

## К вопросу об образовании вторичных аэрозолей в атмосфере

А.Г. Амиранашвили, В.А. Амиранашвили, Д.Д. Киркитадзе,  
Н.Г. Чнабришвили, К.М. Чочивили

Атмосферные аэрозоли играют существенную роль в прямых и косвенных радиационных эффектах, обуславливающих изменение глобального и локального климата. В целом, рост их содержания ослабляет приток солнечного излучения к земной поверхности, и действие атмосферных аэрозолей противоположно действию парниковых газов. Одним из важнейших компонентов атмосферного аэрозоля являются вторичные сульфатные образования естественного и антропогенного происхождения, имеющие высокую рассеивающую способность и хорошие конденсационные свойства. Источником вторичных сульфатных аэрозолей являются естественные и антропогенные газовые соединения серы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). Эти газы в результате ряда фотохимических реакций, особенно во влажной среде, в присутствии озона и других примесей, преобразуются в аэрозольные частицы размерами, существенно влияющими на оптические свойства атмосферы, микрофизические и электрические свойства облаков и др. Ионизирующее излучение значительно ускоряет скорость этих реакций [1-4].

В частности, о влиянии сульфатного аэрозоля на оптические свойства атмосферы свидетельствуют следующие оценки, приведенные в работе [5]. К настоящему времени доля антропогенной эмиссии аэрозолей составляет всего около 11 % от общего количества годового поступления аэрозолей от всех источников. Однако, доля антропогенных аэрозолей в среднелобальном значении аэрозольной оптической толщи атмосферы составляет около 45 %. При этом, доля сульфатного аэрозоля антропогенного происхождения в значении аэрозольной оптической толщи атмосферы составляет 19% при доле эмиссии этих аэрозолей от общей всего 4.1 %. Вклад же всех сульфатных аэрозолей в значение аэрозольной оптической толщи атмосферы составляет 33 % при доле их эмиссии 7%. В условиях же крупных промышленных городов, а также в окружающей их местности, роль сульфатного аэрозоля в вариациях оптических характеристик атмосферы может быть еще выше, а в ряде случаев иметь и доминирующий характер. В связи с указанным весьма важен мониторинг сульфатного аэрозоля, а в случаях, если для этого не имеется возможности, хотя бы проведение оценок образования аэрозоля указанного типа при различных условиях.

Для оценки образования вторичных сульфатных аэрозольных частиц в приземном слое воздуха Тбилиси воспользуемся данными, приведенными в работе [4]. В частности в этой работе в результате проведения лабораторных экспериментов было показано, что во влажном воздухе при наличии двуокиси серы и озона (0.53 и 0.1 мг/ куб. м соответственно) находилось около 8400 /куб.см ядер Айткена. Присутствие радона в этой смеси в количестве 7.4 Бк/ куб. м увеличивало содержание ядер Айткена в воздухе примерно в 2.9 раза. Добавление этилена в количестве 0.12 мг/ куб. м к смеси влажный воздух + двуокись серы + озон + радон увеличивало содержание ядер Айткена по сравнению со смесью влажный воздух + двуокись серы + озон в 7.9 раза, а по сравнению со смесью воздух + двуокись серы + озон + этилен – в 4.4 раза. В смеси влажный воздух + двуокись серы + радон образования ядер Айткена не происходили. Таким образом, наличие радона (или ионизации воздуха) способствует усилению процессов образования вторичных аэрозолей при реакциях газ – частица.

В этой же работе были представлены данные о среднemesячных значениях содержания в приземном слое воздуха пункта Тромбэй (вблизи г. Бомбей, Индия) ядер

Айткена, двуокиси серы, озона, этилена и радона. Всего 14 месяцев в период с 1982 по 1983 гг. Результаты статистического анализа указанных данных представлены в табл. 1 и 2.

Табл. 1

Статистические характеристики концентрации ядер Айткена (N), двуокиси серы (X1), озона (X2), этилена (X3) и радона (X4) в приземном слое воздуха Тромбэй по данным [4].

Параметр	N 1000/куб. см	X1 мг/куб. м	X2 мг/куб. м	X3 мг/куб. м	X4 Бк/куб. м
Среднее	80,2	0,012	0,022	0,015	2,2
Станд. откл.	33	0,0062	0,019	0,016	1,6
Минимум	20	0,0045	0,002	0,0017	0,3
Максимум	148	0,025	0,057	0,062	5

Табл. 2

Корреляционная матрица между N, X1, X2, X3 и X4.

Параметр	N	X1	X2	X3	X4
N	1				
X1	0,74	1			
X2	0,04	0,16	1		
X3	0,28	0,36	0,66	1	
X4	0,67	0,49	0,17	0,46	1

Как следует из этих таблиц изменение состава воздуха в указанный период происходило в следующих пределах: двуокиси серы – от 0.0045 до 0.025 мг/ куб. м при среднем значении 0.012 мг/ куб. м; озона – от 0.002 до 0.057 мг/ куб. м при среднем значении 0.022 мг/ куб. м; этилена – от 0.0017 до 0.062 мг/ куб. м при среднем значении 0.015 мг/ куб. м; радона – от 0.3 до 5 Бк/ куб. м при среднем значении 2.2 Бк/ куб. м. Отметим, что относительная влажность воздуха изменялась от 40 до 86%.

Содержание в воздухе Тромбэй ядер Айткена хорошо коррелирует с концентрацией двуокиси серы и радона (коэффициенты корреляции соответственно составляют + 0.74 и + 0.67). Причем эта связь имеет устойчивый характер для всего представленного ряда наблюдений. Корреляция содержания N с концентрацией этилена и озона в целом незначима (+ 0.28 и +0.04 соответственно), хотя авторы отмечают, что в определенных условиях эти корреляционные связи могут быть высокими. Так, например, при концентрациях приземного озона более 0.015 мг/куб. м коэффициент корреляции между N и X2 был близок к 0.6. Множественный регрессионный анализ, проведенный нами, показал, что совокупный коэффициент корреляции между N, концентрацией двуокиси серы (X1), содержанием озона (X2), этилена (X3) и радона (X4) составляет +0.83. Уравнение множественной регрессии, связывающее концентрацию ядер Айткена с содержанием в воздухе Тромбэй двуокиси серы и радона имеет вид:

$$N = (29 + 3000 X1 - 126 X2 - 166 X3 + 9.1 X4) 1000/ \text{куб.см} \quad (1)$$

где: X1... X3 – в мг/ куб. м; X4 – в Бк/ куб. м

Анализ уравнения множественной регрессии (1) показывает, что изменчивость одного из параметров X1... X4 в пределах вариационного размаха при неизменных средних значениях остальных влияет на изменчивость N следующим образом: изменчивость X1 может привести к вариациям N в пределах 75%, X2 – 8,6%, X3 – 12,4%, X4 – 52,1%. Таким

образом основную роль в изменчивости концентрации ядер Айткена играют двуокись серы и радон. Наличие озона с концентрацией по крайней мере 0.002 мг/ куб. м уже создает условия для образования ядер Айткена в воздухе из двуокиси серы, содержание которых мало зависит от вариаций приземного озона в указанном выше диапазоне изменения его концентрации. Однако при увеличении концентрации озона роль его в изменчивости N возрастает. Наличие этилена также способствует увеличению содержания в воздухе ядер Айткена.

В качестве иллюстраций на рис. 1 и 2 по отдельности представлены соотношения между концентрацией ядер конденсации, двуокиси серы и радона.

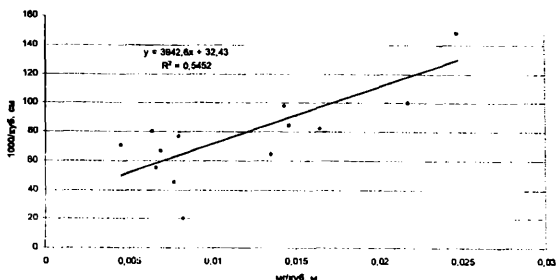


Рис. 1

Соотношение между концентрацией ядер Айткена и двуокисью серы в Тромбэй.

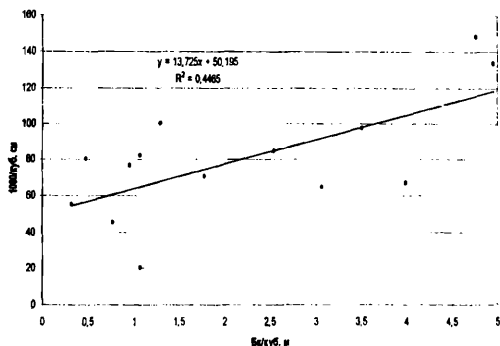


Рис. 2

Соотношение между концентрацией ядер Айткена и радонем в Тромбэй.

Учитывая вышеуказанное вместо уравнения множественной регрессии (1) удобнее пользоваться более простым уравнением регрессии с двумя переменными :

$$N = (27 + 2900 X_1 + 8.3 X_4) 1000/ \text{куб.см} \quad (2)$$

Совокупный коэффициент корреляции между  $N$ ,  $X_1$  и  $X_4$  равен 0,82 и мало отличается для случая уравнения с четырьмя переменными. При средних значениях  $X_1 = 0.012$  мг/ куб. м вариации в воздухе  $X_4$  от минимальных до максимальных значений (0.3-5 Бк/ куб. м ) в условиях Тромбэй могут изменить содержание ядер Айткена от 64000 до 103000 в куб. см . При средних значениях  $X_4 = 2.2$  Бк/ куб. м и вариациях  $X_1$  от минимальных до максимальных значений изменяют  $N$  от 58000 до 120000 в куб. см .

Отметим, что в приземном слое атмосферы в ионизацию воздуха кроме радона и короткоживущих продуктов его распада вносят вклад космическое излучение, бета и гамма излучение поверхности земли. Без радона и продуктов его распада интенсивности ионизации в приземной атмосферы примерно составляет 5.5 пар ионов/ куб. см сек. Радон, радий А и радий С' в равновесной концентрации радона 1.0 Бк/ куб. м создают в 1 куб. см воздуха ежесекундно около 0.8 пар ионов. Таким образом в приземном слое воздуха г. Тромбэй интенсивность ионизации в среднем в месяц составляла 7.3 пар ионов/ куб. см сек при вариациях от 5.8 до 9.5 пар ионов/ куб. см сек. Это значит, что при средних значениях  $X_1$  рост интенсивности ионизации в приземном слое Тромбэй в 1.6 раза приводил к росту  $N$  также в 1.6 раза.

В Тбилиси среднемесячная относительная влажность приземного воздуха в течение года варьирует в пределах от 57 до 75% [6]. Содержание радона по данным многолетних наблюдений в среднем в месяц изменяется от 1.8 до 9.3 [7]. Соответственно интенсивность ионизации в приземном слое воздуха в Тбилиси в среднем в месяц примерно меняется в пределах от 7 до 13 пар ионов/ куб. см сек. Содержание двуокиси серы и озона в приземной атмосфере г. Тбилиси в 1985-1990 гг в среднем соответственно составляло 0.11 и 0.038 мг/ куб. м, а в 1991-1996 гг соответственно – 0.01 и 0.054 мг/ куб. м. [8]. Этого вполне достаточно для образования вторичных сульфатных аэрозольных частиц. Таким образом, условия в Тромбэй и Тбилиси (по крайней мере для последних лет) во многом сходны. Исходя из этого предположим, что содержание  $N$  в Тбилиси связано с  $X_1$  и  $X_4$  также как и в Тромбэй соотношением (2). Тогда в период с 1985 по 1990 гг при средней концентрации  $X_1$  в Тбилиси 0.11 мг/ куб. м концентрация  $N$  сульфатного происхождения в среднем в год составляла примерно 400000 в куб. см , а в период с 1991 по 1996 гг при содержании  $X_1$  в количестве 0.01 мг/ куб. м – примерно 100000 в куб. см.

Справедливость этих оценок можно подтвердить также следующими расчетами. Масса сульфатных аэрозолей субмикронного размера (0.002-0.004) мкм составляет примерно 5% от общей их массы [1]. Соответственно в Тбилиси в 1985-1990 гг среднегодовое количество сульфатов в этом диапазоне размеров составляло примерно 0.75 мкг/куб.м [9]. Плотность сульфатных аэрозолей равна примерно 1.8 г/ куб.см [1]. Несложные вычисления показывают, что при концентрации ядер Айткена в Тбилиси 400000 в куб. см их весовое содержание в указанном выше субмикронном диапазоне размеров могло варьировать в пределах 0.24-1.9 мкг/ куб. м. Таким образом для грубых оценок содержания сульфатных ядер конденсации в приземном слое воздуха г. Тбилиси в зависимости от концентрации в воздухе диоксида серы и радона выражение (2) вполне приемлемо. Соответственно можно оценить, что уменьшение содержания двуокиси серы в приземной атмосфере г. Тбилиси в 1991-1996 гг по сравнению с 1985-1990 гг в 11 раз привело к уменьшению количества сульфатных ядер конденсации в 4 раза. Это, по всей видимости, способствовало резкому росту по сравнению с городами Европы концентрации приземного озона в Тбилиси в последний период времени из-за значительного уменьшения его расхода в реакциях образования вторичных сульфатных аэрозолей[8].

Ядра Айткена слабо влияют на оптические свойства атмосферы. Однако в результате коагуляционных процессов происходит их трансформация в являющиеся оптически активными аэрозольные частицы размерами более 0.1 мкм . Таким образом аэрозольная оптическая толща атмосферы по крайней мере косвенно связана с содержанием в атмосфере аэрозолеобразующих газов и ионизацией воздуха [1]. Причем в различных регионах в зависимости от характера загрязненности воздуха газовыми и твердыми примесями эти

связи могут быть самыми различными и их исследование имеет несомненный интерес. Рассмотрим влияние некоторых из указанных выше факторов на изменчивость аэрозольной оптической толщи атмосферы в условиях Грузии. Здесь мы ограничимся тремя факторами – минеральным аэрозолем, тропосферным озоном и радоном. Для этой цели воспользуемся данными самолетных измерений концентрации минеральных аэрозолей радиусом более 0.35 мкм и содержания радона в нижней тропосфере над территорией Грузии [10], данными об аэрозольной оптической толще атмосферы в Тбилиси, Телави и Цалке [11] рассчитанных в соответствии с методикой [12], а также данными об общем содержании озона в Тбилиси и Абастумани. Тбилиси является урбанизированным городом с высоким уровнем загрязненности воздуха. Под его влиянием находится Кахетинский регион, где загрязненность атмосферы радиационно-активными аэрозолями мало отличается от Тбилиси [11]. Абастумани и Цалка являются высокогорными станциями с относительно низким уровнем загрязнения атмосферы. Разность высот между Тбилиси, Цалкой и Абастумани немногим больше одного км. Если мы возьмем разность в значениях аэрозольной оптической толщи атмосферы и общего содержания озона соответственно между Тбилиси и Цалкой ( $Y_t$ ) и Тбилиси и Абастумани ( $X_5$ ), то эти величины будут характеризовать уровень антропогенного загрязнения атмосферы над Тбилиси аэрозолями и озоном.

Для Кахетии нам удалось сопоставить данные 11 случаев одновременных самолетных измерений минеральных аэрозолей и радона с наземными измерениями аэрозольной оптической толщи атмосферы ( $Y_k$ ), проведенными в июне-июле 1973 г. По данным вертикального зондирования атмосферы было рассчитано общее содержание аэрозолей и радона в вертикальном столбе воздуха толщиной от 1 до 3 км (соответственно  $X_6$  и  $X_7$ ).

В табл. 3 представлены статистические данные об  $Y_t$  и  $X_5$  в 1973-1990 гг.

Табл. 3

Статистические характеристики разности общего содержания озона и аэрозольной оптической толщи атмосферы между Тбилиси и Абастумани и Тбилиси и Цалкой

Параметр	Год	Зима	Весна	Лето	Осень
<b>Разность общесодержания озона между Тбилиси и Абастумани, ЕД (<math>X_5</math>)</b>					
Среднее	9	-14.3	7.9	27.6	12.1
Станд. откл.	10.3	16.2	20.8	10.9	13.6
Минимум	-12	-46	-57	1	-3
Максимум	26	9	36	47	41
<b>Разность аэрозольной оптической толщи атмосферы между Тбилиси и Цалкой (<math>Y_t</math>)</b>					
Среднее	0.066	0.061	0.072	0.071	0.061
Станд. откл.	0.018	0.027	0.033	0.027	0.025
Минимум	0.042	0.029	0.031	0.028	0.021
Максимум	0.102	0.127	0.137	0.129	0.121
Корреляция $Y_t$ с $X_5$	0.34	0.49	0.12	0.31	0.21

Как следует из табл. 3 между содержанием тропосферного озона над Тбилиси и разностью аэрозольной оптической толщи атмосферы между Тбилиси и Цалкой в целом отмечается положительная корреляционная связь. Учитывая, что минеральные аэрозоли способствуют уменьшению содержания озона, расходуя его на свое окисление [10], в данном случае положительная корреляция обусловлена участием озона в генерировании вторичных аэрозолей, вносящих существенный вклад в изменчивость аэрозольной оптической толщи атмосферы. Иными словами уровень коррелированности вторичных аэрозолей с озоном будет зависеть от количества в атмосфере минеральных аэрозолей. Чем последних больше, тем корреляция ниже, и наоборот. В то же время при слишком большом количестве вторичного аэрозоля указанная корреляция также может ослабевать, если количество образующегося озона в тропосфере меньше его расхода на создание вторичных аэрозолей и

окисление минеральных. Подробный анализ полученных в табл. 3 результатов дело будущего. Здесь отметим, что как и в работе [4], так и в нашем случае корреляция озона с вторичными аэрозолями тем выше, чем выше содержание озона. Так, для летнего сезона при значениях X5 выше 15 ДЕ величина коэффициента корреляции между Yт и X5 растет до 0.55. В качестве иллюстрации приведем рис. 3, на котором представлено соотношение между Yт и X5 для данного случая.

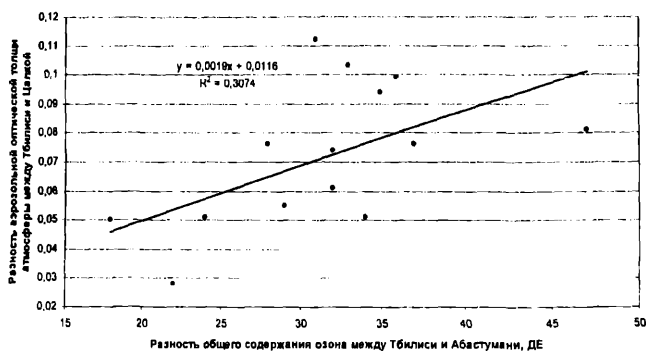


Рис. 3

Связь разности аэрозольной оптической толщи атмосферы между Тбилиси и Цалкой с разностью общего содержания озона между Тбилиси и Абастумани

Наконец, рассмотрим эффекты влияния на аэрозольную оптическую толщу атмосферы минерального аэрозоля и ионизирующего излучения. В табл. 4 представлены статистические данные об общем содержании над территорией Кахетия в вертикальном столбе воздуха толщиной 1-3 км аэрозолей радиусом более 0.35 мкм (X6) и радона (X7), а также аэрозольной оптической толщи атмосферы в Телави (Yт) для 11 случаев в июне-июле 1973 г.

Табл. 4

Статистические характеристики X6, X7 и Yт

Параметр	X6, млрд/кв. м	X7, тыс. Бк/кв.м	Yт
Среднее	4.45	3.68	0.176
Станд. откл.	1.08	1.62	0.046
Минимум	6.24	6.6	0.222
Максимум	3.1	1.11	0.042

Корреляционная матрица

X6, млрд/кв. м	1		
X7, тыс. Бк/кв.м	0.14	1	
Yт	0.21	0.56	1

Как следует из табл. 4, между радонам и аэрозольной оптической толщиной атмосферы имеется достаточно высокая корреляционная связь. Уравнение множественной регрессии, связывающее Yт с X6 и X7 имеет вид:

Изменчивость аэрозольной оптической толщи атмосферы при изменениях в пределах вариационного размаха  $X_6$  составляет 10.5 %, а  $X_7$  – 48.6 %. Таким образом можно предположить, что в данном случае по крайней мере для летнего сезона года вариации аэрозольной оптической толщи атмосферы в основном обусловлены вторичными аэрозолями.

#### Литერატურა

1. Аэрозоль и климат, под ред. Кондратьева К.Я., Л., Гидрометеиздат, 1991, 1-542.
2. Aerosol-Cloud-Climate Interactions, 1993: Edited by Hobbs P.V., Acad. Press. Inc., 237 p.
3. Батчер С., Чарсон Р. – Введение в химию атмосферы, М., Мир, 1977, 1-270.
4. Muralcedhoran T.S., Subba Ramu M.C., Vohrak G., 1984: Experimental Studies of the Formation of Aitken Nuclei in the Atmosphere, Eleventh Int. Conf. on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei, 3-8 September 1984, Budapest, Hungary, Preprint, v. 1, p.p. 52-57.
5. IPCC, 1995: Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Edited by Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A., et al., Cambridge University Press, Cambridge, UK.
6. Климат Тбилиси, под ред. Сванидзе Г.Г. и Папинашвили Л.К., Санкт-Петербург, Гидрометеиздат, 1992, 1-230.
7. Стыро Б.И., Голуб Т.В. – Временной ход радиоактивности продуктов распада радона в приземном слое атмосферы, Тр. Ин-та физики АН Лиг. ССР, Физика атмосферы, N 7, “Мокслас”, 1981, 53-55.
8. Amiranashvili A., Amiranashvili V., Gzirishvili T., Gunia G., Intskirveli L., Kharchilava J.- Variations of the Weight Concentrations of Dust, Nitrogen Oxides, Sulphur Dioxide and Ozone in the Surface Air in Tbilisi., Proc. 15th Int. Conf. on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Rolla, Missouri, USA, 2000, August, 6-11, AIP, Conference Proc., vol. 535, Melville, New York, 2000, 793-795.
9. Гуния Г.С. – Вопросы мониторинга загрязнения атмосферы на территории Грузии, дисс. на соиск. уч. степ. докт. геогр. наук, Тбилиси, 1994, 1-251, ( на груз. языке ).
10. Амиранашвили А.Г., Гзиришвили Т.Г. - Аэрозоли и ледяные кристаллы в атмосфере, Тбилиси, Мецниереба, 1991, 1-113.
11. Amiranashvili A., Amiranashvili V., Tavartkiladze K. – Dynamics of the aerosol pollution of the atmosphere in Georgia in 1956-1990, J. Aerosol Sci, Pergamon, vol. 30, Suppl. 1, 1999, S667-S668.
12. Таваркиладзе К.А. – Моделирование аэрозольного ослабления радиации и методы контроля загрязнения атмосферы, Тбилиси, Мецниереба, 1989, 1-203.

## აგმოსფეროში მეორადი აეროზოლების წარმოქმნის საკითხები

ა. ამირანაშვილი, ე. ამირანაშვილი, დ. კირკიტაძე,  
ნ. ჭიაბრიშვილი, ქ. ჩოჩიშვილი

### რეზიუმე

შეფასებულია აგმოსფეროში გოგირდის ორქანვის, ოზონისა და რადონის გავლენა აგმოსფეროში მეორადი აეროზოლების წარმოქმნაზე. ჩატარებულია მინერალური აეროზოლების, ოზონისა და რადონის როლის შეფასება აეროზოლური ოპტიკური

სიმკვრივის ვარიაციებში. ნაჩვენებია, რომ აღმოსაველეთ საქართველოს პირობებში რადონი და ტროპოსფერული ოზონი თამაშობს მნიშვნელოვან როლს მეორადი აეროზოლების წარმოქმნაში.

## **To a question about the formation of secondary aerosols in the atmosphere**

**A.G. Amiranashvili, V.A. Amiranashvili, D.D. Kirkitadze, N.G. Chiabrishvili,  
Q.M. Chochishvili**

### **Abstract**

Effect of sulfur dioxide, ozone and radon on formation of aerosols in the atmosphere was evaluated. The evaluation of the role of mineral aerosols, ozone and radon on variations of the atmospheric aerosol optical depth is carried out. It is shown that under the conditions of eastern Georgia radon and tropospheric ozone play important role in the formation of secondary aerosols.