

КОЗЛОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ
АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В СУБМИКРОННОЙ ОБЛАСТИ РАЗМЕРОВ**

02.00.21 - химия твердого тела



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Институте химической кинетики и горения СО РАН

Научный руководитель Доктор химических наук, профессор
Петров А.К.

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук
Бородулин А.И.

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Захаренко В.С.

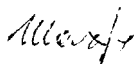
Ведущая организация: Институт оптики атмосферы СО РАН

Защита состоится "30" марта 2005 г в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.044 01 при Институте химии твердого тела и
механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химки твердого
тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан "25" февраля 2005 г

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Шахматейдер Е.Н.

Актуальность.

Атмосферный аэрозоль является неотъемлемой составной частью атмосферы, аэрозольные частицы самым широким образом вовлечены в круговорот обменных процессов, происходящих на нашей планете. Сильная пространственно — временная изменчивость свойств аэрозоля и их связь со всеми атмосферными процессами требует углубленного исследования образования и трансформации аэрозольных частиц с целью изучения механизма их воздействия на геосферно - биосферные процессы, роли атмосферных частиц в изменении глобального климата и учета все возрастающей антропогенной нагрузки на атмосферу Земли. Отдельным, но не менее важным вопросом является изучение аэрозоля бытовых и производственных помещений с точки зрения воздействия на организм человека и качество технологических процессов.

В последнее время, с развитием теоретических и экспериментальных методов исследования, внимание ученых все более привлечено к субмикронным аэрозольным частицам, составляющим основное количество находящихся в атмосфере частиц. Несмотря на большое число публикуемых экспериментальных данных, процессы формирования субмикронных аэрозольных частиц не являются достаточно изученными.

Процессы формирования аэрозолей определяют их итоговые физико-химические свойства. Именно это и определяет актуальность решаемых в работе задач.

Краткая предыстория вопроса.

Традиционными источниками субмикронного аэрозоля в приземном слое атмосферы над континентом считаются горение и фотохимические процессы. Классическое представление о происхождении аэрозольных частиц различного размера изложено в стандарте Американского агентства по защите окружающей среды (USEPA). Считается общепринятым, что размер аэрозоля, образующегося в процессах трансформации газ-частица (конденсация и нуклеация паров низкотлетучих соединений с последующей коагуляцией образующихся аэрозолей), составляет менее 1 мкм в диаметре, при этом считается, что все аэрозольные частицы размером более одного микрометра образуются в «механических» процессах. Тем не менее, ряд литературных данных указывает на то, что субмикронные частицы содержат элементы почвенного состава, в значительном количестве сопутствуют механическим процессам в обрабатывающей промышленности, при работе строительного инструмента, наблюдаются в атмосфере во время пыльных бурь, что не может быть в полной мере

объяснено трансформацией газ-частица, следовательно, есть основания полагать, что часть их образуется иным образом.

Атмосферные физические и химические процессы, участвующие в образовании субмикронного аэрозоля посредством трансформации газ - частица, достаточно сложны. Низколетучие вещества, формирующие аэрозольные частицы могут образовываться по различным механизмам. Последние могут включать прямую эмиссию, газофазное окисление (с последующей нуклеацией), каталитическое и некаталитическое окисление в каплях и на поверхности аэрозольных частиц. Формирование аэрозольного состава является сложной функцией нескольких определяющих процессов, включающих диффузию газов, химические и фотохимические реакции в газовой фазе, растворение в жидкости, химические реакции в жидкой фазе, зародышеобразование и поверхностный катализ. Исходным «сырьем»; для образования аэрозолей являются малые газовые примеси, иначе - прекурсоры, такие, как оксиды серы, азота, аммиак, летучие органические соединения. Вследствие высокого давления насыщенных паров прекурсоры не способны образовывать аэрозольные частицы самостоятельно. В атмосфере в результате одной или нескольких стадий химических, фотохимических реакций и полимеризации прекурсоры трансформируются в низколетучие молекулы и кластеры, способные формировать частицы. Такие молекулы получили общее название Пары АэрозолеОбразующих Соединений, кратко - НАОС. Аэрозолеобразующие соединения могут являться и результатом прямой эмиссии, продуктом метаболизма растений и биоты. Именно физико-химическими свойствами паров аэрозолеобразующих соединений (ПАОС), составляющих субмикронные частицы или покрывающих поверхность любых других частиц, и определяются итоговые оптические, химические, каталитические, термодинамические и токсические свойства аэрозолей. Это определяет особую важность исследования малоизученной лимитирующей стадии формирования субмикронных аэрозольных частиц - стадии образования низколетучих аэрозолеобразующих соединений в атмосфере. Несмотря на всю значимость ПАОС, как природного объекта, адекватных методов получения информации о его физических и химических свойствах на сегодняшний день не существует.

Целью настоящей работы является:

Создание оптимального метода измерения характеристик низколетучих аэрозолеобразующих веществ, исследование процессов и механизмов формирования первичных и вторичных субмикронных аэрозольных частиц.

Основные задачи исследования заключались в следующем:

1. Разработка адекватной методики измерения характеристик низколетучих аэрозолеобразующих веществ.
2. Определение характеристик аэрозолеобразующих веществ в лабораторных и природных условиях
3. Разработка и создание специализированной аппаратуры для устойчивого осуществления механических процессов.
4. Экспериментальное исследование механических процессов образования субмикронного аэрозоля.
5. Формирование феноменологической модели генерации субмикронного аэрозоля в процессах разрушения и механического взаимодействия твердых тел.

Научная новизна.

1. Разработана методика и реализован комплекс экспериментальной аппаратуры для исследования характеристик субмикронного аэрозоля, образующегося в процессах разрушения и механического взаимодействия различных материалов.
2. Впервые установлено воспроизводимое образование значительного количества субмикронных и, в особенности, ультрадисперсных аэрозольных частиц в процессах разрушения и механического взаимодействия.
3. Предложена качественная модель генерации субмикронного аэрозоля в процессе перемещения зерен песка.
4. Разработана и реализована оригинальная методика измерения массовой концентрации и коэффициента диффузии низколетучих аэрозолеобразующих веществ с давлением насыщенных паров менее 10^{-4} мм.рт.ст.
5. Впервые проведены измерения массовой концентрации и коэффициента диффузии аэрозолеобразующих соединений в атмосфере.

Достоверность полученных результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных исследований, соответствующей градуировкой и калибровкой аппаратуры, позволяющей проводить измерения с высокой точностью, хорошей воспроизводимостью данных, одновременным использованием нескольких методов измерения. Результаты работы докладывались на международных конференциях, известны российским и зарубежным специалистам в области образования, взаимодействия и распространения аэрозольных частиц. Обсуждаемые в работе выводы находят косвенное подтверждение в результатах, полученных другими авторами.

Научная и практическая значимость работы.

Применение разработанной методики определения характеристик низколетучих Паров аэрозолеобразующих соединений (ЛАОС) позволяет исследовать ключевые вопросы образования вторичного аэрозоля: размерный диапазон и свойства формирующихся аэрозольных частиц.

Оценка мощности природных источников низколетучих веществ способствует формированию более точных количественных моделей процесса трансформации газ-частица для атмосферы.

Результаты работы расширяют и углубляют научное представление о явлении аэрозолеобразования в процессах разрушения и механического взаимодействия. Полученные результаты охватывают новый класс явлений, связанных с образованием ультрадисперсных аэрозольных частиц при разрушении и механическом взаимодействии различных материалов.

Результаты работы указывают на необходимость учета явления образования ультрадисперсных аэрозольных частиц в процессах разрушения и механического взаимодействия при разработке нового поколения высокоэффективных систем контроля атмосферы производственных помещений, а также потенциальную применимость в качестве метода получения наночастиц в газовой фазе из различных материалов.

Апробация.

Основное содержание работы изложено в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, а также докладывалось на российских и международных конференциях:

European Aerosol Conference (Dublin, Ireland, 2000); Международная школа молодых ученых и специалистов «Физика окружающей среды» (Томск, 2002, 2004); Заседание рабочей группы проекта «Аэрозоли Сибири» (Томск, 1998 - 2004).

На защиту выносятся следующие

Основные положения.

1. Процессы разрушения и механического взаимодействия широкого круга материалов приводят к образованию субмикронных и ультрадисперсных аэрозольных частиц.
2. Предлагаемая новая методика позволяет оперативно определять коэффициент диффузии и массовую концентрацию низколетучих аэрозолеобразующих веществ с давлением насыщенных паров ниже 10^{-8} мм.рт.ст. Чувствительность метода составляет менее 1 нг/м^3 .
3. Массовая концентрация низколетучих паров аэрозолеобразующих веществ (ПАОС) в приземном слое атмосферы на основании измерений, проведенных в ряде мест Сибирского региона, составляет $10 - 300 \text{ нг/м}^3$, коэффициент диффузии $0.04 - 0.1 \text{ см}^2/\text{сек}$.

Личный вклад автора.

Автор принимал непосредственное участие в определении задач на всех этапах работы, в разработке методик, проведении лабораторных и экспедиционных измерений. Автор самостоятельно разработал специализированное оборудование для воспроизведения процессов разрушения и механического взаимодействия, провел обработку, обобщение и анализ полученных данных измерений, предложил модельные подходы к наблюдаемым явлениям.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. В ней содержится 123 страницы машинописного текста, 41 рисунок, 10 таблиц и 116 ссылок на литературные источники.

Краткое содержание работы

Во Введении показана актуальность темы диссертации, проанализировано текущее состояние вопроса, обоснована основная цель исследования, подчеркнуты научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору современного состояния знаний о природе и характеристиках атмосферного субмикронного аэрозоля, роли аэрозольных частиц в окружающей среде и технологических процессах, рассматриваются основные этапы формирования атмосферного аэрозоля, методы определения характеристик аэрозольного и газового состава атмосферы.

По происхождению аэрозольные частицы делятся на первичные и вторичные. В первом случае аэрозоль выбрасывается источником в виде готовых частиц, во втором образование частиц происходит в объеме воздуха. Рассмотренная литературная информация об основных источниках атмосферных аэрозолей и характеристиках образующихся частиц указывает на то, что над континентом частицы размером более 1 мкм образуются из первичных источников механическим образом (ветровая эрозия почв), а за образование субмикронных частиц ответственны процессы типа газ-частица (горение, химические и фотохимические процессы), являющиеся источником вторичного аэрозоля. Однако заметная доля нерастворимой фракции субмикронных аэрозолей, содержащая элементы почвенного состава, дает возможность усомниться в доминирующей роли процессов газ-частица в формировании химического состава атмосферных частиц диаметром менее 1 мкм. Кроме того, субмикронные аэрозольные частицы регистрировались в процессе испытания на прочность стеклянных транспортных контейнеров, сопутствуют работе металлорежущего оборудования, вибрациям в помещении, наблюдаются в атмосфере пыльных бурь, где явно происходит механическое взаимодействие материалов. Во всех этих явлениях, по-видимому, возможно предположить образование первичных субмикронных аэрозольных частиц. Механизм образования аэрозоля в подобных случаях до сих пор недостаточно изучен, что вызывает повышенный интерес к вопросу.

Формирование всех вторичных частиц проходит стадию образования низколетучих веществ, которые либо сами формируют частицы, либо поглощаются поверхностью более крупных, входя в их состав. Низколетучие кары аэрозолеобразующих соединений (ПАОС) могут образовываться в результате атмосферных химических и фотохимических реакций из газовых предшественников - прекурсоров, а могут являться результатом прямой эмиссии. Литературные данные

свидетельствуют, что характерные времена аэрозольных процессов и время жизни прекурсоров укладываются в диапазон от 1 суток до 1 года. Время жизни ряда основных аэрозолеобразующих соединений в атмосфере не превышает 100 минут. Сравнение времен жизни показывает, что в цепи преобразований Прекурсор-ПАОС-Аэрозоль лимитирующей стадией является стадия формирования паров аэрозолеобразующих соединений.

Исследование процесса трансформации газ-частица подразумевает измерение концентрации и состава исходных газовых прекурсоров формирующихся аэрозольных частиц, а также промежуточных аэрозолеобразующих веществ. Существующие методы исследования можно условно разделить на связанные с отбором проб (на фильтр, подложку или сорбент) и аспирационные методы непрерывного анализа. Соответственно, все методы могут применяться либо для одновременного неразделяющего анализа и аэрозольной, и газовой компонент, либо только газовой с применением аэрозольных фильтров. Использование фильтров существенно ограничивает круг анализируемых веществ по физическим свойствам. С одной стороны, любой аэрозольный фильтр пропускает только те примеси из газовой фазы, которые успевают прийти в равновесие с фильтрующим материалом за время анализа или отбора пробы (давление паров $\geq 10^{-5}$ - 10^{-6} мм.рт.ст. при н.у.). С другой - нижний предел по размерам регистрируемых аэрозольных частиц составляет 3 — 5 нм. Следовательно, существует очевидный измерительный «пробел» между аэрозольными частицами и газовой фазой, в который и попадает интересный класс веществ - низколетучие пары аэрозолеобразующих соединений.

Таким образом, из обзора литературы следует:

1. Все вторичные аэрозольные частицы формируются посредством трансформации «Газ-Частица» и субмикронной области размеров.
2. Образование паров аэрозолеобразующих соединений (ЛАОС) является промежуточной и лимитирующей стадией процесса трансформации «Газ-Частица».
3. Свойства ПАОС во многом определяют свойства всех аэрозольных частиц.
4. Формирование ПАОС является наименее изученной стадией аэрозолеобразования.
5. Адекватных методов непосредственного определения физических и химических характеристик ПАОС не существует.
6. Ряд наблюдаемых экспериментальных фактов позволяет предположить наличие источников первичных субмикронных аэрозольных частиц, связанных с процессами разрушения и механического взаимодействия твердых тел.

Вторая глава представляет результаты экспериментального исследования механических процессов, приводящих к образованию аэрозоля диаметром менее 1мкм для различных материалов, содержит подробное описание всей используемой аппаратуры и особенностей ее совместного использования з проведенных экспериментах.

Для измерения концентрации, дисперсного состава и установления морфологии образующегося аэрозоля созданная экспериментальная установка содержала следующие устройства:

- Фотоэлектрический счетчик аэрозольных частиц АФАЧ для измерения концентрации и дисперсного состава аэрозольных частиц в размерном диапазоне 0.3- Юмкм.
- Диффузионный спектрометр аэрозолей ДСА, позволяющий измерять концентрацию и дисперсный состав аэрозольных частиц в диапазоне 0.003 - 0.2мкм. Прибор состоит из последовательно соединенных 8-ми канальной диффузионной батареи сетчатого типа, конденсационного укрупнителя частиц и фотоэлектрического счетчика. Распределение аэрозоля по размерам восстанавливается из счетной концентрации частиц, измеренной в разных каналах диффузионной батареи, с использованием известной зависимости коэффициента диффузии аэрозольных частиц от их размера.
- Вакуумный пробоотборник, на который с помощью форвакумного насоса проводился отбор частиц для исследования на электронном микроскопе. Минимальный размер частиц, определяемый по микрофотографиям, составлял 0.01 мкм.

Таким образом, одновременно измерялась концентрация и распределение частиц по размерам в диапазонах 0.003 - 0.2мкм (ДСА) и 0.3 - Юмкм (АФАЧ) И дополнительно, в ряде случаев, от 0,01 мкм по микрофотографиям. Диапазон измеряемых концентраций составляет от 1 до 10^7 частиц в см^3 . Высокие расходы воздуха, короткие тракты, использование балластных емкостей и электрического фильтра позволяет донести до измерительной аппаратуры даже частицы манометрового диапазона размеров, время жизни которых может быть крайне мало. Это является основной отличительной особенностью данной экспериментальной установки.

Для установления распространенности механических процессов, приводящих к образованию субмикронного аэрозоля, в опытах использовалось большое число доступных материалов, различных по своему происхождению, составу и физическим свойствам. В опытах по соударению и взаимному вращению образцов использовались гетинакс; силиконовая, вакуумная, углеродная (электропроводная), вулканизированная резина, фрагменты автомобильных покрышек; сталь, латунь; образцы асфальтного и бетонного покрытия автодорог. В опытах по разрыву использовалась плотная бумага, с разломом - стеклянный штапик, графитовые спектрографические электроды, стальные пластинки. В экспериментах с сыпучими материалами использовались гранулы силикагеля, различные образцы речного песка, а также эоловая (глинистая) песчаная почва прибрежных территорий соляных озер запада Новосибирской области. Таким образом, оказался охвачен круг материалов, часто встречающихся в быту, окружающей среде и используемых в промышленности.

Разнообразие видов механических процессов, включающих, в частности, разлом, соударение, перемещение сыпучих материалов, а также форм и физических свойств используемых образцов, потребовало разработки нескольких типов специализированных аэрозольных камер для устойчивого воспроизведения экспериментов. Создание камер позволило добиться воспроизводимости условий проведения экспериментов и исследовать влияние изменений характера протекания процессов на свойства образующихся аэрозольных частиц.

Измеренные характеристики аэрозоля, образующегося в различных процессах, обобщенно приведены в Таблице 1. Как следует из таблицы, практически все представленные процессы приводят к образованию аэрозоля размером менее микрона, что может свидетельствовать об общности наблюдаемого явления для всех видов механических взаимодействий. В ряде случаев наблюдается образование двух фракций аэрозольных частиц - нанометровой и среднedisперсной. Однако размер абсолютного большинства образующихся частиц составил менее 40нм в диаметре. Генерация аэрозоля характеризуется абсолютной воспроизводимостью. Эффективность генерации составляет от 10^3 до 10^{10} штук с квадратного сантиметра взаимодействующих или вновь образующихся поверхностей в случае разрушения. Данная величина рассчитывалась по измерениям концентрации частиц с учетом их взаимодействия и потерь в подводящих трактах. На рис. 1 в относительных единицах представлены размерные распределения образующихся частиц для различных материалов.

Таблица 1

Характеристики аэрозоля, образующегося в различных механических процессах

Материал	Производительность, ш.г.	Размер частиц	Процесс
Силикон. Резина - Латунь	$1.4 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$	10 - 15 нм	Соударение
Электропроводн. Резина - Латунь	$< 100 \text{ см}^{-2}$	-	Соударение
Вакуумная Резина	$3 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$	10 - 25 нм	Взаимное вращение
Авторезина - Асфальт	$< 100 \text{ см}^{-2}$	-	Взаимное вращение
Авторезина - Бетон	$< 100 \text{ см}^{-2}$	-	Взаимное вращение
Гетинакс	$3 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$	10 - 15 нм	Взаимное вращение
Бумага	$6 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$	$< 3 - 20 \text{ нм}$	Разрыв
Лабораторн. Стекло	$2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$	5 - 20 нм	Разлом
Графит	$7 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$	0.4 мкм	Разлом
Сталь	10^{10} см^{-2}	$< 3 - 20 \text{ нм}$	Разлом
Песок	$40 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, при 15 см/с*	0.4 мкм	Пересыпание
Песок	10^4 см^{-3}	$< 30 \text{ нм}$	Пересыпание (сальтация)
Силикагель	$140 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, при 15 см/с*	0.4 мкм	Пересыпание

* - скорость перемещения поверхности сыпучего материала

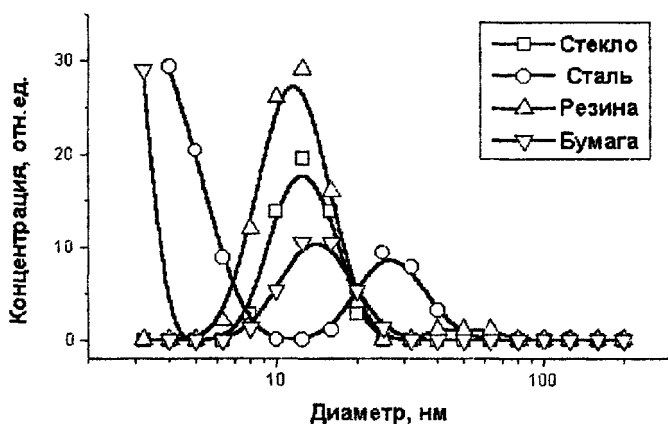


Рис. 1 Размерные спектры аэрозольных частиц, образующихся в механических процессах, полученные с помощью диффузионного спектрометра аэрозоля

Пустынные и полупустынные территории являются мощнейшим источником аэрозоля для континентальной атмосферы. Соударения зерен песка под действием воздушного потока, несомненно, являются процессом механическим. Поэтому отдельное внимание в работе уделено исследованию образования аэрозоля при перемещении песка. Для этого случая экспериментально зарегистрировано образование двух изолированных субмикронных аэрозольных фракций со средними размерами Мим и 0.4мкм. Генерация нанометровой фракции, установленная при помощи диффузионного спектрометра аэрозолей, является новым научным фактом, находящим косвенное подтверждение в результатах натурных измерений, полученных другими авторами. Генерация фракции размером 0.4мкм установлена с помощью фотоэлектрического счетчика частиц, а также исследованием проб аэрозоля на просвечивающем электронном микроскопе. Кроме того, с помощью сканирующего электронного микроскопа частицы диаметром 0.4мкм обнаружены на поверхности зерен песка в концентрации около 30 штук на ЮОмкм².

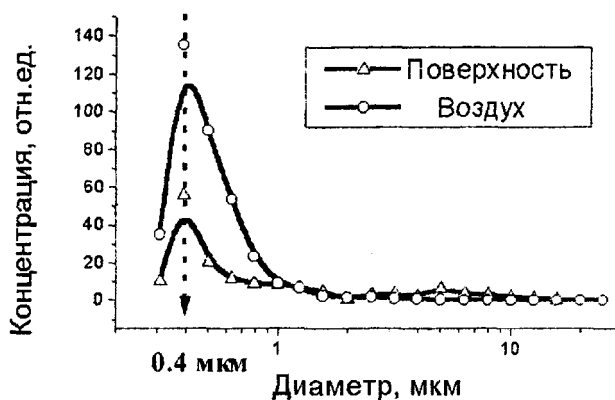


Рис. 2 Распределение по размерам частиц, находящихся на поверхности зерен песка и наблюдаемых в аэрозоле.

Идентичность размеров частиц на поверхности зерен и в аэрозоле (см. рис.2), на основании проведенных в работе расчетов, позволила предложить качественную модель образования частиц диаметром 0.4мкм при перемещении песка. Согласно модели, в процессе соударения зерен частицы с их поверхности "стряхиваются" на расстояние порядка собственного размера и сносятся за пределы зерна потоком, существующим внутри вязкого подслоя обтекающего зерно песка воздуха.

Третья глава посвящена разработке адекватной методики измерения массовой концентрации и коэффициента диффузии аэрозолеобразующих соединений.

Согласно литературным данным, основное количество субмикронных частиц в атмосфере сформировалось из вторичных источников в результате трансформации газ-частица. Наименее изученным этапом такой трансформации является формирование паров низколетучих аэрозолеобразующих соединений (ПАОС). Оптимальных методов измерения физико-химических характеристик ПАОС на сегодняшний день не существует. Для решения задач образования и трансформации аэрозоля, в первую очередь, необходимо знать массовое содержание и коэффициент диффузии формирующих его веществ. Знание этих величин эквивалентно знанию концентраций и констант реакций в задачах химической кинетики.

Принцип действия разработанной методики основан на улавливании низколетучих молекул и кластеров каплями водяного тумана, образующимися при резком охлаждении атмосферного воздуха парами жидкого азота. При последующем испарении капель молекулы и кластеры с их поверхности формируют частицы нанометрового диапазона, размер и концентрация которых может быть измерена. Принимая во внимание то, что коэффициент диффузии не зависит от плотности материала частиц, и предполагая их сферичность, можно вычислить суммарный объем таких частиц в единице объема воздуха. Эта величина представляет собой объем конденсированной фазы, который может образоваться из этих молекул и кластеров при их коагуляции самими с собой или частицами аэрозоля. В предположении единичной плотности конденсированного вещества, ее можно интерпретировать как массовую концентрацию. Схема работы метода проиллюстрирована нарис.3.

Следует отметить, что при большом числе водных капель, образовавшихся при охлаждении воздуха, присутствующий атмосферный аэрозоль не оказывает влияния на результаты измерений. Использование атмосферной воды в качестве поглотителя низколетучих веществ предохраняет систему от внесения посторонних примесей. Используемый для охлаждения воздуха жидкий азот по технологии его производства также не содержит низколетучих веществ, способных повлиять на качество результатов.

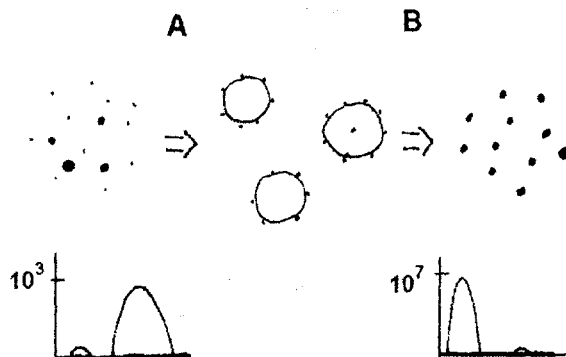


Рис.3 Принцип работы метода для определения концентрации низколетучих аэрозолеобразующих соединений в воздухе: А - при резком охлаждении начальной аэрозольно-газовой смеси парами жидкого азота спонтанно образуется большое количество капель воды в достаточном количестве содержащейся в атмосфере при положительной температуре; В - поверхность капель поглощает пар; низколетучих веществ, затем капли испаряются, а поглощенные вещества формируют регистрируемые аэрозольные частицы. В нижней части рисунка схематично приведены регистрируемые распределения аэрозольных частиц по размерам в начале и конце процесса.

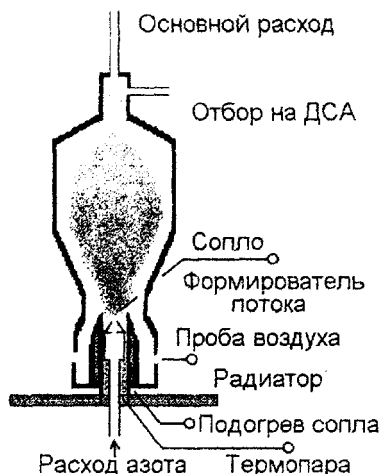


Рис.4 Схема устройства камеры смесителя

На практике работа метода реализована следующим образом (см. рис.4). В сосуде Дьюара располагается электрический испаритель азота. Пары азота при контролируемой температуре подаются в смесительную камеру - туманообразователь. При смешивании воздуха с парами азота образуются капли воды в концентрации, на несколько порядков превышающей концентрацию естественного аэрозоля. В верхней части камеры, имеющей температуру, близкую к окружающей, происходит испарение капель. Образующиеся частицы регистрируются диффузионным спектрометром аэрозоля ДСА. Для максимального снижения диффузионных потерь установка не имеет подводящих трактов, и воздух поступает непосредственно в смеситель.

Использование методики позволяет определять средние значения коэффициента диффузии аэрозолеобразующих веществ. Для этого воздух подается на вход туманообразователя через цилиндрические трубки различной длины. Отношение массы вещества, прошедшей через трубку, к ее полной массе, иначе - коэффициент проскока, позволяет определить коэффициент диффузии в рамках приближения Гормлея-Кеннеди.

Лабораторная проверка работы метода при помощи термokonденсационного генератора низкотетучих паров и частиц окислов вольфрама показала, что чувствительность метода при измерении массовой концентрации аэрозолеобразующих соединений составляет $\approx 1 \text{ нг/м}^3$.

В четвертой главе изложены результаты экспедиционной апробации методики для измерения характеристик атмосферных ПАОС, которая проводилась в 1999 - 2003 годах в рамках работ по экспедиционным грантам СО РАН во дворе ИХКиГ Новосибирского Академгородка, в пос. Ключи (Новосибирская область) и на побережье оз. Байкал в районе пос. Большие Коты (Иркутская область). Основными задачами проведения измерений ставилось определение массовой концентрации и коэффициента диффузии аэрозолеобразующих веществ в атмосфере, закономерностей их изменения. Такие измерения проводились впервые. Полученные данные позволяют определить основные источники атмосферных ПАОС, оценить их мощность, степень влияния и другие фундаментальные для задач аэрозолеобразования величины.

Пример измерения массовой концентрации ПАОС в Байкальском регионе приведен на рис.5. Средняя концентрация ПАОС составила $170\text{-}650\text{нг/м}^3$. С учетом измерения коэффициента диффузии, в предположении единичной плотности вещества и сферичности частиц ПАОС, массовая концентрация аэрозолеобразующих веществ соответствует кластерам диаметром $1\text{--}2.3\text{нм}$ в концентрации $0.5\text{--}4 \times 10^8\text{см}^{-3}$.

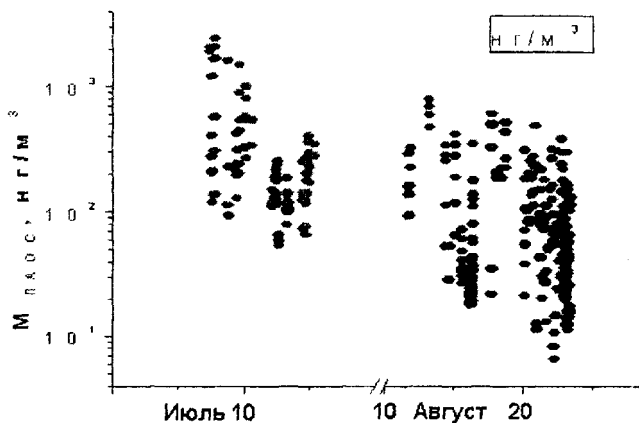


Рис.5 Массовая концентрация ПАОС в Байкальском регионе, результаты 2003 года. Измерения проводились круглосуточно каждые 3 часа. Разброс точек соответствует суточной динамике изменения концентрации аэрозолеобразующих веществ.

Одной из задач проводимых измерений является количественная оценка мощности источников ПАОС. Такая возможность появилась по результатам измерений в облачную погоду, когда возможно предположить незначительный вклад фотохимических процессов и малость антропогенного воздействия, а значит основным источником ПАОС могла являться только поверхность земли. Предполагая, что основным «стоком» для низколетучих веществ является гетерогенная поверхность аэрозольных частиц и что свойства ПАОС и поглощающего аэрозоля равномерны в вертикальном слое высотой 1км (характерная летняя высота атмосферного слоя перемешивания), в квазистационарном случае возможно оценить мощность поверхностного источника ПАОС (см. Табл.2).

Поток F с единицы поверхности в слой высоты h вещества с массовой концентрацией МПАОС И коэффициентом диффузии $D_{\text{ПАОС}}$ на сферические аэрозольные частицы размера $d_{\text{дсА}}$ в концентрации $N_{\text{дсА}}$ при 100% аккомодации можно выразить следующим образом:

$$F=2\pi d_{\text{дсА}} N_{\text{дсА}} D_{\text{ПАОС}} M_{\text{ПАОС}} h$$

Поскольку в нашем случае одновременно измерялась как массовая концентрация и коэффициент диффузии ПАОС, так и счетная концентрация и размер аэрозольных частиц, то выполнить такую оценку оказалось вполне возможным.

Таблица 2

Оценка мощности поверхностного источника природных аэрозолеобразующих веществ

Место изм. / параметр	$M_{\text{ПАОС}}$ нг/м ³	$D_{\text{ПАОС}}$ см ² /сек	$N_{\text{дсА}}$ см ⁻³	$d_{\text{дсА}}$ нм	F мкг/м ² /час
Ключи	7-10	0.11	5570	58.3	646
Б.Коты	170	0.019	2433	48.1	855
ИХКиГ	260	0.043	3700	30	2768

Как следует из таблицы, оценка эмиссии ПАОС с поверхности в наших экспедиционных условиях превышает полмиллиграмма с квадратного метра в час. Данное значение, по сравнению со скоростью выведения аэрозольных частиц из рассматриваемой системы, выглядит завышенным на несколько порядков величины. Возможная причина - наличие газофазного химического «стока» ПАОС в высокотлетучие соединения. Так, углеводороды терпенового ряда, являющиеся типичными низкотлетучими продуктами деятельности растений, могут эффективно окисляться озоном до ацетона и формальдегида. Однако в незначительных количествах существуют и низкотлетучие аэрозолеобразующие продукты подобных реакций окисления. По-видимому, в нашем случае мы имеем существенное преобладание химического «стока» ПАОС над аэрозольным. Иными словами, эффективность превращения низкотлетучих веществ в аэрозоль в атмосфере крайне невысока.

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертационной работы:

1. Разработана методика и реализован комплекс экспериментальной аппаратуры для исследования характеристик субмикронного аэрозоля, образующегося в процессах разрушения и механического взаимодействия различных материалов.
2. На основании проведенного экспериментального исследования установлено, что процессы разрушения и механического взаимодействия широкого круга материалов приводят к образованию субмикронных и ультрадисперсных аэрозольных частиц.
3. Предложена качественная модель генерации субмикронного аэрозоля в процессе перемещения зерен песка.
4. Разработана новая высокочувствительная методика для оперативного измерения массовой концентрации и коэффициента диффузии низколетучих веществ - предшественников аэрозоля, проведена апробация метода в лабораторных и природных условиях.
5. Впервые экспериментально получена информация о массовом содержании и коэффициенте диффузии низколетучих паров аэрозолеобразующих соединений в приземном слое атмосферы.
6. Проведена экспериментальная оценка мощности природных поверхностных источников низколетучих аэрозолеобразующих веществ.

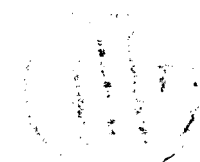
Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Козлов А.С, Пашенко С.Э., Бакланов А.М., Малышкин С.Б. и др. Исследование дисперсного состава аэрозоля и концентрации малых газовых примесей в умеренной и арктической воздушных массах // Опт. Атм. Ок. - 1997. - Т. 10, №6. - С. 673-680.
2. Апкилов А.Н., Бакланов А.М., Власенко А.Л., Дульцева Г.Г., Еременко С.И., Козлов А.С, Малышкин С.Б., Пашенко С.Э. Смоговая ситуация в г. Новосибирске в период с 5 по 11 октября 1997г//Опт.Атм.Ок. - 1998. -Т. 11, №12. - С. 1343-1345.
3. Козлов А.С, Апкилов А.Н., Бакланов А.М., Пашенко С.Э. и др. Исследование характеристик аэрозоля Телецкого озера // Опт.Атм.Ок. - 1998. - Т. 11, №6. - С. 640-644

4. Козлов А.С., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Пашенко С.Э. и др. Экспериментальная оценка относительного вклада гомогенного механизма образования аэрозоля в Западной Сибири // *Опт.Атм.Ок.* - 1999. - Т.12, № 12. - С. 1098-1104.
5. Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Козлов А.С., Малышкин СБ. Определение концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере // *Опт.Атм.Ок.* - 2000. - Т. 13, №6-7. - С. 644-647.
6. Козлов А.С. , Анкилов А.Н. и др. Исследование механических процессов образования субмикронного аэрозоля // *Опт.Атм.Ок.* -2000. - Т. 13, №6-7 - С 664-666.
7. Динамика концентрации и дисперсного состава субмикронных частиц в атмосфере пригорода / Власенко А.Л., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Еременко СИ., Козлов А.С., Пашенко С.Э. // *Физика окружающей среды.* - Томск, 2002, - С 27-31.
8. V.S. Kozlov, M.V. Panchenko, A.S. Kozlov, A.N. Ankilov et al. Instrumental and Technical Approach to Prompt Field Measurements of Size Distributions of Aerosol Absorbing and Scattering Characteristics // *Proceeding of 12th ARM Science Team Meeting Proceedings, St. Petersburg, Florida, April 8-12.* - 2002. - P. 1-6.

Подписано к печати "22" февраля 2005г.
Формат бумаги 60х84 1/16. Объём 2,0 печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 1401.
Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 356-600

02.00



22 MAR 2005