

Влияние относительной влажности воздуха на результаты оптико-акустических измерений аэрозольного поглощения в приземном слое атмосферы

В.С. Козлов, М.В. Панченко, А.Б. Тихомиров,
Б.А. Тихомиров, В.П. Шмаргунов*

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

Поступила в редакцию 27.12.2010 г.

Обсуждаются результаты синхронных приземных измерений в зимний период года коэффициента аэрозольного поглощения на длинах волн 532 и 1064 нм и массовой концентрации сажи в частицах, проведенных с помощью методов импульсной оптико-акустической (ОА) спектроскопии и оптической аэталометрии соответственно. Установлено, что при увеличении относительной влажности воздуха от 30 до 90% наблюдается монотонное уменьшение сигнала импульсного ОА-спектрометра в среднем на 30–40%. Анализ полученных данных показал, что ОА-метод эффективен при исследованиях поглощения лазерного излучения в диапазоне низких значений влажности, т.е. при измерениях коэффициента аэрозольного поглощения «сухих» сажесодержащих частиц. Для корректных измерений аэрозольного поглощения при повышенной относительной влажности воздуха (60–90%) необходимо проводить корректировку чувствительности (дополнительную калибровку) ОА-спектрометров.

Ключевые слова: субмикронный атмосферный аэрозоль, сажа, оптико-акустический спектрометр, аэталометр, относительная влажность воздуха; atmospheric submicron aerosol, soot, optical-acoustical spectrometer, aethalometer, relative humidity of air.

Введение

Относительная влажность воздуха RH является одним из основных метеорологических параметров атмосферы. Изменения микрофизических и оптических характеристик атмосферного аэрозоля тесно связаны с изменениями RH [1–3]. С ростом относительной влажности, как правило, возрастает содержание воды в составе частиц, что приводит к увеличению коэффициента аэрозольного рассеяния оптического излучения в атмосфере [3].

Аэрозольное поглощение коротковолнового излучения в атмосфере определяется главным образом аэрозольными частицами, содержащими сажу (микрористаллический углерод) [4–6]. Массовая концентрация сажи M_c в приземном слое воздуха средних широт варьирует обычно от 0,1 до 10 мкг/м³ [5, 6]. Для характеристики эффективности аэрозольного поглощения σ излучения с длиной волны $\lambda = 550$ нм часто используют значение $\sigma(550) = k(550)/M_c^{-1} = 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см., например,

[5, 7]) и соответствующие значения коэффициента аэрозольного поглощения $k(550) = 1 \div 100 \text{ Мм}^{-1}$.

Слабое аэрозольное поглощение в атмосфере маскируется эффектами рассеяния. Поэтому эксперимент по исследованию зависимости аэрозольного поглощения от RH на атмосферных трассах является если и осуществимой, то очень сложной задачей.

Измерения характеристик слабого аэрозольного поглощения в атмосферном воздухе чаще всего проводятся с использованием фильтровых методов измерений [8]. С этой целью аэрозольные частицы, содержащие сажу, накапливаются на фильтре в процессе прокачки через него атмосферного воздуха, после чего регистрируется изменение пропускания фильтром оптического излучения и определяется коэффициент аэрозольного поглощения. Из-за искажающего влияния рассеяния излучения фильтровые методы дают завышенные данные о коэффициенте аэрозольного поглощения [9]. Изменение влажности воздуха приводит к дополнительным погрешностям фильтровых измерений, в том числе в определенных случаях даже к регистрации отрицательного поглощения [10].

Другим общепризнанным методом получения данных об аэрозольном поглощении в воздухе является метод лазерной оптико-акустической (ОА) спектроскопии [см., например, 10–14]. Суть метода заключается в генерации ОА-сигнала аэрозодем при

* Валерий Степанович Козлов (vkozlov@iao.ru); Михаил Васильевич Панченко (pmv@iao.ru); Алексей Борисович Тихомиров (ga9hai@iao.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru); Владимир Петрович Шмаргунов (vpsh@iao.ru).

поглощении лазерного излучения и соответствующего измерения амплитуды акустического сигнала, которая пропорциональна коэффициенту аэрозольного поглощения. В настоящее время в измерениях успешно применяются методы резонансной [10–13] и импульсной [14] ОА-спектроскопии. ОА-метод имеет высокую чувствительность: минимально детектируемый коэффициент поглощения спектрометров k_{\min} [10–14] достигает величины $\sim 0,4 \text{ Мм}^{-1}$. Молекулярное поглощение в этом случае мало и проявляется как небольшая добавка к аэрозольному поглощению. Кроме того, ОА-метод позволяет проводить эксперименты с аэрозольными частицами, находящимися непосредственно в атмосферном воздухе. Эти достоинства являются определяющими для эффективного применения ОА-метода в исследованиях слабого неселективного аэрозольного поглощения.

Несмотря на то что экспериментальным исследованиям аэрозольного поглощения посвящено значительное количество работ, зависимость аэрозольного поглощения от влажности воздуха остается мало изученной. В работах [10, 15] при измерениях поглощения излучения атмосферным аэрозолем и аэрозолем, генерируемым при сгорании древесины, наблюдалось уменьшение амплитуды сигнала резонансного ОА-детектора на 20–40% с увеличением относительной влажности воздуха от 10 до 90%.

В настоящей статье рассмотрена зависимость эффективности поглощения излучения с длинами волн 532 и 1064 нм атмосферным аэрозолем от относительной влажности воздуха методом импульсной ОА-спектроскопии.

Результаты комплексного эксперимента

Эксперимент проводился в зимний период года в Институте оптики атмосферы СО РАН (окраина

г. Томска). Объектом исследования был реальный атмосферный аэрозоль в приземном слое воздуха. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Поглощение импульсного излучения ИАГ-лазера ($\lambda = 532$ и 1064 нм) регистрировалось с помощью ОА-спектрометра с временным разрешением сигналов [14]. Массовая концентрация сажи регистрировалась с помощью аэталометра, обеспечивающего измерения ослабления излучения с $\lambda \sim 900$ нм слоем частиц на аэрозольном фильтре [14]. Исследуемый воздух забирался в оптические ячейки приборов по воздуховодам с высоты 3 м от поверхности земли. Температура воздуха вне здания за период измерений составляла $T < -10$ °С. Поэтому сажеосодержащий аэрозоль в воздухе, нагретом до комнатной температуры (25 °С), можно считать «сухим». В воздухозаборном тракте ОА-спектрометра был установлен увлажнитель воздуха, схема и принцип работы которого приведены в [3]. Увлажнитель обеспечивал изменение относительной влажности в диапазоне $RH = 10$ –90%. Величина RH измерялась с помощью датчика относительной влажности и температуры ДВ2ТС (ООО «Микрофор»), вмонтированного в ОА-ячейку. В воздухозаборных магистралях ОА-спектрометра и аэталометра также были установлены аэрозольные фильтры типа АФА-ХП («аэрозольный фильтр», см. рис. 1), переключение на которые позволяло очищать исследуемый воздух от аэрозоля (сажи) и тем самым проводить оптические измерения по чистому воздуху.

Временные ходы по результатам одновременных измерений массовой концентрации сажи в составе аэрозольных частиц и коэффициента аэрозольного поглощения излучения с длиной волны 532 и 1064 нм представлены на рис. 2.

Корреляционная связь коэффициента аэрозольного поглощения (показания ОА-спектрометра)

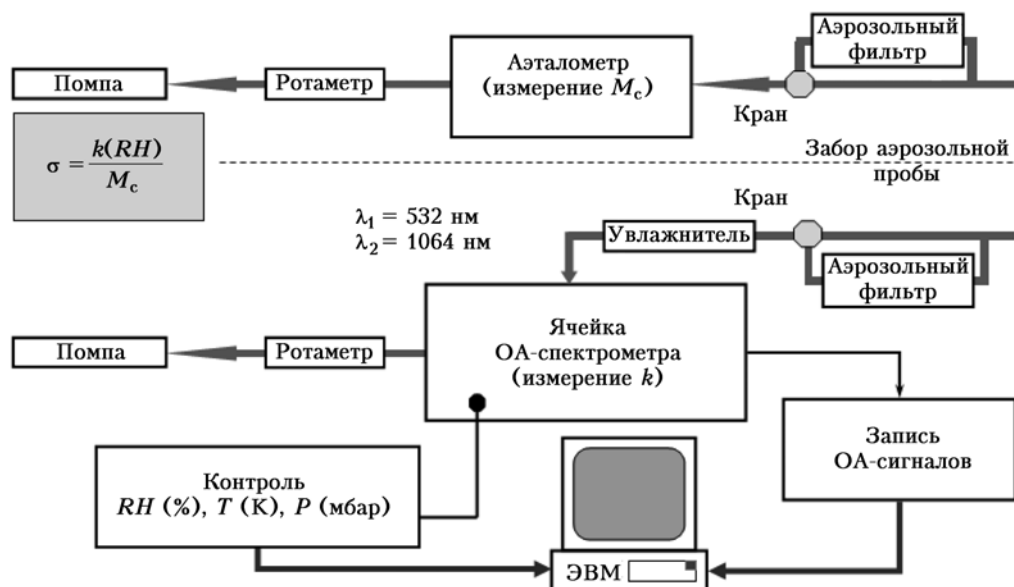


Рис. 1. Схема установки для исследования зависимости эффективности аэрозольного поглощения от относительной влажности воздуха

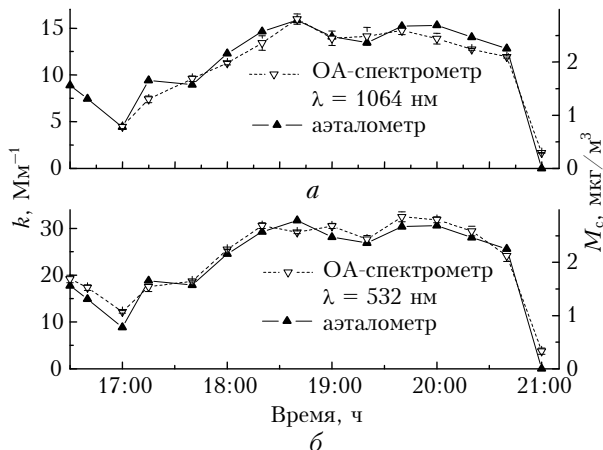


Рис. 2. Временные ходы коэффициента аэрозольного поглощения k излучения с длиной волны 1064 (а) и 532 нм (б) и массовой концентрации сажи M_c в атмосферном аэрозоле при относительной влажности воздуха $RH = 11\%$. Последние временные точки на графиках получены при предварительной очистке проб воздуха с помощью обоймы из аэрозольных фильтров

с массовой концентрацией сажи (показания аэталометра) для сухого ($RH = 11\%$) и увлажненного ($RH = 70$ и 80%) атмосферного аэрозоля иллюстрируется рис. 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что в отсутствие сажевого аэрозоля ($M_c = 0$, т.е. когда пробы воздуха забираются через аэрозольные фильтры) ОА-спектрометр регистрирует некоторое остаточное поглощение.

Остаточное поглощение излучения с $\lambda = 1064$ нм изменяется в зависимости от величины влажности воздуха, возрастая от $0,25 \text{ Мм}^{-1}$ при $RH = 11\%$ до $0,83 \text{ Мм}^{-1}$ при $RH = 80\%$. В экспериментах [16] установлено, что молекулярное поглощение излучения с длиной волны $\lambda = 1064$ нм в воздухе определяется в основном молекулярным кислородом. При отсутствии в воздухе водяного пара релаксация возбужденных молекул кислорода и генерация акустического сигнала происходят, главным образом, из-за столкновений $\text{O}_2\text{--O}_2$ и $\text{O}_2\text{--N}_2$. Данный процесс является относительно медленным и, согласно [17], характеризуется временем колебательно-поступательной релаксации $\tau_{VT} \sim 10^{-2}$ с при давлении воздуха $P = 1$ бар.

Столкновения молекул кислорода с молекулами водяного пара являются более эффективными в преобразовании энергии возбуждения в поступательную энергию молекул в атмосферном воздухе и значительно, предположительно на несколько порядков, уменьшают время релаксации τ_{VT} . В научной литературе содержатся данные для столкновений $\text{H}_2\text{O--H}_2\text{O}$: $\tau_{VT}P \sim 10^{-9}$ с·бар [18]. Для столкновений возбужденных молекул водяного пара с молекулами кислорода и азота $\tau_{VT}P$ на два порядка больше, но остается значительно меньше, чем τ_{VT} для столкновений $\text{O}_2\text{--O}_2$ и $\text{O}_2\text{--N}_2$. Таким образом, водяной пар является катализатором преобразования энергии возбужденных молекул кислорода в поступательную энергию молекул, что и является причиной отмеченного выше нарастания

амплитуды ОА-сигнала с увеличением RH при поглощении излучения $\lambda = 1064$ нм.

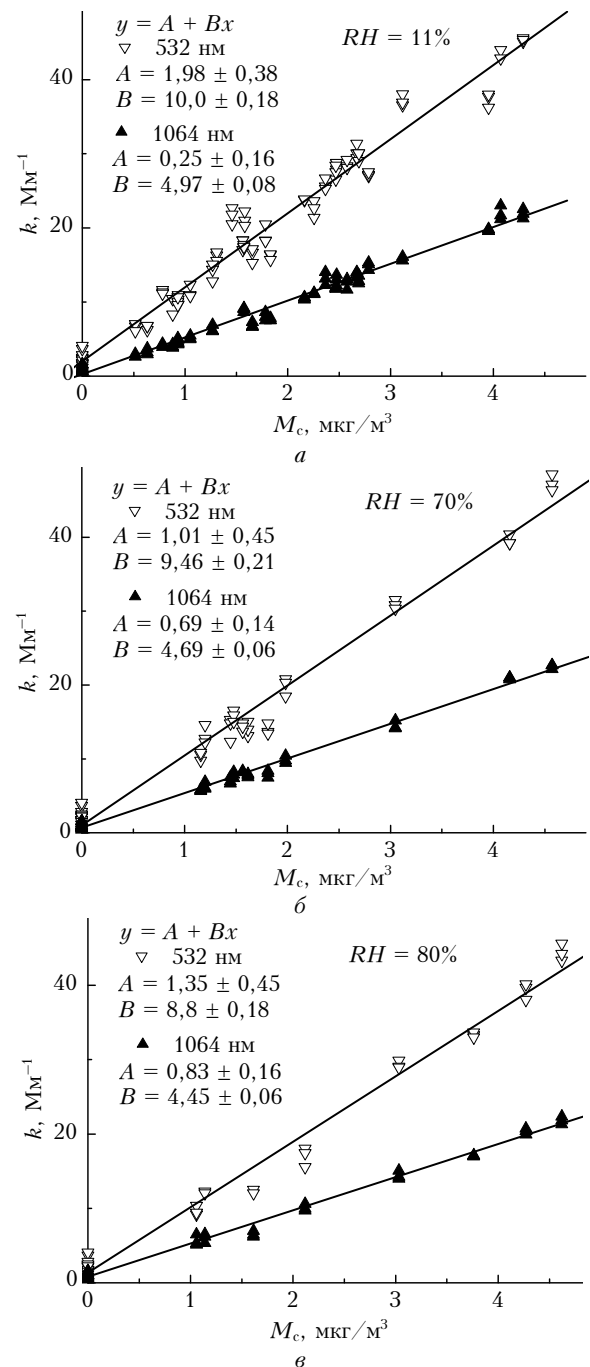


Рис. 3. Линейная корреляционная связь между коэффициентом аэрозольного поглощения k излучения с длинами волн 532 и 1064 нм и массовой концентрацией сажи M_c в воздухе для «сухого» (а) и увлажненного (б, в) атмосферного аэрозоля

На длине волны $\lambda = 532$ нм остаточное поглощение несколько больше, чем на $\lambda = 1064$ нм (см. рис. 3). Мы связываем это поглощение с молекулами NO_2 . Сечение поглощения излучения с $\lambda = 532$ нм двуокисью азота $S_{\text{NO}_2} \approx 1,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [19]. Концентрация молекул NO_2 в приземном воздухе варьирует

от 5 до 50 ppb [20], что соответствует изменению коэффициента поглощения излучения с $\lambda = 532$ нм в пределах от 1,5 до 15 Мм^{-1} . В целом такое поглощение больше поглощения, наблюдаемого в наших измерениях. Однако если учитывать взаимодействие молекул NO_2 с молекулами водяного пара, то следует ожидать уменьшения остаточного поглощения в результате прокачки проб воздуха через увлажнитель, что и наблюдается в наших измерениях (см. рис. 3).

Коэффициент аэрозольного поглощения на $\lambda = 1064$ нм в 2 раза меньше, чем аэрозольное поглощение излучения с $\lambda = 532$ нм. Параметр линейной регрессии B для указанных длин волн в пределах экспериментальных погрешностей отличается в 2 раза при всех значениях RH (см. рис. 3), что соответствует теоретической спектральной зависимости эффективности аэрозольного поглощения коротковолнового излучения в атмосферном воздухе $\sigma \sim \lambda^{-1}$ [21].

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости эффективности аэрозольного поглощения на $\lambda = 532$ и 1064 нм от относительной влажности воздуха, полученные нами с помощью импульсного и авторами [10] с помощью резонансного ОА-спектрометра.

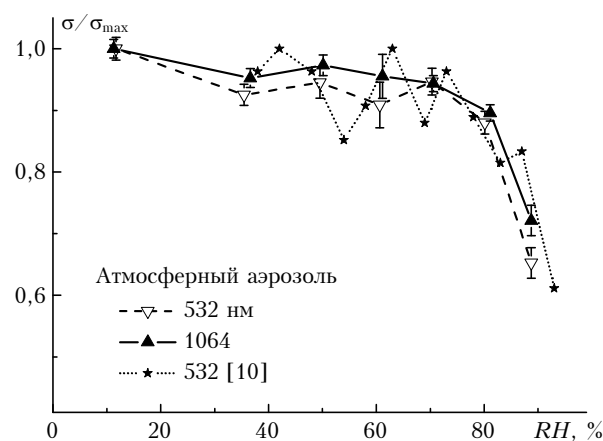


Рис. 4. Зависимости эффективности аэрозольного поглощения для двух длин волн лазерного излучения в реальной атмосфере от относительной влажности воздуха

Видно, что полученные с помощью разных ОА-спектрометров результаты качественно согласуются друг с другом, а увеличение относительной влажности воздуха от 60 до 90% приводит к уменьшению амплитуды ОА-сигнала на 30–40%. Согласно работам [10, 15] уменьшение эффективности аэрозольного поглощения σ для увлажненных аэрозолей обусловлено не действительным уменьшением коэффициента аэрозольного поглощения, а особенностью работы ОА-метода в условиях повышенной влажности воздуха.

При измерениях с помощью ОА-метода поглощения излучения «влажными» аэрозольными частицами эффективность генерации акустического сигнала уменьшается по сравнению со случаем, когда исследуется сухая основа аэрозоля. Энергия излучения, поглощенная входящей в состав аэро-

зольных частиц сажей, тратится на нагрев и испарение «обволакивающих» частицы молекул воды, в результате чего чувствительность ОА-спектрометра уменьшается. В качестве другой причины уменьшения сигнала ОА-спектрометра с увеличением RH авторы работы [15] рассматривают так называемый «коллапс аэрозольных частиц», приводящий к уменьшению аэрозольного поглощения на 6%. Третья причина может быть связана с уменьшением концентрации аэрозольных частиц за счет их «пленения» в увлажнителе.

Анализ приведенных в настоящей статье и известных литературных данных позволяет считать, что существующие для оценки аэрозольного поглощения методики использования ОА-метода имеют определенные границы применимости и в основном эффективно работают лишь при изучении поглощения лазерного излучения сухой основой атмосферного аэрозоля. В связи с этим представленные на рис. 4 результаты нельзя считать отражающими реальную картину изменения аэрозольного поглощения с ростом влажности воздуха и достаточными для количественных оценок параметра конденсационной активности по поглощению. Таким образом, корректные измерения коэффициента аэрозольного поглощения требуют создания новых моделей, более детально описывающих процессы преобразования энергии оптического излучения в акустические сигналы, а также разработки инструментальных методик, учитывающих изменение чувствительности ОА-спектрометров в зависимости от влажности воздуха в широком диапазоне ее изменения.

Заключение

Результаты одновременных приземных измерений коэффициента аэрозольного поглощения на длинах волн 532 и 1064 нм (ОА-методом) и массовой концентрации сажи в частицах (методом аэталометрии) показали наличие высокой линейной корреляционной связи вариаций этих характеристик для заданных значений относительной влажности воздуха в диапазоне 10–90%. Исследована зависимость сигнала импульсного ОА-спектрометра от относительной влажности воздуха, и установлено, что при увеличении относительной влажности воздуха от 30 до 90% амплитуда сигнала уменьшается на 30–40%, что согласуется с некоторыми результатами опубликованных исследований.

ОА-метод эффективно работает при исследованиях поглощения лазерного излучения в интервале низких значений влажности, т.е. при изучении поглощения «сухими» сажесодержащими частицами. Для измерений характеристик аэрозольного поглощения в условиях повышенной влажности воздуха (60–90%) необходимо проводить корректировку чувствительности ОА-спектрометров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 03-05-64787, 03-05-06038).

1. Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Киселев А.А., Рышкевич Г.И. Факторы структурной изменчивости сажи

- // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 1998. Т. 34, № 3. С. 345–356.
2. Colbeck I., Appleby L., Hardman E.J., Harrison R.M. The optical properties and morphology of cloud-processed carbonaceous smoke // *Aerosol Sci.* 1990. V. 21, N 4. P. 527–538.
 3. Панченко М.В., Свириденков М.А., Терпугова С.А., Козлов В.С. Активная спектронейфелометрия в исследовании микрофизических характеристик субмикронного аэрозоля // *Оптика атмосфер. и океана.* 2004. Т. 17, № 5–6. С. 428–436.
 4. Розенберг Г.В. О природе аэрозольного поглощения в коротковолновой области спектра // *Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана.* 1979. Т. 15, № 12. С. 1280–1292.
 5. Moosmuller H., Arnott W.P., Rodgers C.F., Chow J.C., Frazier C.A., Sherman L.E., Dietrich D.L. Photoacoustic and filter measurements related to aerosol light absorption during the Northern Front Range Air Quality Study (Colorado 1996/1997) // *J. Geophys. Res.* D. 1998. V. 103, N 21. P. 28149–28157.
 6. Козлов В.С., Панченко М.В., Яушева Е.П. Особенности временной изменчивости содержания мелкодисперсного аэрозоля и сажи в приземном слое воздуха // *Тез. докл. VII Междунар. симпози. «Оптика атмосферы и океана».* Томск, 2000. С. 125.
 7. Dillner A.M., Stein C., Larson S.M., Hitzenberger R. Measuring of mass extinction efficiency of elemental carbon in rural aerosol // *Aerosol Sci. and Technol.* 2001. V. 35, N 6. P. 1009–1021.
 8. Horvath H. Atmospheric light absorption – a review // *Atmos. Environ.* 1993. V. 27A. P. 293–317.
 9. Bodhaine B.A. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and South Pole // *J. Geophys. Res.* D. 1995. V. 100, N 5. P. 8967–8975.
 10. Arnott W.P., Moosmüller H., Sheridan P.J., Ogren J.A., Raspet R., Slaton W.V., Hand J.L., Kreidenweis S.M., and Collett J.L. Photoacoustic and filter-based ambient aerosol light absorption measurements: Instrument comparisons and the role of relative humidity // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108, N 1. 4034. doi: 10.1029/2002JD002165.
 11. Arnott W.P., Moosmüller H., Rogers C.F., Jin T., and Bruch R. Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. P. 2845–2852.
 12. Krämer L., Bozoki Z., Niessner R. Characterisation of a mobile photoacoustic sensor for atmospheric black carbon monitoring // *Analyt. Sci.* 2001. V. 17 (Special issue). P. 563–566.
 13. Lack D.A., Lovejoy E.R., Baynard T., Pettersson A., Ravishankara A.R. Aerosol Absorption Measurement using Photoacoustic Spectroscopy: Sensitivity, Calibration, and Uncertainty Developments // *Aerosol. Sci. and Technol.* 2006. V. 40, N 9. P. 697–708.
 14. Tikhomirov A.B., Firsov K.M., Kozlov V.S., Panchenko M.V., Ponomarev Y.N., Tikhomirov B.A. Investigation of spectral dependence of shortwave radiation absorption by ambient aerosol using time-resolved photoacoustic technique // *Opt. Eng.* 2005. V. 44, N 7. P. 071203 1–11.
 15. Lewis K.A., Arnott W.P., Moosmüller H., Chakrabarty R.K., Carrico C.M., Kreidenweis S.M., Day D.E., Malm W.C., Laskin A., Jimenez J.L., Ulbrich I.M., Huffman J.A., Onasch T.B., Trimborn A., Liu L., Mishchenko M.I. Reduction in biomass burning aerosol light absorption upon humidification: roles of inorganically-induced hygroscopicity, particle collapse, and photoacoustic heat and mass transfer // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9, N 22. P. 8949–8966.
 16. *Континуальное поглощение атмосферного водяного пара в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра: Отчет по гранту РФФИ № 04-05-64569-а* (http://grant.rubr.ru/forms/2005/print_all.asp?proj=375424_2005_1).
 17. Weitz E., Flynn G. Laser studies of vibrational and rotational relaxation in small molecules // *Annual Rev. Phys. Chem.* 1974. V. 25. P. 275–315.
 18. Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N., Hess P., Moore C.B. Vibrational relaxation of water vapor // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67, N 9. P. 4053–4061.
 19. Arnott W.P., Moosmuller H., Walker I.W. Nitrogen dioxide and kerosene-flame soot calibration of photoacoustic instruments for measurement of light absorption by aerosol // *Rev. sci. instrum.* 2000. V. 71, N 12. P. 4545–4552.
 20. <http://www.iao.ru/ru/measure/>
 21. Bergstrom R.W., Russel P.B., Hignett P.J. Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: prediction and results from TARFOX experiment and implications for aerosol single scattering albedo // *Atmos. Sci.* 2002. V. 59, N 3. P. 567–577.

V.S. Kozlov, M.V. Panchenko, A.B. Tikhomirov, B.A. Tikhomirov, V.P. Shmargunov. Influence of the relative air humidity on results of photoacoustic measurements of aerosol absorption in atmospheric air.

The paper discusses results of synchronous near-surface measurements of the aerosol absorption coefficient at wavelengths of 532 and 1064 nm and the mass concentration of Black Carbon by the methods of pulsed photoacoustic (PA) spectroscopy and optical aethalometry in the winter period. It has been found that as the relative air humidity increases from 30 to 90%, the signal of the pulsed PA spectrometer decreases monotonously, on the average, by 30–40%. The analysis of the data obtained has shown that the PA method is efficient for investigations of the laser radiation absorption in the range of low humidity values, that is, for measurements of the aerosol absorption coefficient of “dry” carbonaceous particles. For correct measurements of the aerosol absorption at an increased relative humidity of air (60–90%), the correction of the sensitivity (additional calibration) of PA spectrometers is necessary.