

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 551.521.3

Сезонные особенности проявления различных типов гигрограмм коэффициента рассеяния

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

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

Поступила в редакцию 18.04.2012 г.

Рассматриваются результаты 12-летних исследований зависимости аэрозольного коэффициента рассеяния от относительной влажности воздуха при ее контролируемом изменении (гигрограмм). Выявлено, что не всегда эта функция может быть представлена в однопараметрическом виде во всем диапазоне изменения относительной влажности. Иногда при некотором ее значении наблюдается ярко выраженный фазовый переход. Анализируется частота появления гигрограмм с фазовым переходом в различные сезоны и в разных воздушных массах. Определены вещества, присутствие которых в аэрозольных частицах может обуславливать наличие фазового перехода.

Ключевые слова: аэрозоль, конденсационная активность, гигрограмма; aerosol, condensation activity, hygrogram.

Введение

Относительная влажность воздуха является одним из основных факторов, обуславливающих вариации оптических и микрофизических характеристик атмосферного аэрозоля. Гигроскопический рост частиц и их способность выступать в качестве ядер конденсации вносят большой вклад в радиационные характеристики системы «земля — атмосфера» [1].

Изучением конденсационной активности (трансформации характеристик аэрозоля при изменении относительной влажности воздуха) занимаются многие исследовательские группы [2–11]. Подавляющее большинство измерений с помощью тандемов дифференциальных анализаторов подвижности [2–6] и нефелометров [7, 8] проводятся при двух значениях относительной влажности воздуха. Одно из них выбирается, как правило, меньше 30%, что позволяет рассматривать аэрозольные частицы как сухие, а второе — в диапазоне 70–90%. Это дает возможность оценить конденсационную активность частиц. В то же время при таком подходе из рассмотрения выпадают многие весьма важные характеристики процесса изменения оптических и микрофизических характеристик частиц во всем диапазоне изменения относительной влажности.

Детальные измерения коэффициента рассеяния как функции относительной влажности проводятся,

в основном, в лабораторных условиях с использованием модельных сред (химически чистых веществ) [3, 9, 10]. Данных, полученных по исследованию гигроскопических характеристик химически чистых веществ, применительно к условиям реальной атмосферы явно не достаточно, поскольку здесь частицы чаще всего содержат большое число различных соединений, образующихся вследствие действия разнообразных источников и химических преобразований аэрозоля в атмосфере [11].

В литературе упоминаются лишь единичные эксперименты по изучению подробных влажностных зависимостей оптических параметров реального атмосферного аэрозоля [12]. Вместе с тем такие исследования дают возможность детально описать изменчивость свойств аэрозоля во всем диапазоне относительной влажности, реализуемой в атмосфере. Понятно, что реакция частиц разного состава и структуры на изменение относительной влажности различна.

Методика измерений и обработки данных

Для исследования характеристик конденсационной активности аэрозоля в приземном слое атмосферы в ИОА СО РАН применяется подход, основанный на раздельном изучении оптических параметров сухой основы частиц (т.е. приведенных к нулевой влажности) и их изменения в процессе увлажнения. Для этого используется установка [13], оснащенная устройством регулируемого искусственного изменения относительной влажности воздуха, после которого забираемый из атмосферы

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

аэрозоль поступает в рассеивающий объем нефелометра. Измерения оптических характеристик ведутся в видимой области спектра. В настоящей статье анализируются зависимости коэффициента направленного рассеяния под углом 45° на длине волны $0,51 \text{ мкм}$ от относительной влажности воздуха в диапазоне от $20\text{--}40$ до 90% (*гигрограммы*). В установке используется принудительный забор пробы воздуха, а применяемая нами система организации непрерывной прокачки атмосферного аэрозоля через нефелометр заведомо ограничивает возможности исследования частиц, радиус которых превышает 1 мкм [13].

Для описания зависимости коэффициента направленного рассеяния от относительной влажности воздуха мы, как правило, используем представление, аналогичное формуле Кастена–Хёнеда [14]:

$$\mu = \mu_d(1 - Rh)^{-\gamma}, \quad (1)$$

где μ — коэффициент направленного рассеяния аэрозоля при некотором значении относительной влажности Rh ; μ_d — коэффициент рассеяния сухой основы аэрозольных частиц; γ — параметр конденсационной активности, который определялся методом наименьших квадратов как коэффициент линейной регрессии в координатах $\ln\mu - \ln(1 - Rh)$ в диапазоне $Rh = 40\text{--}90\%$.

Но, как показывают данные наших многолетних измерений, лишь около 60% гигрограмм могут быть с приемлемой точностью представлены в виде однопараметрического представления (1).

Среди всего набора экспериментальных зависимостей коэффициента рассеяния от относительной влажности воздуха, помимо однопараметрического представления, в атмосфере с определенной частотой наблюдаются еще два характерных типа гигрограмм (рис. 1):

G_0 — соответствует однопараметрическому представлению;

G_1 — наблюдается изменение темпа роста коэффициента рассеяния при некотором значении относительной влажности Rh^* ;

G_2 — при значении Rh^* происходит резкое увеличение коэффициента рассеяния.

Из рис.1 следует, что для гигрограмм типа G_1 и G_2 формула (1) может быть использована на определенных участках, каждый из которых характеризуется своим значением параметра γ_i .

При обработке экспериментальных данных условием выделения гигрограммы типа G_1 являлась достоверность различия параметров γ_1 и γ_2 по критерию Стьюдента, с учетом их абсолютных значений и количества точек на каждом участке. Анализ показал, что в большинстве случаев значения γ_1 и γ_2 различаются достоверно, если их разность превышает $0,2$. Критерием обнаружения гигрограммы типа G_2 считалось двукратное превышение величины $\Delta\mu$ случайной ошибки измерений, которая составляет, в среднем, примерно 10% .

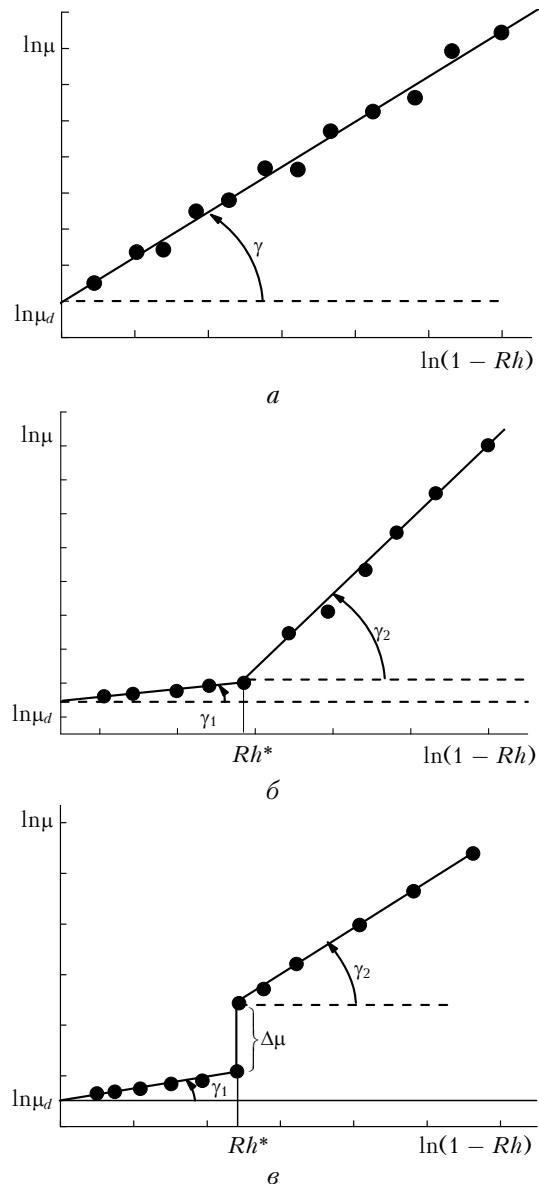


Рис. 1. Наблюдаемые в эксперименте типы гигрограмм: G_0 — «прямая» (а); G_1 — «угол» (б); G_2 — «ступенька» (в)

Обсуждение результатов

На первом этапе анализа рассмотрим частоту повторяемости различных типов гигрограмм, наблюдавшихся в течение $2000\text{--}2011$ гг., отдельно для каждого сезона. Разбиение по сезонам проводилось с учетом средноклиматических сроков их наступления [15]. Считалось, что зима начинается 15 ноября, весна 15 марта, лето 1 июня и осень 1 сентября.

На рис. 2 показано относительное количество гигрограмм различных типов, распределенных по сезонам для разных лет наблюдений. Видно, что летом преобладающим типом гигрограмм является G_0 ($70\text{--}80\%$ практически во все годы). Осенью и зимой относительная частота реализации вида G_0 варьирует от года к году и составляет $50\text{--}70\%$, а весной, за исключением $2002\text{--}2004$ гг., не превышает 40% .

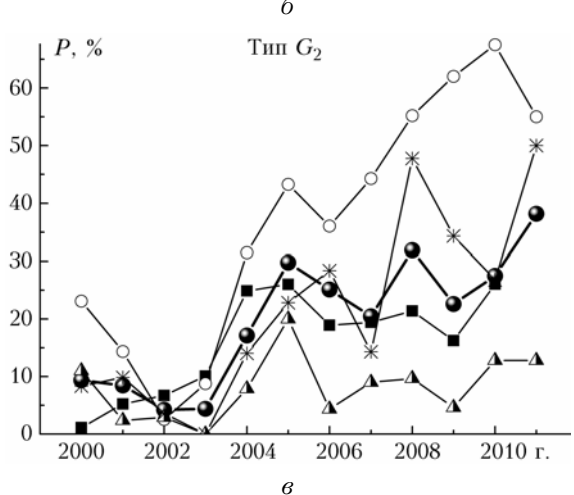
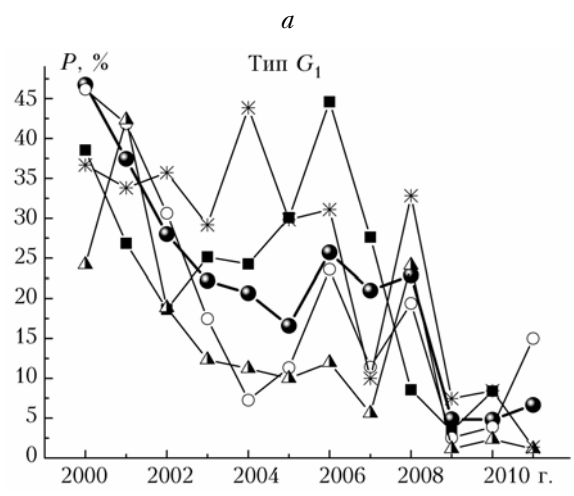
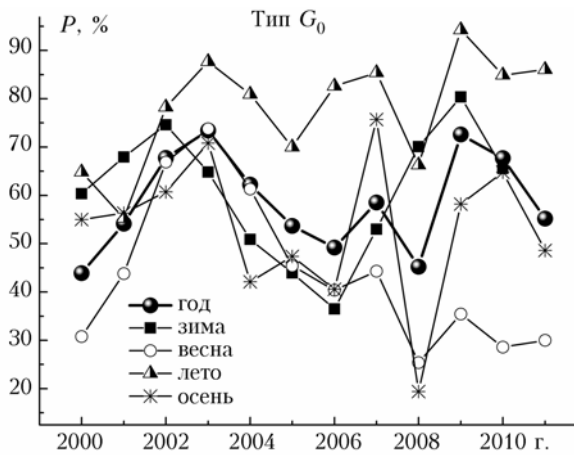


Рис. 2. Относительное количество гигрограмм разных типов по годам и сезонам

Интересно отметить, что количество ситуаций с гигрограммами типа G_1 во все сезоны за период измерений с 2000 по 2011 г. уменьшилось с ~40 до ~10% и соответственно возросло число дней, в которых наблюдался вид зависимости роста коэффициента рассеяния от относительной влажности воздуха типа G_2 . Наиболее сильно это проявилось весной, где G_2 стал преобладающим типом гигрограмм (их

количество увеличилось до ~60%). За этот же период в зимний и осенний сезоны относительное количество реализаций типа G_2 возросло с 5–10 до 30–40%, летом же осталось на уровне ~10%.

Понятно, что реализация различных типов зависимости коэффициента рассеяния от относительной влажности воздуха определяется в первую очередь наличием в составе аэрозольных частиц различных растворимых соединений [11].

Очевидно, что в случае реализации гигрограммы типа G_0 происходит следующий процесс: по мере роста относительной влажности воздуха идет постепенное увеличение содержания воды в частицах без явно выраженного фазового перехода, что может свидетельствовать о наличии в их составе комплекса химических соединений различной растворимости.

Вид зависимости типа G_1 обусловлен уже иным процессом. Здесь, по-видимому, при низких значениях относительной влажности либо ее увеличение не влияет на микрофизические характеристики частиц $\gamma_1 = 0$, либо небольшое количество хорошо растворимого вещества в частице сорбирует определенное количество паров воды из окружающего воздуха. В этом случае вода, уже находясь в частице в жидкой фазе, способствует растворению небольшого количества иных химических соединений. Дальнейшее увеличение относительной влажности до некоторого критического значения Rh^* снижает давление насыщенных паров воды над частицами и тем самым постепенно вовлекает в конденсационный процесс основную совокупность химических соединений с меньшей растворимостью. И как видим (рис. 1, б), после Rh^* дальнейшая конденсация водяного пара происходит заметно интенсивнее.

Начало конденсационного процесса в случае G_2 , вероятно, протекает аналогично, как и для G_1 , но здесь после Rh^* происходит быстрое растворение вещества частицы, сопровождающееся резким ростом ее размера, что, по-видимому, свидетельствует о преимущественном содержании в частице веществ с близкой растворимостью.

Отсюда следует, что по виду зависимости и положению точки фазового перехода на шкале влажности можно косвенно судить о присутствии различных растворимых солей в составе аэрозольных частиц.

По данным, обобщенным в работе [12], относительные влажности, при которых происходит растворение различных солей, которые могут содержаться в частицах атмосферного аэрозоля, следующие: для солей аммония от 40 до 80%, солей натрия и калия — 70–85%. Наиболее близкими к значениям, чаще всего наблюдавшимся в наших экспериментах, являются NH_4NO_3 , $NaBr$ (60%); $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ (69–70%); $NaCl$, KCl , $NaNO_3$ (73–75%). Влажность, при которой происходит фазовый переход сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, составляет 79–80%, но в массиве наших данных такие ситуации встречаются достаточно редко (рис. 3).

Внутри каждого сезона основным фактором, влияющим на состав аэрозоля и, следовательно, на его конденсационную активность, является смена

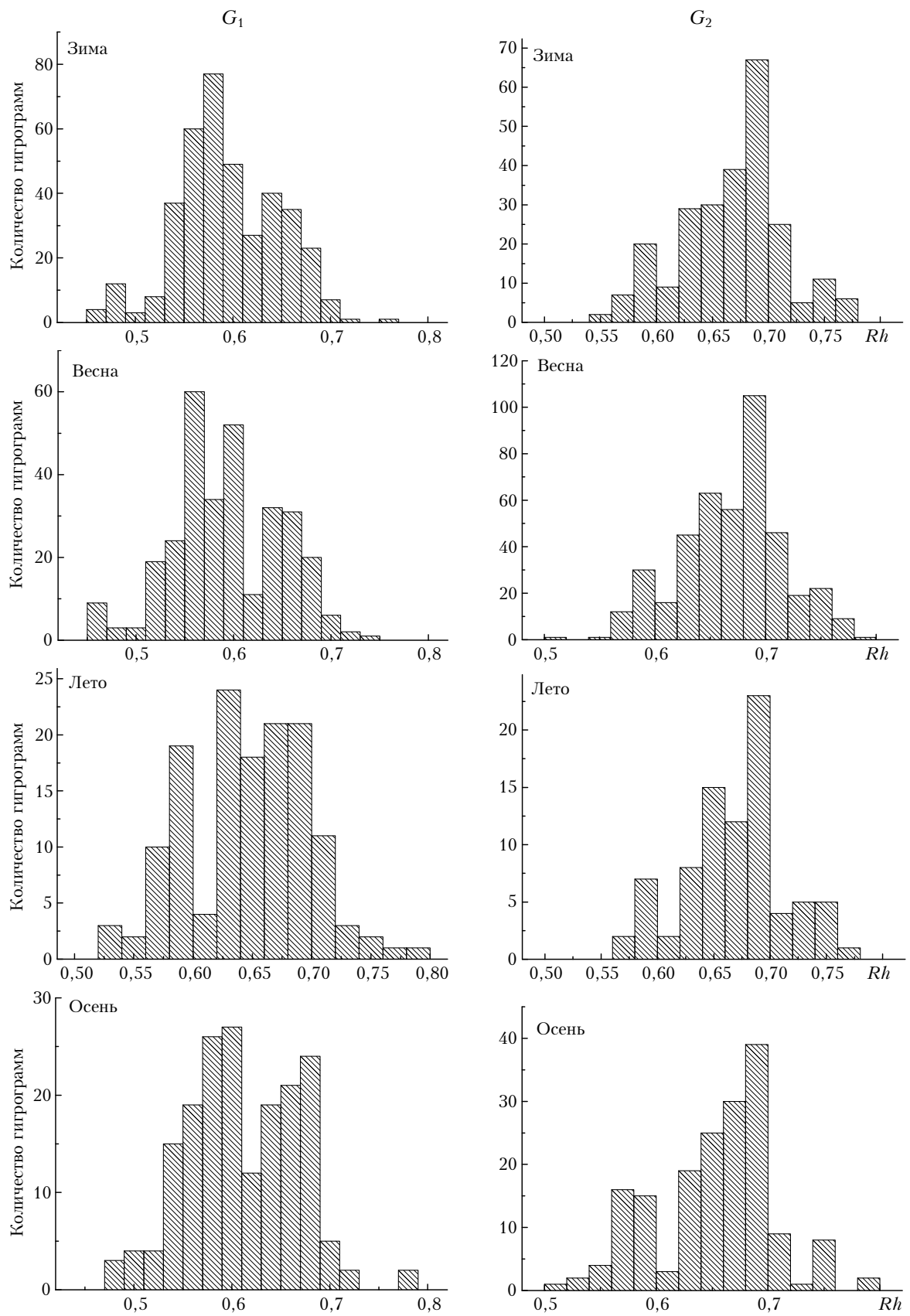


Рис. 3. Гистограммы значений относительной влажности воздуха Rh^* в случаях реализации гигрограмм типа G_1 и G_2 (массив данных 2000–2011 гг.)

воздушных масс в пункте наблюдения. Помимо метеорологических параметров (температура и влажность воздуха), аэрозольные характеристики в разных воздушных массах также оказываются различными вследствие того, что для воздушных масс характерны свои регионы формирования (и, следовательно, свои источники аэрозольных частиц), а также и обогащение воздушной массы вдоль траектории своего перемещения в пункт наблюдения.

Основными типами воздушных масс, формирующих погоду в Западной Сибири, составляют арктические (~30% ситуаций) и умеренные (~60%). Число вторжений субтропических и тропических воздушных масс невелико, в среднем 5–7% в год, однако в отдельные годы может достигать 15–20%.

Относительное количество реализаций гигрограмм разной формы в воздушных массах приведено на рис. 4.

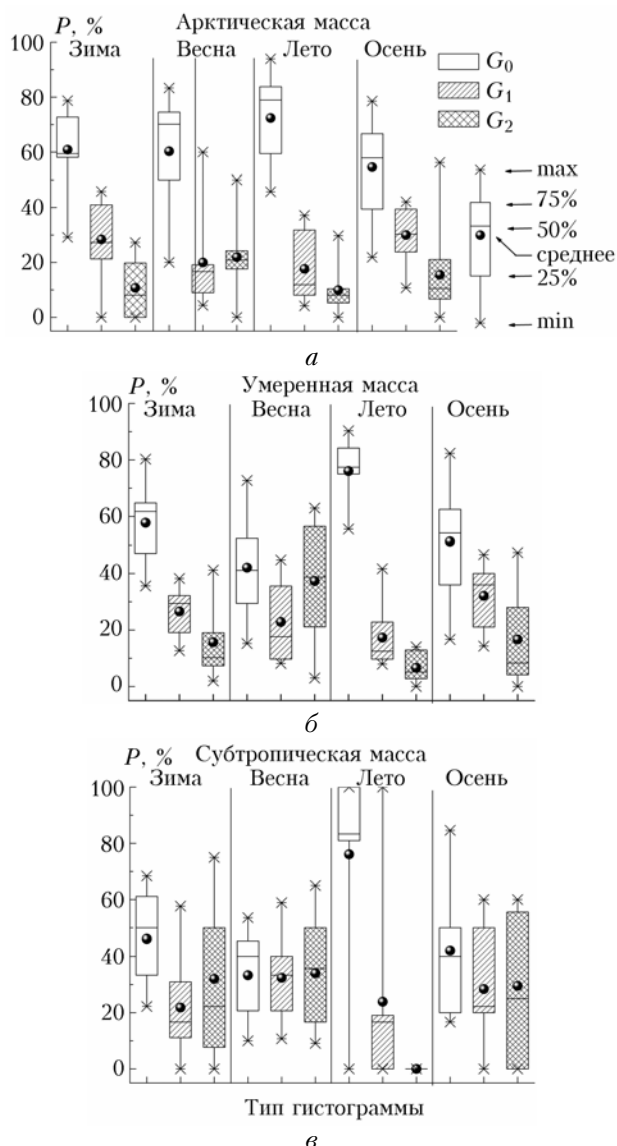


Рис. 4. Распределение значений относительного количества наблюдающихся гигрограмм в зависимости от типа воздушной массы

Как видим, в арктических воздушных массах во все сезоны года преобладают гигрограммы типа G_0 (50–80%). Количество же гигрограмм G_1 варьирует зимой и осенью в пределах 20–40%, снижаясь до 10–30% весной и летом. Тип G_2 в арктических массах во все сезоны реализуется менее чем в 20% ситуаций.

В умеренных воздушных массах наибольшая повторяемость гигрограмм G_0 сохраняется, однако частота их появления в зависимости от сезона уже заметно различается. И если во все годы зимой, летом и осенью относительная частота реализации типа G_0 для умеренных воздушных масс вполне сопоставима со статистикой их реализаций в арктических массах (60–80%), то в весенний период их доля снижается до ~40%. Весной в умеренной массе резко возрастает количество гигрограмм типа G_2 (20–50%). При небольшом количестве ситуаций прихода в район измерений субтропических воздушных масс можно лишь отметить, что количество гигрограмм разных типов практически одинаково и только летом наблюдается преобладание типа G_0 (> 80%).

Вместе с тем измерения показывают, что относительная частота появления гигрограмм определенного типа внутри воздушной массы от года к году может существенно различаться. Например, зимой в умеренной воздушной массе (тип G_2) реализуется от 2 до 40% случаев. Весной, когда вероятность ситуаций с гигрограммами типа G_2 наибольшая, в умеренных воздушных массах наблюдается диапазон вариаций от 3 до ~60%, а в арктических воздушных массах их количество в отдельные годы изменяется от 0 до 50%.

Следовательно, можно заключить, что знание типа воздушной массы не может служить надежным входным параметром для прогноза вида зависимости изменения оптических характеристик от относительной влажности воздуха.

Заключение

Суммируя результаты анализа зависимостей коэффициента рассеяния от относительной влажности воздуха (гигрограмм), полученные за 2000–2011 гг., отметим следующее.

В приземном слое атмосферы во все сезоны года наиболее часто реализуются ситуации, в которых по мере роста относительной влажности воздуха наблюдается постепенное увеличение содержания воды в частицах, без явно выраженного фазового перехода (тип G_0).

Вид зависимости типа G_1 — при увеличении относительной влажности воздуха до некоторого критического значения Rh^* изменение оптических свойств аэрозоля проявляется слабо, а затем после Rh^* этот процесс идет заметно интенсивнее. В зимний, летний и осенний сезоны этот вид по частоте повторяемости (20–30%) в арктических и умеренных воздушных массах превалирует по сравнению с гигрограммами типа G_2 .

Весной ситуации, в которых после некоторого значения Rh^* отмечается хорошо выраженный фазовый переход (G_2), наблюдаются заметно чаще по сравнению с G_1 . Принимая во внимание влажность, при которой происходит фазовый переход, можно предположить, что основными веществами, определяющими немонотонные типы зависимости коэффициента рассеяния от относительной влажности, могут являться NH_4NO_3 , $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $NaCl/KCl/NaNO_3$.

Количество ситуаций с гигрограммами типа G_1 во все сезоны за период измерений с 2000 по 2011 г. уменьшилось примерно с 40 до 10%, и соответственно возросло число дней, в которые наблюдался вид зависимости коэффициента рассеяния от относительной влажности воздуха типа G_2 . Наиболее сильно это проявилось весной, когда G_2 стал преобладающим типом гигрограмм (их количество увеличилось примерно до 60%).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-05-00162).

1. *Ивлев Л.С.* Аэрозольное воздействие на климатические процессы // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 5. С. 392–410.
2. *Mikhailov E., Vlasenko S., Martin S.T., Koop T., Pöschl U.* Amorphous and crystalline aerosol particles interacting with water vapor: conceptual framework and experimental evidence for restructuring, phase transitions and kinetic limitations // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9, N 24. P. 9491–9522.
3. *Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Рышкевич Т.И.* Влияние химического состава и микроструктуры на гигроскопический рост пирогенного аэрозоля // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2008. Т. 44, № 4. С. 450–466.
4. *Cocker D.R., Whitlock N.E., Flagan R.C.* Hygroscopic properties of Pasadena, California Aerosol // Aerosol Sci. and Technol. 2001. V. 35, N 2. P. 637–647.

5. *Svenningsson I.B., Hansson H.-C., Wiedensohler A.* Hygroscopic growth of aerosol particles in Po Valley // Tellus B. 1992. V. 44, N 5. P. 556–569.
6. *Hegg D.A., Covert D.S., Jonsson H.H.* Measurements of size-resolved hygroscopicity in the California coastal zone // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2008. V. 8. P. 10531–10560.
7. *Zieger P., Fierz-Schmidhauser R., Gysel M., Strom J., Henne S., Yttri K.E., Baltensperger U., Weingartner E.* Effects of relative humidity on aerosol light scattering in the Arctic // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2010. V. 10, N 2. P. 3659–3698.
8. *Исаков А.А., Тихонов А.В.* О сопоставлении осредненных направлений прихода в Подмоскowie воздушных масс со средними величинами параметра Хенела и показателя преломления вещества частиц // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 1. С. 9–13.
9. *Brem T.B., Gonzalez F.C.M., Meyers S.R., Bond T.C., Rood M.J.* Laboratory-Measured Optical Properties of Inorganic and Organic Aerosols at Relative Humidities up to 95% // Aerosol Sci. and Technol. 2012. V. 46, is. 2. P. 178–190.
10. *Marcolli C., Krieger U.K.* Phase changes during hygroscopic cycles of mixed organic/inorganic model systems of tropospheric aerosols // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 1881–1893.
11. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
12. *Martin S.T.* Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles // Chem. Rev. 2000. V. 100, N 6. P. 3403–3453.
13. *Панченко М.В., Свириденков М.А., Терпугова С.А., Козлов В.С.* Активная спектрофелометрия в исследовании микрофизических характеристик субмикронного аэрозоля // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17, № 5–6. С. 428–436.
14. *Hanel G.* The properties of atmospheric aerosol particles as function of relative humidity at the thermodynamic equilibrium with surrounding moist air // Adv. in Geophys. 1976. V. 19. P. 73–188.
15. *Климат Томска* / Под. ред. С.Д. Кошинского, Л.И. Трифионовой, Ц.А. Швер. Л.: Гидрометеоздат, 1982. 176 с.

S.A. Terpugova, T.A. Dokunina, E.P. Jausheva, M.V. Panchenko. **Seasonal peculiarities of manifestation of different types of gyrograms for the scattering coefficient.**

This paper considers the results of 12-year long investigations of dependencies of the aerosol scattering coefficient on relative humidity at its controlled growth (gyrograms). It is revealed that this function cannot be always represented in single-parameter form in the entire range of variations of the relative humidity. The well-pronounced phase transition is sometimes observed at its certain value. The frequency of occurrence of gyrograms with phase transition in different seasons and in various air masses is analyzed. The substances are determined, the presence of which in aerosol particles can cause the appearance of the phase transition.