

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.511.32 + 551.516.6

О влиянии влажности воздуха на формирование частиц органического аэрозоля в атмосфере

А.Н. Ермаков¹, А.Е. Алоян², В.О. Арутюнян^{2*}

¹Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Гальперна
119334, г. Москва, пр. Ленинский, 38

²Институт вычислительной математики РАН им. Г.И. Марчука
119333, г. Москва, ул. Губкина, 8

Поступила в редакцию 4.12.2018 г.

С помощью методов термодинамики рассматривается влияние гидрофобных и гидрофильных групп в органических соединениях на их распределение в атмосфере между газовой и аэрозольной фазами (модель UNIFAC). Результаты расчетов показали, что формированию частиц органического аэрозоля с участием таких полифункциональных соединений благоприятствует их совместная конденсация с парами воды. Данный процесс, ведущий к переходу в аэрозольную фазу молекул H_2O , сопровождается ростом массовой концентрации частиц органического аэрозоля, что следует принимать во внимание при сопоставлении с данными натурных наблюдений.

Ключевые слова: атмосфера, конденсация, коэффициент активности, органический аэрозоль, термодинамика; atmosphere, condensation, activity coefficient, organic aerosol, thermodynamics.

Введение

Современное состояние земного климата характеризуется начавшимся в индустриальную эпоху глобальным потеплением, заметно ускорившимся в последние десятилетия. При этом если влияние на тепловой баланс атмосферы парниковых газов изучено достаточно хорошо, то вклад в этот баланс аэрозоля, в особенности частиц органического происхождения (органический аэрозоль, ОА), характеризуется значительной неопределенностью [1]. Причинами этого являются разнообразие состава частиц такого аэрозоля, изменчивость его массовой концентрации, размеров и др., обусловленные, в том числе и влиянием метеоусловий [2, 3].

Цель данной работы – исследование влияния метеоусловий (относительной влажности воздуха и температуры) на переход летучих органических соединений (ОС) в аэрозольную фазу при их совместной конденсации с парами воды в атмосфере.

Предварительные сведения

Помимо эмитируемых в атмосферу первичных ОС (изопрен, α - и β -пинены и др.), значительная часть ОА формируется также в результате химических и фотохимических реакций с участием ОС (так называемый вторичный органический аэрозоль) [2, 3].

Динамика таких превращений ОС, т.е. содержание в атмосфере малолетучих ОС, предшественников ОА, зависит от окислительных свойств атмосферного воздуха. Их потенциал, в свою очередь, определяется уровнем инсоляции, концентраций микрокомпонентов-окислителей, метеорологическими условиями и др.

Ранее в [4] нами сообщалось о создании 3D региональной математической модели переноса газовых и аэрозольных примесей вблизи очагов лесных и торфяных пожаров, включая перенос ОС. Формирование частиц ОА при отсутствии пересыщения, т.е. при отсутствии нуклеации паров их предшественников, рассматривалось в этой модели как результат конденсации первичных и возникающих в атмосфере ОС на поверхности инертных аэрозольных частиц (сульфатных и генерируемых очагом горения первичных частиц) при достижении давления насыщения P_i^0 , атм. Но переход в аэрозольную фазу нелетучих соединений может происходить и при меньших P_i^* , если в дополнение к этому рассматривать их переход в массу ОС, уже осевших или адсорбированных на поверхности сульфатных [4] или карбонатных частиц [5]. В таких условиях парциальное давление поглощенного ими более летучего компонента над аэрозольной частицей оказывается равным $P_i^* = P_i^0 \cdot N_i$, где N_i – мольная доля низкокипящего компонента в органической фазе (безразмерная величина). Это и обеспечивает возможность конденсации летучих компонентов, а также их присутствия в составе ОА, так как при малых N_i их давление над аэрозольной частицей может оказаться ниже их парциального давления: $P_i^* < P_i^0$ ($\ll P_i^0$). Такое увлечение

* Александр Николаевич Ермаков (polclouds@yandex.ru); Арташ Еремович Алоян (ezmakr2010@yandex.ru); Вардан Оганесович Арутюнян (vardan@m.inm.gas.ru).

легколетучих ОС в аэрозольную фазу ОА рассматривалось нами в [4].

Похожим образом возможно формирование ОА и при совместной с парами воды конденсации гигроскопичных ОС в атмосфере на поверхности сульфатных или карбонатных частиц ($P_i^* = P_i^0 \cdot \gamma_i \cdot N_i$) и $P_i^* \ll P_i (\ll P_i^0)$. Здесь и ниже γ_i – коэффициент активности компонента (безразмерный) в расчете на его молярную фракцию, характеризующий степень отклонения реального от идеального водного раствора. Наряду с гидрофильными группами в таких соединениях могут быть и гидрофобные группы, ослабляющие взаимодействие не только между ними, но и между растворенным органическим веществом и молекулами воды.

Термодинамическая модель

Для оценок влияния относительной влажности (RH) и температуры (T) воздуха на совместную конденсацию ОС и водяного пара в атмосфере в работе использовалась модель UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) [6]. Данная полуэмпирическая модель, базирующаяся на предложенной Ленгмюром концепции (group-contribution concept), предназначена для расчетов термодинамических свойств смесей ОС и воды, а также сложных смесей ОС. Базовым в модели является уравнение для расчета коэффициентов активности индивидуальных компонентов таких смесей. С их помощью удастся количественно предсказывать термодинамические свойства и поведение рассматриваемых многокомпонентных систем, не прибегая при этом к натурным экспериментам. Коэффициенты активности для каждого компонента γ_i разбиваются при этом на две составляющие [6]:

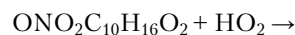
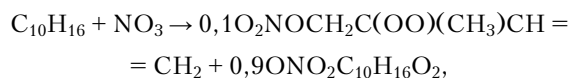
$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R.$$

Первая из них – комбинаторная часть (combinatorial, γ_i^C), отражающая энергетический вклад изменчивости размеров и формы молекул органических компонентов смесей при вариациях в их составе числа и типа функциональных групп. Вторая – это остаточная часть (residual, γ_i^R), отвечающая за энергетику бинарных взаимодействий различных групп ($a(i, j)$ и $a(j, i)$) в рассматриваемой системе [6].

Процедура вычислений фазового равновесия, индивидуальных коэффициентов активности γ_i и парциальных давлений в рамках модели UNIFAC (Standard) интегрирована в настоящее время в модель Atmospheric Inorganic Model (AIM) [7]. Первоначально модель AIM предназначалась для расчетов фазового равновесия водных растворов и аэрозольных систем, включающих смеси воды и ионов H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и Br^- в интервале температур 180–330 К. В настоящее время в число рассматриваемых компонентов в модель AIM добавлены также вещества органического происхождения и отвечающие им энергетические инкременты различных гидрофобных и гидрофильных фрагментов молекул.

Усовершенствованная таким образом модель AIM позволяет рассчитывать распределение компонентов между жидкой, твердой и паровой фазами, включая воду, для различных температур и относительной влажности воздуха. При этом водная фаза может содержать как неорганические электролиты, так и растворенные органические соединения (кислоты, спирты и др.), а гидрофобная – только органические соединения, например алканы и другие неполярные соединения. Помимо воды, в качестве стандартного состояния для перечисленных выше веществ в водной фазе рассматривается их состояние при бесконечном разведении в воде.

В данной работе мы рассматриваем переход в атмосфере в конденсированную фазу молекул $HOCH_2C(OOH)(CH_3)CH(ONO_2)CH_2OH$ (ISNP) – одного из малолетучих продуктов фотохимического преобразования в атмосфере изопрена и α -пинена ($C_{10}H_{16}$), характеризующихся значительной эмиссией в атмосферу [8]. На долю монопиненов (α -пинена, β -пинена, сабинена и лимонотерпенов) за вычетом изопрена приходится до 40–80% общей эмиссии терпенов в атмосферу растительностью [1]. Формирование ISNP в атмосфере происходит в цепочке химических превращений. Ниже показан процесс формирования ISNP при трансформации α -пинена с участием атмосферных нитратных и гидропероксидных радикалов:



Участие в таких превращениях легко диссоциирующих на свету «ночных» нитратных радикалов NO_3 возможно и в дневное время. На это указали результаты наших 3D-расчетов формирования частиц органического аэрозоля вблизи очагов лесных и торфяных пожаров, свидетельствующие о значительных концентрациях NO_3 в дневное время [4]. Их формирование связано с повышенными концентрациями озона и оксидов азота в таких условиях. Рассматриваемый компонент (ISNP) – предшественник ОА – характеризуется не слишком длинной углеродной цепью и наличием нескольких гидрофильных групп ($-OH$, $-OOH$, $-NO_2$), что способствует его переходу в водный раствор и позволяет рассматривать его в качестве модельного вторичного ОС в атмосфере при оценках влияния метеоусловий.

При выполнении термодинамических расчетов (online в пакете AIM) в соответствии с [9] нами было принято, что вопреки возможному пересыщению по отдельным компонентам в отношении их перехода в твердое состояние аэрозольная фаза рассматривается как переохлажденная жидкость. Предварительно были вычислены температурные зависимости давления насыщения чистого ISNP (P_{ISNP}^0) и коэффициента его распределения между газовой и аэрозольной фазами в сухой атмосфере (K_{ISNP} , m^3/mkg [10]). Здесь $P_{ISNP}^0 = 10^{A+B/T+C/T^2+F \cdot (T-298,15)}$ – равновес-

ное давление насыщения над чистым компонентом ISNP, атм, где $A = -6,6465$; $B = -492,088$; $C = -1,434 \cdot 10^5$ и $F = 0,0766$. Величина K_{ISNP} вычислялась с использованием выражения $K_{\text{ISNP}} = R \cdot T \times 10^{-6} / M_{\text{ISNP}} \cdot P_{\text{ISNP}}^0$ [11], где $R = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К}$ — универсальная газовая постоянная; $10^{-6} \text{ мкг} / \text{г}$ — размерный коэффициент; $M_{\text{ISNP}} \approx 197 \text{ г} / \text{моль}$ — молекулярная масса ISNP. При $T = 298,15 \text{ К}$ $P_{\text{ISNP}}^0 = 1,23 \cdot 10^{-10} \text{ атм}$ и $K_{\text{ISNP}} \approx 1 \text{ м}^3 / \text{мкг}$. Данная величина является, по сути, константой равновесия процесса перехода газообразного ISNP в аэрозольную фазу: $\text{ISNP}_{(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{ISNP}_{(\text{аэр})}$. Отсюда следует, что при $T = 298,15 \text{ К}$ для распределения рассматриваемого компонента поровну между газовой и аэрозольной фазами содержание ISNP в воздухе не должно превышать $\approx K_{\text{ISNP}}^{-1}$ ($\approx 1 \text{ мкг} / \text{м}^3$), а при $T = 288 \text{ К}$ должно быть приблизительно на порядок ниже ($\approx 0,12 \text{ мкг} / \text{м}^3$).

Результаты расчетов и их обсуждение

Расчеты парциальных давлений P_{ISNP} над смесями ISNP–H₂O и их зависимости от соотношения этих компонентов и температуры производились с использованием как модели UNIFAC, так и закона Рауля (идеальные растворы). При этом в расчетах с UNIFAC принималось во внимание наличие гидрофобных (–CH₃, –CH₂, –CH, –C) и гидрофильных (–OH, –OOH, –NO₂) групп в молекулах ISNP (рис. 1). Для расчетов с применением закона Рауля необходимы лишь данные о P_{ISNP}^0 . Сравнение результатов расчетов, представленных на рис. 1,

обнаруживает заметные отклонения P_{ISNP} , найденных с использованием модели UNIFAC и закона Рауля. Эти отклонения отражают проявления сложной суммы взаимодействий гидрофобных и гидрофильных групп в ISNP при переходе его молекул в растворимую форму (сплошные и штриховая линии).

Внимание привлекают и принципиальные различия поведения концентрированных ($N_{\text{H}_2\text{O}} < 0,15$) и разбавленных ($N_{\text{H}_2\text{O}} > 0,95$) по ISNP гомогенных смесей «ISNP–H₂O», где $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — мольная доля воды в смеси. Для композиций с $N_{\text{H}_2\text{O}} < 0,15$ парциальное давление ISNP снижается с уменьшением его мольной доли в смеси линейно с ростом $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ($P_{\text{ISNP}} \sim P_{\text{ISNP}}^0 \cdot (1 - N_{\text{H}_2\text{O}})$). Аналогичным образом снижается P_{ISNP} и при формировании идеальных растворов (закон Рауля, $\gamma_{\text{ISNP}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, см. пунктирную линию на рис. 1). Такой ход зависимости $P_{\text{ISNP}} = f(N_{\text{H}_2\text{O}})$ в расчетах по модели UNIFAC указывает на отсутствие заметного перехода ISNP в фазу водного раствора при рассматриваемых RH , что связано с низким содержанием воды в смеси этих компонентов. Например, при $N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,12$ содержание водной фазы в смеси не превышает $0,013 \text{ мкг} / \text{м}^3$, т.е. составляет менее 1,2% от общей массы смеси. В таких условиях поглощаемая аэрозольной фазой (ISNP_(аэр)) вода равномерно распределяется в объеме ОС, но не оказывает при этом заметного влияния на энергетику взаимодействий гидрофильных и гидрофобных групп. Ее распределение в ОС лишь несколько снижает его мольную долю, что и влечет за собой спад P_{ISNP} .

Иная ситуация наблюдается в разбавленных смесях «ISNP–H₂O» ($N_{\text{H}_2\text{O}} > 0,95$). Из функциональных зависимостей, приведенных на рис. 1,

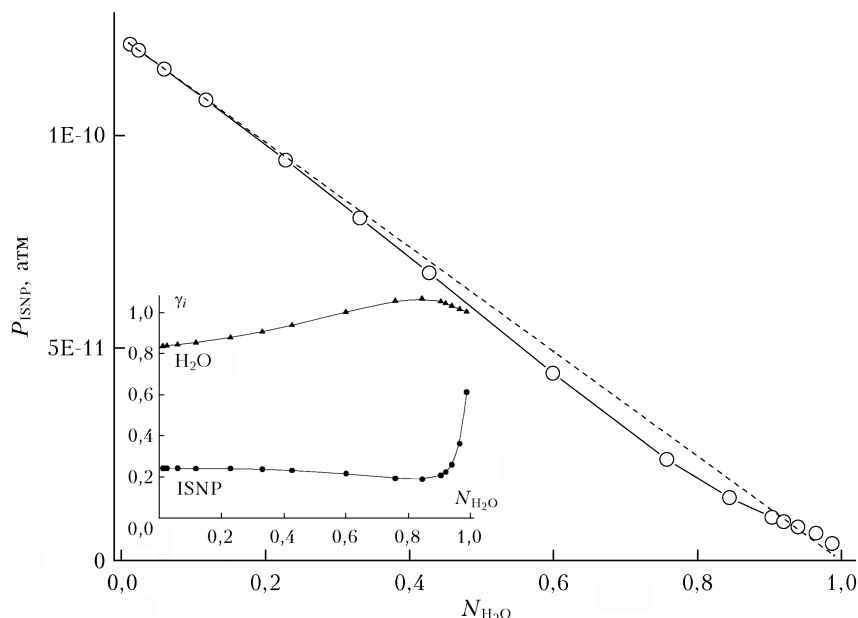


Рис. 1. Зависимость парциальных давлений ISNP от мольной доли водной фазы в бинарных смесях «ISNP–H₂O»; $T = 298,15 \text{ К}$; $P = 1 \text{ атм}$ (светлые кружки). Штриховая линия показывает зависимость P_{ISNP} для идеальных растворов (закон Рауля), сплошная линия — расчет P_{ISNP} с учетом отклонений от идеальности бинарной смеси (модель UNIFAC). На вставке показаны коэффициенты активности воды (черные треугольники) и ISNP (черные кружки) (модель UNIFAC; $T = 298,15 \text{ К}$; $P = 1 \text{ атм}$) в зависимости от мольной доли водной фазы в бинарных смесях «ISNP–H₂O»

следует, что в этом случае обнаруживаются положительные отклонения P_{ISNP} , рассчитанного с применением UNIFAC, от его значений, вычисленных по закону Рауля (штриховая линия, см. рис. 1). Так, при $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,98P_{\text{ISNP}}$, рассчитанные с применением UNIFAC и закона Рауля, составили соответственно $\approx 6,46 \cdot 10^{-12}$ и $\approx 2,5 \cdot 10^{-12}$ атм. На их различие в разбавленных по ISNP бинарных смесях указывают и вычисленные нами коэффициенты активности ISNP при $T = 298$ К (см. вставку на рис. 1). Проматриваемая тенденция к их увеличению при $N_{\text{H}_2\text{O}} > 0,95$, т.е. усиление негативного влияния «выталкивающего» действия гидрофобных групп, и является причиной отмеченных нами отклонений P_{ISNP} от значений, рассчитываемых с применением закона Рауля. Отсюда следует также, что в разбавленных растворах (большие $N_{\text{H}_2\text{O}}$) взаимодействие гидрофильных групп с молекулами воды в меньшей степени компенсирует «выталкивающее» действие гидрофобных групп при растворении ISNP. Но это значит также, что решающее влияние на переход ISNP в водный раствор оказывает межмолекулярное взаимодействие их гидрофильных групп друг с другом, а не с молекулами воды.

Как отмечалось ранее, коэффициенты активности ISNP в смесях с $N_{\text{H}_2\text{O}} > 0,95$ обнаруживают рост с увеличением мольной доли воды в растворе. Так, при $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,98$ величина $\gamma_{\text{N}_{\text{ISNP}}=0,02}^{298} \approx 0,36$, что выше минимального значения коэффициента активности $\gamma_{\text{N}_{\text{ISNP}} \text{ min}} \approx 0,18$ при $N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,85$ (см. вставку на рис. 1). Приведенные данные показывают, что переход молекул ISNP в растворимую форму сопряжен с преодолением определенного энергетического барьера ($\Delta_{298}H \approx 0,4$ ккал/моль; $T = 298,15$). Здесь $\Delta_{298}H \approx \Delta_{298}G$, где $\Delta_{298}G = RT \ln(\gamma_{\text{N}_{\text{ISNP}}=0,02}^{298}) -$

$- RT \ln(\gamma_{\text{N}_{\text{ISNP}}=0,15}^{298})$ — изменение энергии Гиббса при переходе от идеального к реальному раствору «ISNP — H₂O». Нами было принято, что переход молекулы ISNP из состояния чистого компонента в воде в его водный раствор не сопровождается изменением энтропии, т.е. $\Delta_{298}S \approx 0$. Несмотря на кажущуюся малость этого энергетического барьера, он существенно сказывается на растворимости в воде ISNP.

В промежуточной области $0,15 \leq N_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,95$ рассчитанные парциальные давления ISNP над смесями «ISNP — H₂O» с учетом их неидеальности оказываются заметно ниже, чем в случае формирования идеальных растворов, что указывает на их обогащение молекулами ISNP. В таких условиях взаимодействие гидрофильных групп превосходит, очевидно, «выталкивающее» действие гидрофобных групп ISNP. Из данных термодинамических расчетов следует также, что рост температуры ведет к снижению растворимости ISNP в воде: при повышении температуры и заданном значении $N_{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитанное с применением модели UNIFAC парциальное давление ISNP нарастает, т.е. формирование раствора с заданным $N_{\text{H}_2\text{O}}$ требует больших P_{ISNP} . Рассматриваемые «отклонения» уменьшаются по мере дальнейшего увеличения $N_{\text{H}_2\text{O}}$, что связано, как отмечалось, с вырождением взаимодействия гидрофильных групп молекул ISNP при увеличении в смеси содержания воды.

Как могут проявить себя рассматриваемые изменения термодинамических свойств водных растворов ISNP при формировании частиц органического аэрозоля в атмосфере с участием этого органического компонента? На рис. 2 показаны результаты термодинамических расчетов влияния относительной влажности атмосферного воздуха на содержание

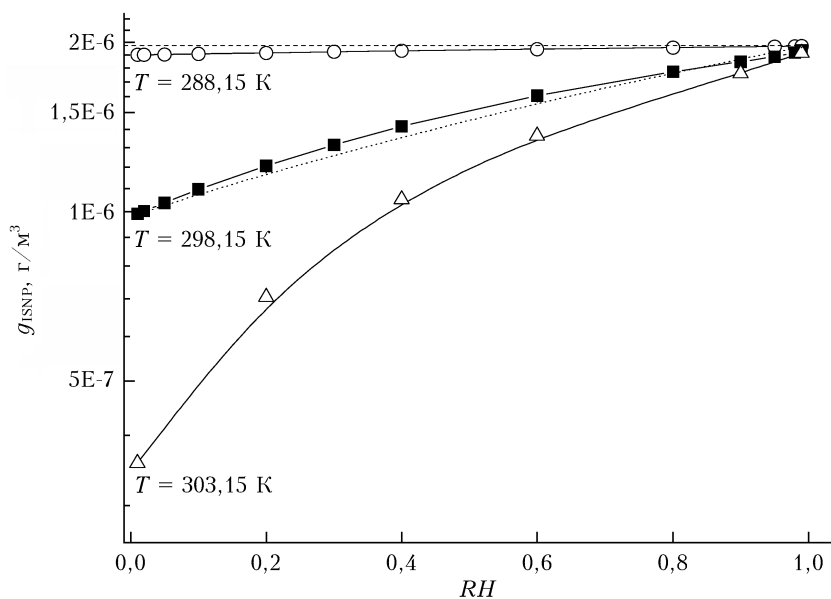


Рис. 2. Рассчитанное распределение ISNP между газовой и аэрозольной фазами в атмосфере в зависимости от относительной влажности воздуха для температур 288,15; 298,15 и 303,15 К (модель UNIFAC; $P = 1$ атм) (сплошные кривые). Штриховая линия показывает общее содержание ISNP в газовой и аэрозольной фазах, точечная — распределение ISNP между газовой и аэрозольной фазами, рассчитанное с применением закона Рауля

ISNP в аэрозольной фазе при $T = 288,15; 298,15$ и $303,15$ К. Эти расчеты производились при фиксированном содержании в атмосфере ISNP ($g_{\text{ISNP}_{\text{газ}}} = 1,9715 \text{ мкг/м}^3$) с применением модели UNIFAC (сплошные кривые на рис. 2) и закона Рауля (точечная линия, относящаяся к $T = 298,15$ К). Наблюдаемые различия g_{ISNP} , рассчитанных с использованием закона Рауля и модели UNIFAC (AIM), обусловлены отмеченными выше отклонениями от идеальности. Они растут с увеличением температуры (см. рис. 2).

Видно, что для всех температур рост RH сопровождается увеличением содержания ISNP в частицах, т.е. перераспределением этого соединения в атмосфере в пользу конденсированного состояния. При этом с ростом температуры смещение этого распределения в аэрозольную фазу требует увеличения влажности воздуха; повышение температуры сопровождается увеличением давления насыщения ISNP. Отмеченное выше перераспределение ISNP между газовой и аэрозольной фазами связано с повышением растворимости ISNP, вызванным не только изменением баланса сил гидрофобных и гидрофильных групп в увлажненных частицах, но и ростом массового содержания воды в частицах. При $RH \rightarrow 1$ совокупное действие этих факторов смещает распределение ISNP в атмосфере в пользу аэрозольной фазы.

Что служит препятствием для полного перехода ISNP в конденсированную фазу за счет растворения уже при малых RH ? Им оказывается ограниченная растворимость ISNP, причиной которой является выявленный нами энергетический барьер при формировании водных растворов ISNP, обусловленный различием энергии межмолекулярных взаимодействий гидрофобных и гидрофильных групп в ISNP и недостаточным содержанием в частицах воды. При $T = 288,15$ К в аэрозольной фазе оказывается около 96% ISNP по массе в сухой атмосфере (сплошная линия с кружочками на рис. 2). Причинами этого являются снижение давления насыщения ISNP и рост K_{ISNP} с уменьшением температуры, что приводит к уменьшению содержания этого компонента в газовой фазе. При этом переход в конденсированную фазу оставшихся $\approx 4\%$ ISNP требует повышения влажности вплоть до единицы (см. рис. 2). Содержание жидкой влаги в частицах при этом возрастает до $\approx 13 \text{ мкг/м}^3$, что составляет около 87% по массе. По данным расчетов при $T = 303,15$ К и $RH = 0,01$ на аэрозольную фазу приходится лишь около 20% ISNP, поскольку в данном случае с увеличением температуры растет давление насыщения и снижается содержание ISNP в смеси «ISNP – H_2O ». Практически полный переход ISNP в конденсированную фазу при этой температуре возможен, только если относительная влажность воздуха превысит 0,98.

Заключение

В работе с помощью методов термодинамики изучается влияние метеоусловий на формирование

частиц органического аэрозоля в атмосфере. В качестве модельного органического соединения рассматривается распределение в атмосфере между газовой и аэрозольной фазами одного из малолетучих продуктов фотохимической трансформации в атмосфере изопрена и α -пинена ($\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OON})$) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (ISNP)). Расчеты выполнялись с помощью модели UNIFAC и с применением закона Рауля. Их результаты показали, что распределение ISNP между газовой и аэрозольной фазами при вариациях относительной влажности и температуры определяется растворимостью ISNP в воде. При этом рост или снижение соотношения массовых концентраций ISNP в газовой и аэрозольной фазах обусловлено изменением баланса взаимодействий гидрофобных и гидрофильных групп в этом соединении, а также содержанием воды в частицах. Совместная конденсация ISNP и водяного пара при возрастании относительной влажности воздуха сопровождается ростом массовой концентрации частиц органического аэрозоля. Этот факт следует принимать во внимание при рассмотрении данных натуральных наблюдений и при их сравнении с результатами расчетов массовой концентрации органического аэрозоля, выполняемых с применением региональных моделей переноса и трансформации органических микропримесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-05-00289, а также Госзаданий ИВМ РАН и ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема № 0047-2018-0002).

1. Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., van Dingenen R., Swietlicki E., Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E.G., Wilson J. Organic aerosol and global climate modeling: A review // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5, N 4. P. 1053–1123.
2. Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seinfeld S. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling // J. Geophys. Res.: Atmos. 1997. V. 102. P. 25847–25879.
3. Mao J., Carouge C., Evans M., Millet D., Palmer P. GEOS-Chem chemical mechanism, version 8.02.04. URL: http://acmg.seas.harvard.edu/geos/wiki_docs/chemistry/chemistry_updates_v6.pdf (last access: 4.11.2018).
4. Aloyan A.E., Yermakov A.N., Arutyunyan V.O. Dynamics of gas admixtures and aerosols in forest and peat fires // Rus. J. Num. Anal. Math. Model. 2014. V. 29, N 2. P. 79–92.
5. Dentener F.J., Carmichael G.R., Zhang Y., Lelieveld J., Crutzen P.J. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere // J. Geophys. Res.: Atmos. 1996. V. 101. P. 22869–22889.
6. Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund A., Schiller M., Gmehling J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group-contribution. 5. Revision and Extension // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 2352–2355.
7. URL: <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php> (last access: 4.11.2018).
8. Amiro B., Todd J., Wotton B., Logan K., Flannigan M., Stocks B., Mason J., Martell D., Hirsch K. Direct carbon emissions from Canadian forest fires, 1959–1999 // Can. J. Forest Res. 2001. V. 31. P. 512–515.

9. *Pankow J.F.* An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. P. 185–188.
10. *Capouet M., Müller J.F.* A group contribution method for estimating the vapour pressures of α -pinene oxidation products // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. P. 11249–11276.
11. *Griffin R.J., Dabdub D., Seinfeld J.H.* Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. P. D05304.

A.N. Yermakov, A.E. Aloyan, V.O. Arutyunyan. **Air humidity effect on the formation of organic aerosol in the atmosphere.**

Thermodynamic methods with the UNIFAC model have been used to study the distribution of hydrophobic and hydrophilic organic compounds in the atmosphere between the gas and aerosol phases. The results of calculations indicate that the formation of organic aerosol involving these multifunctional compounds is favored by their combined condensation with water vapor. Leading to the transfer of water molecules to the aerosol phase, the condensation is accompanied by an increased mass concentration of organic aerosol, which should be taken into account when comparing with field observation data.