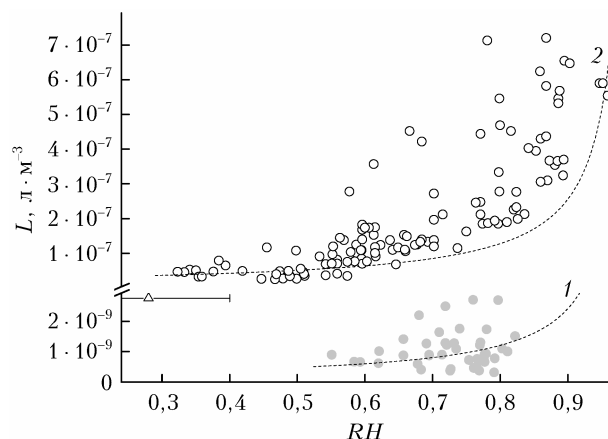


Рис. 4. Влияние относительной влажности воздуха на объемное содержание влаги в частицах аэрозоля: светлые точки — Пекин, период дымки, декабрь 2016 г. (данные термодинамических расчетов по [16]); серые точки — Антверпен, январь 2003 г. [15]; светлый треугольник — рассчитанное нами объемное содержание влаги в частицах при отсутствии дымки над Пекином; пунктирные кривые 1 и 2 — рассчитанное по [19] содержание влаги в частицах аэрозоля над Антверпеном и Пекином с учетом $\Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0]$

Региональный перенос, как ожидается, должен был бы проявлять себя не только при $RH > 0,5$, но также и при меньших RH , что, однако, не подтверждается данными мониторинга (см. рис. 4). Из этого рисунка следует, что эпизоды со значениями $[\text{H}_2\text{O}_{(\text{аэп})}]$, превышающим содержание воды, рассчитанное с учетом $\Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0]$, практически отсутствуют. Об этом свидетельствуют и данные расчетов доли влаги в частицах дымки над Пекином при относительной влажности воздуха, приближающейся к 0,3. По нашим расчетам доля влаги в частицах над Пекином в таких условиях (при низкой относительной влажности) близка к доле влаги в частицах над Антверпеном. По этой причине наблюдаемое увеличение объемного содержания влаги в частицах над Пекином при $RH > 0,5$ на рис. 4, как и растущее число проб частиц дымки с повышенными L , следует связывать с локальными химическими превращениями SO_2 и NO_x . Однако их трансформация влечет за собой наработку сульфатов и нитратов в частицах дымки в дополнение к $\Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0]$ и рост их гигроскопичности. О нарастании гигроскопичности аэрозоля, вызванном накоплением в частицах сульфатов аммония ($\sim 10 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$) и диагностируемом по росту их размеров, сообщалось по данным опытов в смоговой камере [11]. При отсутствии $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ или при замене в воздухе кислорода на азот размеры частиц при прохождении через камеру оставались неизменными.

На влияние превращений SO_2 и NO_x на гигроскопичность частиц в период дымки над Пекином указывает и уже упоминавшийся согласованный характер изменения массы нитратных и сульфатных ионов в частицах ($\delta \approx \text{const}$) при вариациях

RH от $\approx 0,3$ до $\approx 0,85$ [14]. Массовое содержание сульфатов и нитратов, а вместе с этим и влаги в частицах в эпизодах с повышенными значениями $[\text{H}_2\text{O}_{(\text{аэп})}]$ оказывается тем выше, чем ниже $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$ (рис. 5).

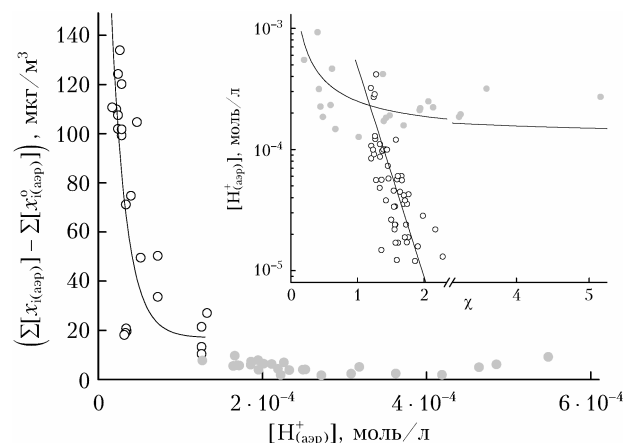


Рис. 5. Зависимость $(\Sigma[x_{i(\text{аэп})}] - \Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0])$ от кислотности влаги в аэрозольных частицах над Антверпеном (серые кружки) и Пекином в период дымки в выборке данных с $L \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ л/м}^3$ (светлые кружки). На врезке показаны зависимости кислотности влаги в частицах от глубины нейтрализации аммиаком азотной и серной кислот в частицах: Антверпен (серые кружки) в выборке $L \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ л/м}^3$; Пекин (светлые кружки) в выборках с содержанием влаги в частицах $L \geq 5 \cdot 10^{-8} \text{ л/м}^3$

Для исключения влияния «разбавления», вызванного ростом RH , приведенные на рис. 5 данные отвечают выборке с постоянным $L (\approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ л/м}^3)$. Несмотря на разброс значений, отчетливо видно, что рост $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$ приводит к резкому спаду $(\Sigma[x_{i(\text{аэп})}] - \Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0])$. Это указывает на снижение конверсии SO_2 и NO_x , вызванное падением скорости нефотохимических процессов образования сульфатов и нитратов в частицах дымки по мере роста $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$. В подтверждение этого в [13] нами сообщалось о выявленном спаде $\beta = [\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}]/[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$ с ростом $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$.

Для скорости образования сульфатов в расчете на газовую фазу ($\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$) по данным рис. 3 и 5 будем иметь $W_{\text{газ}}(\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}) \approx (\Sigma[x_{i(\text{аэп})}] - \Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0]) \times \epsilon / [(1 + \delta M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} / M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}) \tau]$. Из этих данных следует, что при $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ $(\Sigma[x_{i(\text{аэп})}] - \Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0]) \approx 105 \text{ мкг/м}^3$, где M_i — молекулярные массы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{аэп})}$ и $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{аэп})}$, г/моль; ϵ — весовая доля сульфатных анионов в сульфате аммония. Принимая во внимание $\delta \approx 1,7$ [14] и вычисленную величину $(\Sigma[x_{i(\text{аэп})}] - \Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0])$, найдем $W_{\text{газ}}(\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}) \approx 46 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$, что близко к оцененному нами в [17], а также в [3–6] на основе контроля изменчивости МКМЧЧ в натурных условиях. Повторяя оценку при $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+] \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и $(\Sigma[x_{i(\text{аэп})}] - \Sigma[x_{i(\text{аэп})}^0]) \approx 20 \text{ мкг/м}^3$, будем иметь $W_{\text{газ}}(\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}) \approx 1,7 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$, откуда следует, что $W_{\text{газ}}(\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}) \sim 1/[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]^2$. В условиях постоянства $L \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ л/м}^3$ такой ход этой зависимости

говорит единственно о накоплении сульфатов в ВР-режиме каталитической реакции [13].

В [5] в качестве основного источника $\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп})$ в частицах дымки указывалась реакция «фотохимического» пероксида водорода [10] с растворенным SO_2 ($\text{pH} = 4,5 \div 5,3$; $T = 270 \text{ K}$, $L \approx 1,5 \cdot 10^{-7}$; $[\text{H}_2\text{O}_{2(\text{газ})}] = 0,25$ и $[\text{SO}_{2(\text{газ})}] = 35 \text{ ppb}$). Об этом говорит приводимое в [5] сопоставление скорости этой реакции с динамикой окисления SO_2 с участием ионов Mn/Fe . При подсчете $W_{\text{газ}}(\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп}))_{\text{Mn}/\text{Fe}}$ использовалось непригодное для концентрационных условий в дымке выражение для скорости этой реакции в облачных каплях [12]. По этим данным $W_{\text{газ}}(\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп}))_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 1 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$, что более чем на порядок ниже приводимой выше оценки.

О кажущемся неучастии ионов Mn в генерации $\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп})$, по данным контроля $\Delta^{17}\text{O}$ в сульфатах частиц дымки, ошибочно сообщалось и в [20]. При этом авторы неправомерно ссылались на подавление каталитического процесса нарастающим по его ходу негативным влиянием ионной силы раствора μ [21], величина которой равна полусумме произведений концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. Этот вывод в [20] не согласуется с данными прямых опытов в смоговой камере, в которых выраженный эффект ионов Mn наблюдался и при $\mu \approx 15 \text{ моль/л}$ [11].

О похожем влиянии ионов Mn при каталитическом окислении $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ в крепких растворах H_2SO_4 при $\mu \leq 20 \text{ моль/л}$ сообщалось и в [22]. Действие ионов Mn в частицах атмосферной дымки косвенно подтверждает и совпадение по времени пиковых концентраций сульфатов ($\approx 30 \text{ мкг/м}^3$) и ионов Mn ($\approx 70 \text{ нг/м}^3$) [11]. О каталитическом происхождении сульфатов в аэрозоле свидетельствуют и данные математического моделирования [23], выполненного применительно к высоким широтам в зимнее время, в условиях низкой инсоляции, т.е. как в плотной дымке. Об этом свидетельствуют и данные прямого контроля в аэрозоле изотопного состава кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) в сульфатах, несмотря на высокие μ [24].

Механизм нефотохимического образования сульфатов и нитратов в частицах дымки

В табл. 1 приводится сводка ключевых стадий ранее предложенного нами механизма каталитического образования сульфатов в частицах дымки с участием ионов Mn/Fe в ВР-режиме. Его отличием от обычно рассматриваемых схем (см., например, [25] и др.) служит разветвление цепи в реакции (6) [13]. Взамен расходуемого в (6) промежуточного HSO_5^- возникают два новых переносчика цепи Mn(III) и SO_4^- . Результатом является быстрый рост $[\text{Mn(III)}]$ и $[\text{SO}_4^-]$, а вместе с этим и рост скорости жидкофазной реакции в увлажненных частицах $w_{(\text{аэп})}(\text{SO}_4^{2-})$. Переход каталитической реакции в ВР-режим критически зависит от соотношения $\alpha = [\text{Mn}^{2+}]/[\text{S(IV)}]$ и pH влаги в частицах [13], где $[\text{S(IV)}] \approx [\text{SO}_{2(\text{аэп})}] + [\text{HSO}_3^-(\text{аэп})]$. При этом рост pH приводит к снижению α , что отражает замедление паразитной реакции расходования HSO_5^- (8).

Сказанное о критическом влиянии pH на реакции $\text{SO}_{2(\text{газ})} \xrightarrow{\text{Mn/Fe, O}_2} \text{SO}_4^{2-}(\text{аэп})$ и в натуральных условиях находит подтверждение в данных врезки на рис. 5. Здесь приводятся зависимости $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$ от параметра $\chi = [\text{NH}_4^+(\text{аэп})]/([\text{NO}_3^-(\text{аэп})] + [\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп})])$, который характеризует нейтрализацию образующихся в частицах дымки азотной и серной кислот. Видно, что $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$ в частицах над Антверпеном при $L \approx 1,3 \cdot 10^{-9}$, несмотря на рост χ , не опускается ниже $\approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Это говорит о подавлении ВР-режима каталитической реакции, вследствие быстрой реакции (8). Результат — низкая скорость генерации аммонийных солей и, как следствие, низкая гигроскопичность частиц. С иным влиянием χ на $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$ встречаемся, рассматривая данные для Пекина. При $L \geq 5 \cdot 10^{-8}$ по мере роста χ прослеживается систематическое снижение $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$, способствующее расходованию HSO_5^- в реакции (6) [14]. При этом увеличение $[\text{H}_{(\text{аэп})}^+]$, вызванное ускорением

Таблица 1

Упрощенный вырожденно-разветвленный механизм катализа ионами марганца окисления растворенного диоксида серы

Реакция	Константа скорости, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$	Источник
(1) $\text{Fe(OH)SO}_3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,2*	[13]
(2) $\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	$2,5 \cdot 10^9$	[10]
(3) $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Mn(III)} + \text{HSO}_5^-$	10^8	[10]
(4) $\text{Mn(III)} + \text{SO}_{2(\text{аэп})}^{***} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$\approx 3 \cdot 10^5$	[13]
(5) $\text{Mn(III)} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\approx 10^6$	[13]
(6) $\text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^-$	≈ 15	[13]
(7) $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^{2-}$	$2 \cdot 10^7$	[10]
(8) $\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	10^{7**}	[10]
(9) $\text{Mn(III)} + \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn(IV)}$	$\approx 10^5$	[13]

* Константа скорости реакции первого порядка, с^{-1} .

** Константа скорости реакции третьего порядка, $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

*** H_2SO_3 .

Таблица 2

Нефотохимический механизм образования нитратов в аэрозольной дымке

Реакция	Константа скорости, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹ ; T = 298 К	Источник
(10) $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{аэп})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_{3(\text{аэп})}^- + 2\text{H}^+_{(\text{аэп})}$	$5 \cdot 10^9$	[10]
(11) $\text{NO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{3(\text{газ})} \rightarrow \text{NO}_{3(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$	$\approx 1,9 \cdot 10^4$	[29]
(12) $\text{SO}_{4(\text{аэп})}^- + \text{NO}_{3(\text{аэп})}^- \rightarrow \text{NO}_{3(\text{аэп})} + \text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$	$5 \cdot 10^4$	[10]
(13) $\text{NO}_{2(\text{газ})} + \text{NO}_{3(\text{газ})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$	$8,4 \cdot 10^8 \cdot (T/300)^{0,7}$	[29]

наработки сульфатов по ходу ВР-реакции (см. рис. 5), компенсируется ростом влагосодержания в частицах и вызванным этим ускорением захвата аммиака из воздуха.

Механизм образования нитратов в частицах дымки

Обсудим природу влияния $\text{SO}_{2(\text{газ})} \rightarrow \text{Mn/Fe, O}_2 \rightarrow \text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$ на образование нитратов в частицах дымки. Проявляющееся в постоянстве δ при возрастании RH , это влияние указывает на ускорение образования $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ при переходе каталитической реакции в ВР-режим. В условиях низкой инсоляции в период дымки образование нитратов связывается в литературе с участием «ночных», т.е. нестойких на свету, газовых частиц $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$, захват которых аэрозолем приводит к образованию $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ (см. реакцию (10) в табл. 2 [26–28]).

Динамику образования $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ и $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ ограничивает реакция (11) [29]. Даже в загрязненной атмосфере Пекина скорость образования $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ (предшественника N_2O_5) составит не более $\approx 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, а скорость наработки $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ не превысит при этом $6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ [14], что многократно уступает наблюдаемой изменчивости $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$ в период дымки. По данным рис. 5 при $[\text{H}^+_{(\text{аэп})}] \approx \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ в соответствии с вышеизложенным находим $W_{\text{газ}}(\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-) \approx 50 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$. И это несмотря на низкие концентрации озона в дымке ($\leq 1 \text{ ppb}$ [2, 4]), принимающего, согласно [26–28], участие в генерации $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ по реакции (11).

Причина неожиданно высоких $W_{\text{газ}}(\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-)$ видится в сопряжении процессов образования $\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$ и $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ в результате реакции (12) [14]. Возникающие при этом радикалы $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ из-за низкой растворимости ($H_{\text{NO}_3} = 0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [13]) выходят в газовую фазу $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{3(\text{газ})}$ и реагируют с молекулами $\text{NO}_{2(\text{газ})}$, см. реакцию (13). Образующиеся молекулы $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ захватываются частицами аэрозоля $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{5(\text{аэп})}$, подвергаясь гидролизу с образованием двух нитратных анионов (10) (см. табл. 2). При этом ввиду быстроты реакции (12), обусловленной разветвлением цепей (6) (см. табл. 2), резко подрастают $[\text{NO}_{3(\text{газ})}]$ и $[\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}]$, а также $W_{\text{газ}}(\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-)$ [14].

Заключение

В работе с использованием данных мониторинга, а также с привлечением методов термодинамики и химической кинетики обоснованы причины аномально высокой гигроскопичности мелкодисперсного аэрозоля в период дымки над Пекином. Показано, что причиной роста гигроскопичности частиц дымки служит сопряжение быстрых нефотохимических процессов накопления сульфатов в вырожденно-разветвленном режиме каталитического процесса окисления растворенного диоксида серы с участием ионов Mn/Fe и наработки нитратов. По данным мониторинга проведены оценки динамики этих быстрых процессов в атмосфере и их чувствительности к колебаниям кислотности влаги в частицах, вызванным изменчивостью влажности воздуха и скоростей образования сульфатов и нитратов. Их быстрое накопление в сочетании с ростом поглощения из воздуха влаги и аммиака служит причиной аномально высоких массовых концентраций частиц аэрозольной дымки и их изменчивости в атмосфере.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке госзаданий ИНЭП ХФ им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова (тема 1.1_2).

Список литературы

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* Strong present-day cooling implies a hot future // *Nature*. 2005. V. 435, N 7046. P. 1187–1190. DOI: 10.1038/nature03671.
2. *Wang Y., Zhang Q., Jiang J., Zhou W., Wang B., He K., Duan F., Zhang Q., Philip S., Xie Y.* Enhanced sulfate formation during China's severe winter haze episode in January 2013 missing from current models // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2014. V. 119, N 17. P. 10425–10440. DOI: 10.1002/2013JD021426.
3. *Liu M., Song Y., Zhou T., Xu Zh., Yan C., Zheng M., Wu Zh., Hu M., Wu Y., Zhu T.* Fine particle pH during severe haze episodes in northern China // *Geophys. Res. Lett.* 2017. V. 44, N 10. P. 5213–5221. DOI: 10.1002/2017GL073210.
4. *Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D.* Fast oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide in deliquesced aerosol particles // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2020. V. 117, N 3. P. 1354–1359. DOI: 10.1073/pnas.1916401117.
5. *Liu P., Ye C., Xue Ch., Zhang Ch., Mu Yu., Sun X.* Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sul-

- fate during the winter haze pollution periods in Beijing: Gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20, N 7. P. 4153–4165. DOI: 10.5194/acp-20-4153-2020.
6. Wang Y., Zhang F., Li Z., Tan H., Xu H., Ren J., Zhao J., Du W., Sun Y. Enhanced hydrophobicity and volatility of submicron aerosols under severe emission control conditions in Beijing // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17, N 8. P. 5239–5251. DOI: 10.5194/acp-17-5239-2017.
 7. 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 атмосф. и океана*. 2022. Т. 35, № 6. С. 436–446. DOI: 10.15372/AOO20220602; Vinogradova A.A., Gubanova D.P., Iordanskii M.A., Skorokhod A.I. The influence of meteorological conditions and long-range air mass transport on the winter near-surface aerosol composition in Moscow // *Atmos. Ocean. Opt.* 2022. V. 35, N 6. P. 758–768.
 8. Яушева Е.П., Гладких В.А., Камардин А.П., Шмаргунов В.П. Экстремальные аэрозольные загрязнения атмосферы в зимний период в Академгородке г. Томска // *Оптика атмосф. и океана*. 2023. Т. 36, № 9. С. 711–717. DOI: 10.15372/AOO20230902; Yausheva E.P., Gladkikh V.A., Kamardin A.P., Shmargunov V.P. Extreme events of aerosol pollution of the atmosphere in winter in Tomsk Akademgorodok // *Atmos. Ocean. Opt.* 2023. V. 36, N S1. P. S65–S73.
 9. Zheng G.J., Duan F.K., Su H., Ma Y.L., Cheng Y., Zheng B., Huang T., Kimoto T., Chang D., Pöschl U., Cheng Y.F., He K.B. Exploring the severe winter haze in Beijing: The impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15, N 6. P. 2969–2983. DOI: 10.5194/acp-15-2969-2015.
 10. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R.J. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 36, N 3. P. 231–284. DOI: 10.1023/A:1006318622743.
 11. Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E., Song Y., Zhou L., Cao J., Hu J., Tang G., Chen Zh., Li Z., Hu Z., Peng C., Lian C., Chen Y., Pan Y., Zhang Y., Sun Y., Li W., Zhu T., Tian H., Ge M. Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2016. V. 113, N 48. P. 13630–13635. DOI: 10.1002/2013JD021426.
 12. Ibusuki T., Takeuchi K. Sulfur-dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) in aqueous-solutions at environmental reaction condition // *Atmos. Environ.* 1987. V. 21, N 7. P. 1555–1560. DOI: 10.1016/0004-6981(87)90317-9.
 13. Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Арутунян В.О., Прончев Г.Б. О новом источнике сульфатов в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана*. 2023. Т. 36, № 12. С. 975–981. DOI: 10.15372/AOO20231203; Yermakov A.N., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Pronchev G.B. A new source of sulfates in the atmosphere // *Atmos. Ocean. Opt.* 2024. V. 37, N 2. P. 166–173. DOI: 10.1134/S1024856024700362.
 14. Pronchev G.B., Yermakov A.N. On the mechanism of nitrate formation in atmospheric haze particles // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2024. V. 18, N 5. P. 1422–1429. DOI: 10.1134/S1990793124701148.
 15. Grieken R.V. Optimization and environmental application of TW-EPMA for single particle analysis. Antwerpen: Antwerpen University, 2005. 44 p.
 16. Fountoukis C., Nenes A. ISORROPIA II: A computationally efficient thermodynamic equilibrium model for $K^+Ca^{2+}Mg^{2+}NH_4^+Na^+SO_4^{2-}NO_3^-Cl^-H_2O$ aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7, N 17. P. 4639–4659. DOI: 10.5194/acp-7-4639-2007.
 17. Yermakov A.N., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O. Acidity of aerosol particles in the rural atmosphere // *Russ. Meteorol. Hydrol.* 2021. V. 46, N 11. P. 762–767. DOI: 10.3103/S1068373921110054.
 18. Swietlicki E., Hansson H.C., Hameri K.H.-C., Svenningsson B., Massling A., McFiggans G., McMurry P.H., Petaj T., Tunved P., Gysel M., Topping D., Weingartner E., Baltensperger U., Rissler J., Wiedensohler A., Kulmala M. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments – a review // *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.* 2008. V. 60, N 3. P. 432–469. DOI: 10.1111/j.1600-0889.2008.00350.x.
 19. Petters M.D., Kreidenweis S.M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7, N 8. P. 1961–1971. DOI: 10.5194/acp-7-1961-2007.
 20. He P., Alexander B., Geng L., Chi X., Shidong C., Fan H., Zhan H., Kang H., Zheng G., Cheng Y., Su H., Liu C., Xie Zh. Isotopic constraints on heterogeneous sulfate production in Beijing haze // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18, N 8. P. 5515–5528. DOI: 10.5194/acp-18-5515-2018.
 21. Martin L.R., Hill M.W. The effect of ionic strength on the manganese catalyzed oxidation of sulfur(IV) // *Atmos. Environ.* 1987. V. 21, N 10. P. 2267–2270. DOI: 10.1016/0004-6981(87)90361-1.
 22. Баранова Р.Б., Бугаенко Л.Т., Иванова И.Н., Костенко Н.Н., Стародубцев Г.А. Механизм и основные закономерности радиационно-каталитического окисления двуокиси серы в серноокислом растворе // *Хим. выс. энерг.* 1982. Т. 16, № 3. С. 234–239.
 23. Alexander B., Park R.J., Jacob D.J., Gong S. Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2009. V. 114, N D2. DOI: 10.1029/2008JD010486.
 24. Mc-Cabe J.R., Savarino J., Alexander B., Gong S., Thiemens M.H. Isotopic constraints on non-photochemical sulfate production in the Arctic winter // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33, N 5. P. L05810. DOI: 10.1029/2005GL025164.
 25. Brandt Ch., van Eldik R. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms // *Chem. Rev.* 1995. V. 95, N 1. P. 119–190. DOI: 10.1021/cr00033a006.
 26. Wang H., Lu K., Chen X., Zhu Q., Chen Q., Guo S., Jiang M., Li X., Shang D., Tan Zh., Wu Y., Wu Z., Zou Q., Zheng Y., Zeng L., Zhu T., Hu M., Zhang Y. High N_2O_5 concentrations observed in urban Beijing: Implications of a large nitrate formation // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2017. V. 4(10). P. 416–420. DOI: 10.1021/acs.estlett.7b00341.

27. Wang H. The chemistry of nitrate radical (NO_3) and denitrogen pentoxide (N_2O_5) in Beijing. Singapore: Springer, 2021. 116 p.
28. Sun Y., Jiang Q., Wang Z., Fu P., Li J., Yang T., Yin Y. Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013 // J. Geophys. Res. 2014. V. 119, N 7. P. 4380–4398. DOI: 10.1002/2014JD021641.
29. Sander S.P., Finlayson-Pitts B.J., Friedl R.R., Golden D.M., Huie R., Keller-Rudel H., Kolb S.E., Kurylo M.J., Molina M.J., Moortgat G.K., Orkin V.L., Ravishankara A.R., Wine P.H. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation No. 15. JPL Publication 06-2. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, 2006.

G.B. Pronchev, A.N. Yermakov. The nature of hygroscopicity of aerosol haze particles over Beijing.

Atmospheric aerosols have a significant impact on air quality, climate, and human health. The comparison of gaseous impurity and ionic composition monitoring data in the surface atmosphere over Antwerp and Beijing showed that the hygroscopicity level of dense haze particles over Beijing in winter is determined by the depth of heterogeneous reactions of sulfate and nitrate formation. The paper discusses the dynamics and mechanisms of these non-photochemical processes, as well as the features of their coupling in a haze-polluted atmosphere. Their rapid occurrence in particles in combination with the absorption of water vapor from the air causes abnormally high mass concentrations of aerosol and their variability during the haze period over Beijing. The results are necessary for forecasting the occurrence of dense hazes, as well as for constructing models of transfer of gas and aerosol microimpurities in the atmosphere.