

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.510.42

А.Н. Анкилов¹, А.С. Козлов¹, С.Б. Малышкин¹,
М.В. Панченко^{2,4}, В.М. Домышева³

Результаты измерений характеристик паров аэрозолеобразующих соединений в Байкальском регионе: физические свойства, динамика

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

²Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

³Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

⁴Томский государственный университет

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

Изложены результаты комплексных измерений массовой концентрации и коэффициента диффузии паров аэрозолеобразующих соединений (ПАОС) в атмосфере, проведенных с 2003 по 2005 г. на научном стационаре Лимнологического института СО РАН в районе пос. Большие Коты на берегу оз. Байкал. Для измерения характеристик ПАОС использовались капельный концентратор и диффузионный спектрометр аэрозоля ДСА. Рассмотрены суточная и сезонная динамика содержания ПАОС, его взаимосвязь с изменениями метеопараметров, характеристики источников.

Введение

Низколетучие пары аэрозолеобразующих соединений по физическим свойствам занимают промежуточное положение между газовыми предшественниками аэрозоля и аэрозольными наночастицами. Низколетучие вещества в атмосфере являются основным продуцентом аэрозольных частиц субмикронного размера. Они либо образуют частицы в процессе конденсации, либо поглощаются поверхностью уже существующих аэрозольных частиц и, таким образом, определяют оптические, химические, токсические и другие свойства частиц всего размерного диапазона. Кроме того, низколетучие аэрозолеобразующие вещества участвуют в природных циклах таких распространенных элементов, как азот, углерод и сера. Поэтому определение физико-химических свойств паров аэрозолеобразующих соединений в атмосфере является новым, важным и современным направлением научных исследований.

Ранее эти соединения технически сложно было выделить в индивидуальный класс веществ, хотя само их наличие с определенной стадией изучения процессов аэрозолеобразования перестало вызывать сомнения [1]. В настоящее время физико-химические свойства паров аэрозолеобразующих соединений (ПАОС) являются основой конденсационных моделей аэрозолеобразования [2].

Разработанная нами водно-адсорбционная методика [3] ускоряет естественный процесс конденсации примерно в 10 000 раз, что позволяет оперативно определять массовое содержание и коэффициент диффузии низколетучих аэрозолеобразующих паров в воздухе. Метод основан на улавливании молекул и их

кластеров водяным туманом, появляющимся при резком охлаждении атмосферного воздуха парами жидкого азота.

Ориентируясь на главную цель начатого цикла работ по исследованию ПАОС в окружающей среде, мы провели серию экспедиционных измерений, когда впервые определялись физические свойства ПАОС непосредственно в атмосфере.

Основные задачи данного цикла измерений:

- определение содержания и физических свойств ПАОС в атмосфере,
- исследование сезонной и суточной динамики свойств ПАОС,
- установление и характеристика основных природных источников и стоков ПАОС,
- определение температурной зависимости скорости эмиссии ПАОС.

Проведение измерений

Измерения проводились на научно-исследовательской базе Лимнологического института СО РАН, расположенной в районе пос. Большие Коты на северном побережье оз. Байкал. Основу работы составляют данные примерно 4 мес экспедиционных измерений, полученные в периоды с мая по сентябрь 2003–2005 гг.

Массовая концентрация и коэффициент диффузии аэрозолеобразующих соединений определялись с помощью капельного концентратора, переводящего ПАОС в регистрируемые аэрозольные частицы. В основе работы прибора использован принцип концентрации низколетучих примесей на каплях атмосферной воды. Детектором образующихся частиц

в нашем случае был диффузионный спектрометр аэрозолей ДСА [4]. Более подробно суть метода, особенности проведения измерений и расчетов изложены в [3].

Для определения величины потока ПАОС с поверхности земли использовалась пленочная камера объемом $0,7 \text{ м}^3$, накрывающая $0,3 \text{ м}^2$ поверхности почвы с растительностью. Материалом для стенок камеры был выбран лавсан, который пропускает основную часть спектра солнечного излучения, поэтому обеспечиваются световые условия, близкие к окружающим. Кроме того, лавсан не является источником аэрозоля и испарений, влияющих на результаты эксперимента.

В камеру подавался избыточный расход воздуха (10 л/мин), отфильтрованного от аэрозоля и ПАОС, за счет этого обеспечивалась аэрозольная чистота эксперимента. Нормируя массовую концентрацию ПАОС, измеренную в камере, на площадь покрытия и расход проходящего воздуха, можно определить поток низколетучего аэрозолеобразующего вещества с поверхности почвы. Для определения условий, влияющих на мощность поверхностного источника, в камере измерялась температура почвы.

Поскольку желанием авторов было отследить полный жизненный цикл аэрозольных частиц от газовых прекурсоров через ПАОС до аэрозоля и влияние внешних условий на этот процесс, в ходе экспедиций одновременно измерялись следующие параметры:

- массовая концентрация и средний коэффициент диффузии ПАОС в приземной атмосфере;
- поток ПАОС с поверхности почвы;
- распределение аэрозольных частиц по размерам в диапазоне $\varnothing = 3\text{--}200 \text{ нм}$;
- температура почвы и воздуха;
- освещенность;
- концентрация озона;
- концентрация двуокиси серы;
- направление и скорость ветра.

Измерения проводились каждые 3 ч. Приборы располагались с учетом минимизации антропогенного влияния на результаты измерений.

Результаты и обсуждение

Ранее проведенные оценки [3] показали, что характерная массовая концентрация ПАОС в приземной атмосфере должна составлять около 100 нг/м^3 . Первые результаты измерений характеристик ПАОС подтвердили существующие предположения о свойствах этих веществ.

На рис. 1 представлены результаты измерений летом 2003 г. Июльский период измерений характеризовался лесными пожарами. Средняя массовая концентрация ПАОС в атмосфере составила 650 нг/м^3 . К августу ситуация сменилась на постоянную облачность и осадки. Средняя концентрация ПАОС для этого периода понизилась до 170 нг/м^3 . С учетом измерения коэффициента диффузии, в предположении единичной плотности вещества и сферичности частиц ПАОС массовая концентрация аэро-

золеобразующих веществ в период пожаров соответствует кластерам диаметром $1,5 \text{ нм}$ в концентрации $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ и соответственно диаметром $2,3 \text{ нм}$ в концентрации $0,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ для периода осадков.

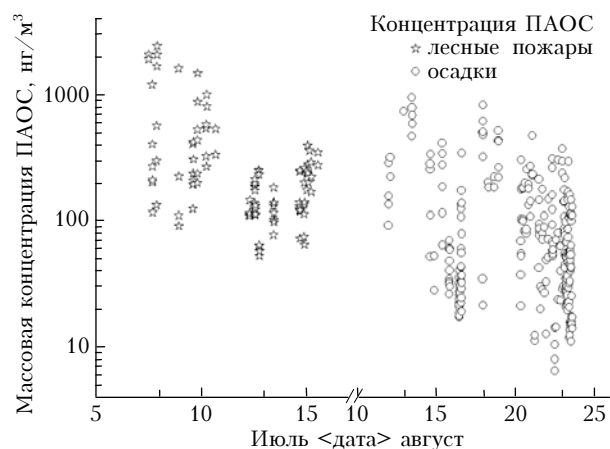


Рис. 1. Временной ход массовой концентрации ПАОС (лето 2003 г.) в приземной атмосфере

Отметим, что средний размер молекул воздуха примерно $0,2 \text{ нм}$ и их концентрация $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а наименьший размер регистрируемых аэрозольных частиц – 3 нм при счетной концентрации приблизительно 10^3 см^{-3} .

Таким образом, было экспериментально подтверждено, что по физическим свойствам ПАОС занимают промежуточное положение между газовыми предшественниками аэрозоля и аэрозольными частицами. При этом, учитывая малость массовой концентрации ПАОС в сравнении с аэрозолем и его газовыми предшественниками, можно утверждать, что процесс формирования ПАОС является лимитирующей стадией трансформации газ – частица.

Периодические изменения характеристик ПАОС удалось выявить только во второй период измерений летом 2003 г., при отсутствии пожаров. Измерения суточной динамики массовой концентрации ПАОС выявили два пика концентрации, приходящихся примерно на 6 и 18 ч местного времени, на фоне общего дневного подъема (рис. 2).

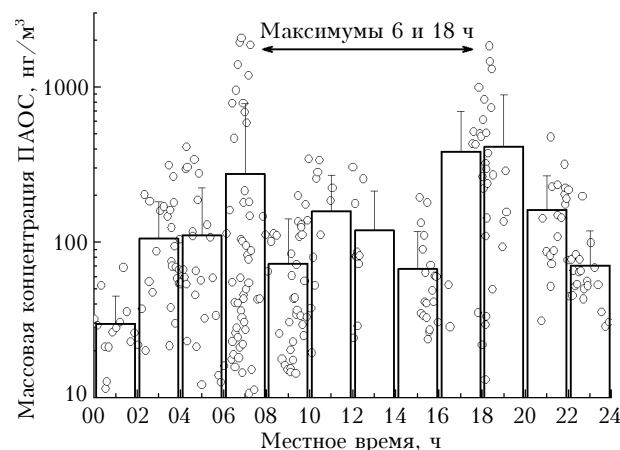


Рис. 2. Суточная динамика массовой концентрации ПАОС (колонками обозначены средние значения)

Возможной причиной может быть суточный ход вегетативной активности.

Источники ПАОС в атмосфере, аналогично источникам аэрозоля, можно условно разделить на первичные и вторичные, или поверхностные и объемные. Поверхностные являются источником непосредственно ПАОС, их мощность должна определяться испарением и соответственно температурой поверхности. Объемные источники ПАОС обязаны своим происхождением химическим и фотохимическим реакциям, проходящим в воздухе. Первые эксперименты по измерению потока ПАОС с поверхности почвы были проведены летом 2004 г. Для определения вклада поверхностных источников массовая концентрация аэрозолеобразующих веществ измерялась поочередно в камере и в атмосфере (рис. 3). Сопоставление временных ходов этих величин дает информацию о том, какой источник доминирует.

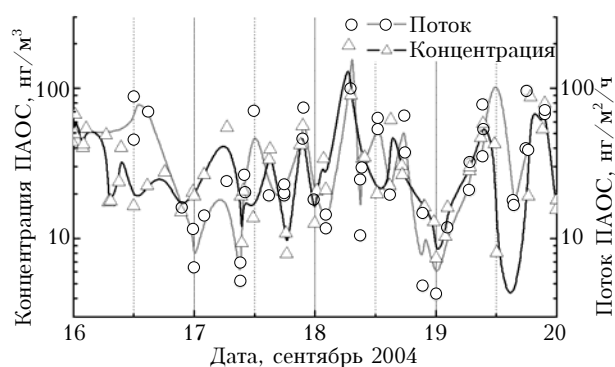


Рис. 3. Временной ход массовой концентрации ПАОС в приземной атмосфере и мощности поверхностного источника ПАОС. Коэффициент корреляции 0,8

Массовая концентрация ПАОС за весь период измерений составила 20–60 $\text{нг}/\text{м}^3$, поток с поверхности почвы – 60–90 $\text{нг}/\text{м}^2/\text{ч}$ (см. рис. 3). Корреляция массового содержания ПАОС в камере и в атмосфере указывает на то, что поверхностный источник в наших экспериментах являлся доминирующим.

Очевидно, что суточный ход и межсуточная изменчивость генерации ПАОС с подстилающей поверхности сложным образом зависят от величины инсоляции, температуры поверхности и приземного воздуха, которые, в свою очередь, определяются сложным комплексом синоптических процессов.

Для оценки взаимосвязи процессов поступления ПАОС с основными энергетическими характеристиками поверхности был проведен параллельный анализ изменения концентрации ПАОС, температуры и освещенности. Понятно, что температура почвы во многом зависит от количества падающей солнечной энергии, но инерция ее нагрева и выхолаживания обуславливает более медленную изменчивость в суточном процессе, чем вариации наблюдаемой освещенности.

На рис. 4 приведен временной ход потока ПАОС и температуры почвы. Коэффициент корреляции оказался равен $-0,72$, а на рис. 5 – аналогичный ход массовой концентрации ПАОС и освещенности (коэффициент корреляции $-0,57$).

Отсюда, вероятно, следует, что большее влияние на продуктивность поверхностного источника ПАОС

оказывают постепенный нагрев или выхолаживание почвы по сравнению с быстрыми вариациями освещенности.

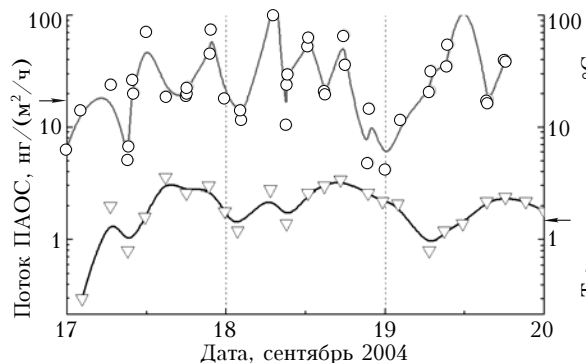


Рис. 4. Временной ход потока ПАОС и температуры почвы. Коэффициент корреляции $-0,72$

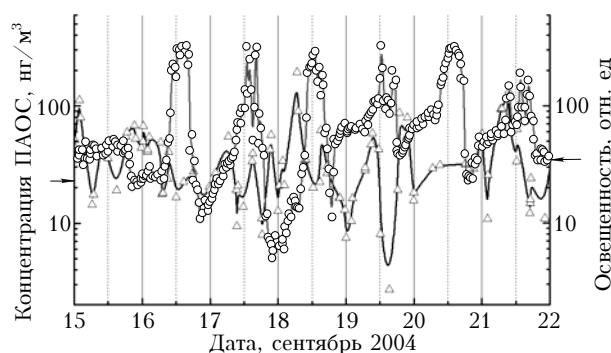


Рис. 5. Временной ход массовой концентрации ПАОС и освещенности. Коэффициент корреляции $-0,57$

Таким образом, было установлено, что преобладающим источником ПАОС, по-видимому, является наземная растительность, а не реакции газовых прекурсоров непосредственно в атмосфере. Изменения потоков ПАОС с поверхности, по-видимому, в большей степени зависят от интегрального нагрева почвы, нежели от текущей величины солнечного потока.

Предполагая на основании полученных данных, что преобладающим источником низколетучих аэрозолеобразующих соединений является наземная растительность, целесообразно провести сопоставление наших результатов с имеющимися литературными данными.

Измерения концентрации, химического состава и скоростей эмиссии летучих продуктов метаболизма растений в бореальных зонах проводились многими авторами [5–12] и ими были выявлены следующие основные закономерности:

1. Наблюдается сезонная и суточная динамика.
2. Сезонный максимум скорости эмиссии приходится на июль (рис. 6).
3. Эмиссия летучих веществ днем выше, чем ночью.
4. Скорость эмиссии заметно вырастает после дождя и может оставаться на высоком уровне несколько дней [10, 11].
5. Скорость эмиссии заметно возрастает во время цветения [7, 10].
6. Скорость эмиссии слабо зависит от уровня освещенности [7, 10].

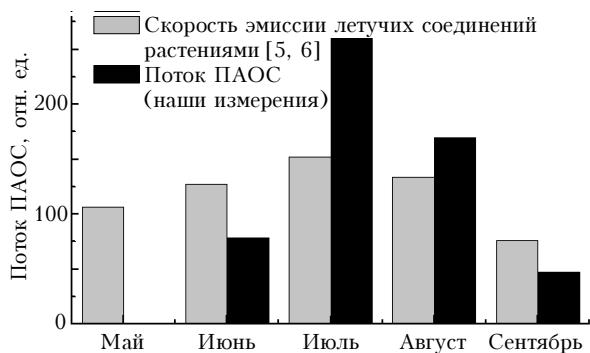


Рис. 6. Сезонная динамика летучих выделений сосны обыкновенной в Красноярском крае (отн.%) [5, 6], поток ПАОС с поверхности земли (Б. Коты)

7. Циклы эмиссии летучих веществ связаны с циклами ассимиляции CO_2 растениями [5, с. 138].

8. Скорость эмиссии F в основном определяется испарением и, согласно литературным экспериментальным данным, описывается следующим законом [5, 7, 8, 12]: $F = Ae^{-b/T}$, где T — температура; A и b — константы. Эта зависимость — эмпирическая, однако обращает на себя внимание ее сходство с выражением, связывающим давление насыщенного пара и температуру. Следует также уточнить, что в данном законе используется температурная шкала Цельсия. При нуле Цельсия растительная эмиссия обращается в нуль.

По данным авторов [5, 7, 8], константа b для различных видов хвойных, произрастающих на территории РФ, составляет $16-10^4$. На основании этих данных оценивается совокупная фитогенная эмиссия лесов России и отдельных регионов. Так, для азиатской территории нашей страны эта величина составляет 7,9–13,9 млн т/год, при этом основной вклад принадлежит Восточно-Сибирскому региону (3,4–6,5 млн т/год) [9].

Сопоставление наших и литературных данных указывает на совпадение общих особенностей сезонных и суточных изменений потока летучих фитогенных веществ с выделением ПАОС (см. рис. 6). Следовательно, есть основания предполагать, что ПАОС, формирующие аэрозольную атмосферу региона, могут являться продуктом фитогенным. В настоящее время усилия авторов в основном направлены на определение температурной зависимости скорости эмиссии ПАОС с поверхности и установление качественного химического состава аэрозолеобразующих веществ.

Выводы

Проведены измерения физических свойств и потоков паров аэрозолеобразующих соединений в атмосфере в ходе экспедиционных измерений на оз. Байкал. Основные результаты следующие.

A.N. Ankilov, A.S. Kozlov, S.B. Malyshkin, M.B. Panchenko, V.M. Domysheva. Measurements of aerosol-forming vapor characteristics in the Baikal region: physical properties, dynamics.

Results of complex measurements of mass concentration and diffusion coefficient of PreAerosol Compounds (PreAC) in the lower atmosphere performed at the scientific settlement of Limnological institute SB RAS in the shore of the Baikal lake in 2003–2005 are presented. Droplet concentrator and diffusion aerosol spectrometer were used for measurements. Seasonal and daily variation of the PreAC content, source characteristics and its correlation with meteorological parameters are discussed.

Результаты измерений характеристик паров аэрозолеобразующих соединений в Байкальском регионе...

Массовое содержание ПАОС в приземном слое атмосферы составляет порядка 100 нг/м^3 .

В 1 см^3 воздуха содержится примерно 10^8 частиц ПАОС размером около 1 нм.

Преобладающим источником ПАОС, по-видимому, является наземная растительность, а не реакции в объеме воздуха.

Скорость эмиссии ПАОС с поверхности почвы составляет $10-100 \text{ нг/(м}^2/\text{ч)}$.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований № 13 «Формирование водных ресурсов, прогноз режима и качества вод с учетом изменения климата и развития экономики», а также ежегодных экспедиционных грантов СО РАН «Байкал».

1. Розенберг Г.В. Кинетическая модель обезвоженного тонкодисперсного аэрозоля тропосферы // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1983. Т. 19. № 3. С. 56–59.
2. Golubev A.I., Piskunov V.N., Ismailova N.A. «AERFORM» code for numerical simulation of aerosol formation kinetics // J. Aerosol Sci. 1999. V. 30. Suppl. 1. P. 231–232.
3. Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Власенко А.Л., Козлов А.С., Малишкин С.Б. Определение концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере // Оптика атмосфер. и океана. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 644–647.
4. Ankilov A., Baklanov A., Colhoun M., Enderle K.-H., Gras J., Julanov Yu., Kaller D., Lindner A., Lushnikov A., Mavliev R., McGovern F., O'Connor T.C., Podzimek J., Preining O., Reischl G.P., Rudolf R., Sem G.J., Szymanski W.W., Vrtala A.E., Wagner P.E., Winklmayr W., Zagaynov V. Particle size dependent response of aerosol counters // Atmos. Res. 2002. V. 62. N 3–4. P. 209–237.
5. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
6. Степень Р.А., Чуркин С.П. Летучие выделения сосны. Красноярск: Наука, 1982. 138 с.
7. Rinne J., Ruuskanen T.M., Reissell A., Taipale R., Hakola H., Kulmala M. On-line PTR-MS measurements of atmospheric concentrations of volatile organic compounds in a European boreal forest ecosystem // Boreal Environ. Res. 2005. V. 10. N 5. P. 425–436.
8. Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman P. A global model of natural volatile organic compound emissions // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 5. P. 8873–8892.
9. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 304 с.
10. Hakola H., Laurila T., Lindfors V., Hellen H., Gaman A., Rinne J. Variation of the VOC emission rates of birch species during the growing season // Boreal Environ. Res. 2001. V. 6. N 3. P. 237–249.
11. Исидоров В.А. Летучие выделения растений: состав, скорость эмиссии и экологическая роль. СПб.: Алта, 1994. 188 с.
12. Juuti S., Arey J., Atkinson R. Monoterpene emission rate measurements from a Monterey pine // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 95. N 6. P. 7515–7519.