

УДК 551.511.32+551.516.6

## О ВЗАИМОВЛИЯНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В АТМОСФЕРНОМ АЭРОЗОЛЕ

© 2020 г. А. Н. Ермаков<sup>а</sup>\*, А. Е. Алоян<sup>б</sup>, В. О. Арутюнян<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский пр., 38, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт вычислительной математики им. Г.И. Марчука РАН, ул. Губкина, 8, Москва, Россия

\*e-mail: polclouds@yandex.ru

\*\*e-mail: aloyan@m.inm.ras.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 07.08.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

В работе рассматривается влияние сульфата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на конденсацию малолетучих органических компонентов в атмосферном аэрозоле. Физико-химический анализ проведен (модель UNIFAC) на примере конденсации продукта фотохимических превращений изопрена и α-пинена в атмосфере: ISNP. В работе приводятся расчетные данные об изменчивости массового содержания ISNP, массовой концентрации частиц аэрозоля и их фазовом состоянии при различных температурах (*T*) и относительных влажностях воздуха (RH). Найдено, что переход органического компонента в водную фазу аммиачно-сульфатных частиц наблюдается лишь при определенных сочетаниях *T* и RH. При этом в сравнении с конденсацией в отсутствие сульфата аммония содержание ISNP при заданных *T* и RH оказывается как меньшим, так и более высоким. По результатам расчетов найдено также, что формирующиеся частицы смешанного состава характеризуются большей гигроскопичностью и большей склонностью к переходу в капли (*miscible liquid phase*) при влажности воздуха меньшей, чем для частиц, включающих лишь сульфат аммония.

**Ключевые слова:** аэрозоль, фотохимическое старение, сульфат аммония, гигроскопичность, конденсация, термодинамика

**DOI:** 10.31857/S0002351520010034

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на важность учета климатообразующего потенциала частиц органического аэрозоля (ОА), их влияние на тепловой баланс атмосферы остается по-прежнему неопределенным [1, 2]. Причины видятся не только в разнообразии компонентов и морфологии этих частиц, но и в наличии в их составе минеральных соединений, в том числе воды. Их присутствие в составе ОА вызвано низким содержанием органических соединений (ОС) в атмосфере и их конденсацией на ядрах конденсации (*preexisting particles*) или частицах высохшей капельной влаги облаков (*aerosol seed*) [3]. Такой механизм возникновения ОА наряду с их старением заставляет считаться также и с возможными химическими реакциями между минеральными и органическими компонентами в частицах. Так, в [4–6] рассматривалась возможность гетерогенных каталитических процессов и процесса кислотного гидролиза с участием минеральных и органических компонентов частиц смешанного состава. В [7–10] сообщалось, что ОС в аэрозоле могут оказывать влияние на гиг-

роскопичность неорганических компонентов аэрозоля. При этом масштабы и направление этого влияния остаются противоречивыми [3]. В [11] нами отмечалось положительное влияние влажности воздуха на конденсацию ISNP в аэрозольные частицы в атмосфере, что удалось связать с переходом его молекул в формирующуюся при этом водную фазу частиц. Цель данной работы — проследить за влиянием сульфата аммония — одной из главных компонент ядер конденсации и частиц высохших облачных капель на конденсацию в атмосфере малолетучего ISNP.

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Источником малолетучих компонентов в атмосфере, конденсация которых на ядрах конденсации ведет к формированию частиц вторичного аэрозоля, служат химические и фотохимические превращения первичных ОС естественного и антропогенного происхождения (изопрен, α-пинен и мн. др.) [2]. Так, в [12, 13] сообщалось о регистрации в воздухе частиц неорганического аэро-

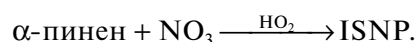
золя “загрязненных” полиароматическими углеводородами (от 7 до 100 нг/м<sup>3</sup>). В [14] отмечалось, что массовая концентрация атмосферного аэрозоля в Пекине не менее чем на 2/3 обусловлена присутствием в частицах компонентов органического происхождения. В шлейфах природных пожаров содержащих сульфатные частицы фиксировались органические соединения, включающих нитро и сульфатные группы [15]. Их присутствие также свидетельствует о химических реакциях с участием ОС и минеральных компонентов в частицах. В [16] с применением 3D региональной модели нами исследовалась динамика формирования, а также пространственно-временная изменчивость содержания “загрязненных” ОС аэрозольных частиц над очагами лесных и торфяных пожаров. В отсутствие пересыщения конденсация ОС рассматривалась на инертных (сульфатных и генерируемых очагом горения сажевых) аэрозольных частицах. При этом исключалась присущая сульфатным частицам гигроскопичность, т.е. их склонность при колебаниях температуры и RH спонтанно поглощать или терять атмосферную влагу. Эти свойства характеризуют значениями относительной влажности воздуха, по достижению которых кристаллы таких соединений или их растворы самопроизвольно поглощают (*efflorescence point*,  $RH_{\text{eff}}^{298}$  (0.32)) или теряют влагу (*deliquescence point*,  $RH_{\text{del}}^{298}$  (0.8)), трансформируясь при этом в водный раствор или кристаллическое состояние. В скобках приводятся значения рассматриваемых  $RH_i^{298}$  для сульфата аммония при  $T = 298.15$  [17].

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для рассмотрения влияния аммиачно-сульфатных частиц на конденсацию ОС и их массовое содержание в аэрозольной фазе в атмосфере в работе использовалась модель UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) [18]. Данная полупырическая модель, базирующаяся на предложенной Ленгмюром концепции “*group-contribution concept*”, демонстрирует удовлетворительное согласие предсказываемых на ее основе свойств для широкого круга композиций ОС и минеральных соединений [18]. Более подробно основы этой модели были описаны нами в [11]. В настоящее время модель UNIFAC (Standard) интегрирована в *Extended Atmospheric Inorganic Model (E-AIM [19])*, что позволяет производить и вычисления необходимых при физико-химическом анализе абсолютных значений коэффициентов активности отдельных ионов. Рассматриваемые в E-AIM многокомпонентные системы включают в водной фазе как неорганические электролиты, в том числе кристаллические соли, гидраты и ионные компоненты, так и растворенные органические соединения (кислоты, спирты и др.), а гидрофобная фаза со-

держит только органические соединения, например, алканы и другие неполярные соединения. В качестве стандартного состояния для перечисленных выше веществ в водной фазе рассматривается их состояние при бесконечном разведении.

Рассматриваемый в качестве модельного ОС малолетучий компонент ISNP – продукт фотохимических преобразований в атмосфере первичных изопрена (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) и α-пинена (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), характеризующихся значительной эмиссией [20]:



Ключевую роль при этом играют т.н. “ночные” нитратные радикалы (NO<sub>3</sub>), а также радикалы HO<sub>2</sub>, высокие концентрации которых над очагами лесных и торфяных пожаров даже в дневное время (до ~10<sup>9</sup> см<sup>-3</sup>) обеспечиваются значительными концентрациями озона, оксидов азота и формальдегида [16]. Не слишком длинная углеродная цепь ISNP и несколько гидрофильных групп (–OH, –OOH, –NO<sub>2</sub>) в составе его молекул благоприятствуют их переходу в водную фазу аэрозоля.

При выполнении расчетов (“on line” в пакете E-AIM) в соответствии с [21] и др. компонент ISNP рассматривался как переохлажденная жидкость. Предварительно были найдены температурные зависимости давления насыщения индивидуального ISNP ( $P_{\text{ISNP}}^{\circ}$ ) и его коэффициента распределения между газовой и безводной аэрозольной фазами в сухом воздухе ( $K_{\text{ISNP}}$ , м<sup>3</sup>/мкг [11]).

При  $T = 298.15$  К:  $P_{\text{ISNP}}^{\circ} = 1.23 \times 10^{-10}$  атм и  $K_{\text{ISNP}} \approx 1$  м<sup>3</sup>/мкг [11]. Отсюда следует, что при  $T = 298.15$  К для термодинамически равновесного распределения рассматриваемого компонента поровну между газовой в аэрозольной фазами содержание ISNP в сухом воздухе не должно превышать  $2K_{\text{ISNP}}^{-1}$  ( $\approx 2$  мкг/м<sup>3</sup>), а при  $T = 288$  К приблизительно на порядок ниже ( $\approx 0.2$  мкг/м<sup>3</sup>).

При расчетах парциальных давлений  $P_{\text{ISNP}}$  над трехкомпонентными частицами ISNP–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, содержанием в них ISNP и сульфата аммония и их зависимости от температуры и RH производились, принимая во внимание процессы диссоциации электролитов и фазовые переходы, а также формирования продуктов их взаимодействия с водой. В их числе диссоциация сульфата аммония на ионы и выход в газовую фазу летучих компонентов:  $\text{NH}_3(\text{gas}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{gas}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$ ;  $(P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{SO}_4})_{T=298.15} = 6.5708 \times 10^{-40}$  атм<sup>3</sup> и  $3\text{NH}_3(\text{gas}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{gas}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{cr})$ ,  $(P_{\text{NH}_3}^3 P_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2)_{T=298.15} = 5.713 \times 10^{-69}$  атм<sup>5</sup>,  $\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{gas})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{gas})$  [19], а также формирование гидратов серной кислоты ( $K_{\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n}$ ) в водной фазе аэро-

золя:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 1.6468,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $9.4383 \times 10^{-4}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ;  $1.464 \times 10^{-2}$  [22]. Здесь  $(P_{\text{NH}_3}^i P_{\text{H}_2\text{SO}_4}^i)_{T=298.15}$  и  $(K_{\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n})_{T=298.15}$  — константы равновесия фазовых переходов и константы равновесия формирования индивидуальных гидратов серной кислоты (в расчете на мольную долю компонентов) при  $T = 298.15$  К. Как и ранее [11], расчеты производились при фиксированном содержании в атмосфере ISNP ( $m_{\text{ISNP-gas}} = 1.9715$  мкг/м<sup>3</sup>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера приводится сравнение рассчитанных при  $T = 298.15$  К зависимостей равновесных парциальных давлений ISNP ( $P_{\text{ISNP}}$ , атм) от мольной доли воды ( $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ) в водной фазе аэрозольных частиц, включающих соответственно 2 и 3 компонента: “вода/ISNP” и “вода/ISNP/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”. Пунктиром и светлыми значками показаны  $P_{\text{ISNP}}$  над двухкомпонентными частицами. Их величины находились с использованием закона Рауля (пунктир) для идеальных растворов ( $P_{\text{ISNP-Rault}} = P_{\text{ISNP}}^\circ(1 - N_{\text{H}_2\text{O}})$ ) и модели UNIFAC (светлые кружки). Темные кружки — рассчитанные  $P_{\text{ISNP}}$  над трехкомпонентными частицами, массовое содержание сульфата аммония в которых принималось равным  $m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \approx 3.3$  мкг/м<sup>3</sup> ( $2.5 \times 10^{-8}$  моль/м<sup>3</sup>). Отметим, что по данным натурных экспериментов содержание минеральных соединений в аэрозольных частицах в атмосфере колеблется в пределах 0.2–100 мкг/м<sup>3</sup>.

По результатам расчетов было найдено, что рост RH сопровождается увеличением массового содержания воды в водной фазе частиц обеих видов (см. рис. 2), а также их массового содержания в атмосфере (не показано). Наблюдаемое при  $0.1 \leq N_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.8$  снижение парциального давления ISNP в ряду:  $P_{\text{ISNP-Rault}} > P_{\text{ISNP-UNIFAC}_2} > P_{\text{ISNP-UNIFAC}_3}$  отражает отклонения от аддитивности при переходе от идеальных ( $P_{\text{ISNP-Rault}}$ ) к реальным двухкомпонентным ( $P_{\text{ISNP-UNIFAC}_2}$ ) и трехкомпонентным ( $P_{\text{ISNP-UNIFAC}_3}$ ) растворам. Здесь и далее цифры в подстрочнике обозначает принадлежность к двухкомпонентным и трехкомпонентным частицам аэрозоля. Внимание привлекает также, что частицы смешанного состава поглощают атмосферную влагу при влажностях воздуха, значительно уступающих по абсолютной величине  $\text{RH}_{\text{eff}}^{298}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) \approx 0.3-0.35$ . Подобный рост гигроскопичности частиц смешанного состава отмечался и в лабораторных экспериментах при изучении конденсации продуктов фотоокисления изопрена на частицах сульфата аммония [3]. Возвращаясь к обсуждению результатов наших рас-

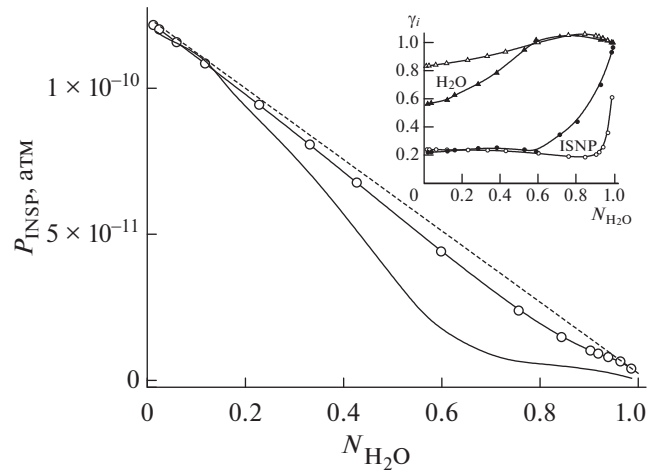


Рис. 1.

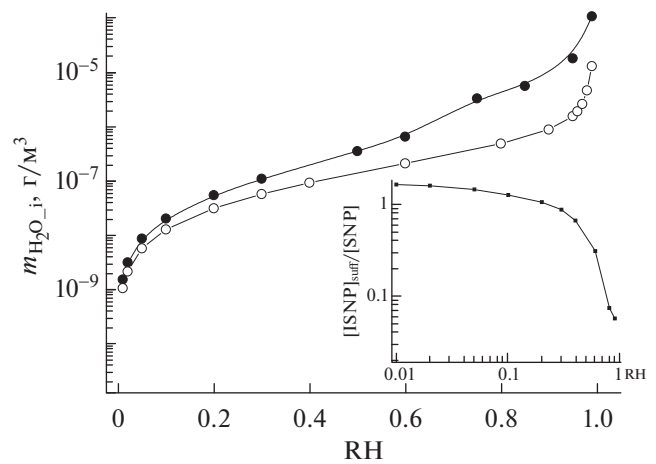


Рис. 2.

четов, отметим, что, вопреки низким влажностям воздуха ( $\ll \text{RH}_{\text{ef}}^{298}$ ), содержание воды в водной фазе частиц смешанного состава при заданной влажности превышает таковое в двухкомпонентных частицах. Так, при  $\text{RH} = 0.3$ , например,  $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.06$ , а  $m_{\text{H}_2\text{O}_3} = 0.12$  мкг/м<sup>3</sup> (см. рис. 2).

В [11] нами отмечалось, что причиной конденсации ISNP и поглощения частицами атмосферной влаги, ведущей к формированию двухкомпонентных частиц в атмосфере, является переход его молекул в растворенное состояние. Это обуспечивает благоприятный энергетический баланс суммы взаимодействий в водной фазе частиц гидрофильных и гидрофобных групп молекул ISNP друг с другом и с молекулами воды. В результате действующая концентрация H<sub>2</sub>O в водной фазе, т.е. активность воды ( $a_w$ , безразмерная) и давление паров воды над частицами, снижается, что

при постоянстве RH обеспечивает их поступление из воздуха, а вместе с этим рост размеров частиц и их массовой концентрации (см. рис. 2). На снижение  $a_w$  указывают рассчитанные коэффициенты активности воды ( $\gamma_{H_2O\_2}$ ), см. вставку на рис. 1. Их значения оказываются меньшими по абсолютной величине, чем найденные из выражения  $\gamma_{H_2O} = P_{H_2O} / P_{H_2O}^\circ \cdot N_{H_2O}$ . Здесь  $\gamma_{H_2O}$  и  $P_{H_2O}$  – коэффициент активности воды (в расчете на мольную долю) и давление паров воды над двухкомпонентными частицами, рассчитанное в соответствии с законом Рауля для идеальных растворов, т.е. в отсутствие межмолекулярных взаимодействий ISNP/вода, ведущих к отклонениям от аддитивности.

Найденный в аналогичных условиях ( $T$ , RH,  $m_{ISNP}$ ) прирост содержания воды в трехкомпонентных частицах следует единственно связывать с усилением гигроскопичности сульфата аммония в водной фазе частиц в присутствии ISNP. Причиной выступает высокая растворимость сульфата аммония, что обуславливает электролитическая диссоциация его молекул на ионы. Вместо одной молекулы сульфата аммония в водной фазе возникает два аммонийных и один сульфатный ион, т.е. три частицы. Появление этих ионов в дополнении к межмолекулярным взаимодействиям в двухкомпонентных частицах порождает множественные межионные (двух, трех и более частичные), а также ион-дипольные взаимодействия в концентрированной по сульфатным и аммонийным ионам водной фазе частиц. Их энергетика и служат причиной снижения  $\gamma_{H_2O\_3}$  и  $a_{w\_3}$  (не показано), в том числе и при невысоких  $N_{H_2O}$  (см. вставку на рис. 1). На значимую роль этих взаимодействий в изменениях  $\gamma_{H_2O\_3}$  и  $a_{w\_3}$  в водной фазе аэрозоля при  $RH \ll (RH_{del}^{298})_{(NH_4)_2SO_4}$  указывает и найденный в расчетах пропорциональный рост  $a_{w\_3}$  с увеличением  $N_{NH_4^+} \leq 0.1$  (не показано). Композиции ISNP и  $(NH_4)_2SO_4$  характеризуются большей гигроскопичностью, чем каждый компонент в отдельности. Их совместное присутствие в частицах ведет к изменению свободной энергии Гиббса воды в водной фазе частиц смешанного состава. Как результат, в расчетах отмечается и большее по абсолютной величине падение давления паров воды ( $P_{H_2O\_3}$ ) над частицами ( $\gamma_{H_2O\_3} = P_{H_2O\_3} / P_{H_2O}^\circ \cdot N_{H_2O}$ ), чем  $P_{H_2O\_2}$ . При постоянстве RH это обеспечивает большее поглощение влаги из воздуха и большие поэтому величины  $m_{H_2O\_3}$ , чем  $m_{H_2O\_2}$  (см вставку на рис. 1 и данные рис. 2).

Несмотря на рост гигроскопичности частиц смешанного состава и вызванное этим увеличе-

ние содержания воды в водной фазе трехкомпонентных частиц, основная масса сульфата аммония в рассматриваемых условиях ( $T$ , RH,  $m_{ISNP}$ ,  $m_{(NH_4)_2SO_4}$ ) и при относительно невысоких  $N_{H_2O}$  остается в форме кристаллических солей:  $(NH_4)_2SO_{4(cr)}$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_{2(cr)}$ . Так, при  $RH = 0.3$ , например, в форме не растворившихся солей в частицах находится более 98% по весу от содержания сульфата аммония. Рассчитанное его содержание в водной фазе частиц, нарастает пропорционально массе/объему поглощаемой воды увеличивающейся по мере роста RH. Это говорит о постоянстве концентраций в водной фазе сульфатных ( $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ ) и аммонийных ионов. Напротив, в кристаллической фазе мольное соотношение аммонийных солей при этом изменяется в пользу  $(NH_4)_2SO_{4(cr)}$  от  $\approx 6$  до  $\approx 23$ , что говорит о неустойчивости в таких условиях соединения  $(NH_4)_3H(SO_4)_{2(cr)}$  обусловленном, главным образом, смещением вправо равновесия диссоциации сульфатных ионов:  $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$  по мере поглощения влаги из воздуха.

Подытоживая, можно констатировать, что глубокий спад  $P_{ISNP}$  над трехкомпонентными частицами при конденсации ISNP ( $0.2 \leq N_{H_2O} \leq 0.6$ ) обусловлен ростом массового содержания водной фазы в частицах ( $m_{H_2O\_3}$ ). При этом для самых малых  $N_{H_2O}$  ( $< 0.2$ ) в расчетах отмечается рост содержания ISNP в трехкомпонентных частицах в сравнении с двухкомпонентными частицами, что связано с усилением их гигроскопичности. При больших  $N_{H_2O}$ , напротив, в трехкомпонентных частицах наблюдается более низкое его содержание (см. вставку рис. 2). Здесь показано соотношение концентраций ISNP в водной фазе частиц в присутствии сульфата аммония к таковой в его отсутствие. Видно, что присутствие сульфата аммония в водной фазе частиц заметно сказывается на концентрации ISNP в водной фазе частиц за счет изменения гигроскопичности частиц. Об этом говорят и данные расчетов индивидуальных коэффициентов активности ISNP ( $\gamma_{ISNP\_i}$ ), см. вставку на рис. 1. При  $0.2 \leq N_{H_2O} \leq 0.6$  и равенстве  $N_{H_2O\_3}$  и  $N_{H_2O\_2}$  соотношение коэффициентов активности в присутствии и в отсутствие сульфата аммония:  $\gamma_{ISNP\_3} / \gamma_{ISNP\_2} > 1$ .

Чем обусловлено снижение растворимости ISNP в трехкомпонентных частицах при  $0.2 \leq N_{H_2O} \leq 0.6$ ? Причиной служит различие свободных энергий Гиббса растворенного ISNP в воде и в водной фазе аэрозольных частиц, представляющих собой концентрированные водные растворы сульфата аммония (около 40 вес. %). Вызванное этим изменение энергии Гиббса водной фазы частиц, ведущее к изменениям  $a_w$ , эквивалентно формирова-

нию энергетического барьера препятствующего переходу молекул ISNP в водную фазу трехкомпонентных частиц. Принимая в первом приближении, что переход молекул ISNP из воды в концентрированный раствор сульфата аммония (при  $T = 298.15$  К,  $\approx 40$  вес. %) сопровождается близким к нулю изменением энтропии ( $\Delta_{298}S \approx 0$ ) для величины энергетического барьера такого перехода молекул ISNP ( $\Delta_{298}H$ ) при минимальных  $N_{H_2O}$  ( $\approx 0.01$ ), например, будем иметь  $\Delta_{298}H \approx \Delta_{298}G \approx RT \times \ln(\gamma_{H_2O\_Rault} / \gamma_{H_2O\_3}) \approx 0.33$  ккал/моль. Здесь  $\Delta_{298}G$  – изменение свободной энергии Гиббса, отвечающей рассматриваемому переходу молекул ISNP. Несмотря на кажущийся малым, этот энергетический барьер существенно сказывается на растворимости ISNP. Так, при рассматривавшейся выше влажности воздуха  $RH = 0.3$ , т.е. при значительно больших  $N_{H_2O}$ , наличие такого барьера снижает растворимость ISNP приблизительно на треть.

Влияние этого барьера ослабевает и практически исчезает при переходе к более высоким  $RH$  и  $N_{H_2O}$ . В таких условиях коэффициент активности и активность воды, а также их ход с ростом  $N_{H_2O}$  в двух- и трехкомпонентных частицах оказываются практически идентичными (см. вставку на рис. 1), что указывает на разбавление водой водной фазы частиц и снижение концентраций в ней ISNP и сульфата аммония. Одновременно с этим при содержании воды в водной фазе частиц, отвечающем таким условиям ( $N_{H_2O} > 0.6$ ), наблюдается ослабление влияния сульфата аммония на растворимость ISNP. На вставке рис. 1 этому ослаблению отвечает приближение  $\gamma_{ISNP\_3}$  к  $\gamma_{ISNP\_Rault}$ . Подобный рост, хотя и при гораздо больших  $N_{H_2O}$ , обнаруживается в двухкомпонентных частицах, см. кривую, отвечающую  $\gamma_{ISNP\_2}$ . Их величины при наращивании  $m_{H_2O\_2}$  в аэрозольных частицах также приближаются к значениям, отвечающим идеальным растворам (закон Рауля,  $\gamma_{ISNP} = \gamma_{H_2O} = 1$ ). Парциальные давления ISNP при этом над частицами обоих видов приближаются при этом к рассчитанным с применением закона Рауля и снижаются с уменьшением его мольной доли в смеси линейно с ростом  $N_{H_2O}$  ( $P_{ISNP} \sim P_{ISNP}^0 \cdot (1 - N_{H_2O})$ ), см. рис. 1.

В рассматриваемых условиях, т.е. при высокой влажности воздуха, наблюдается полное растворение сульфата аммония в трехкомпонентных частицах; двухфазные первоначально частицы, включающие не растворившийся сульфат аммония, при  $N_{H_2O\_3}^{298} > 0.6$  трансформируются в капли трехкомпонентного раствора: ISNP– $(NH_4)_2SO_4$ – $H_2O$  (*miscible liquid phase* [3]). Это происходит при весовой доле органического компонента по отношению

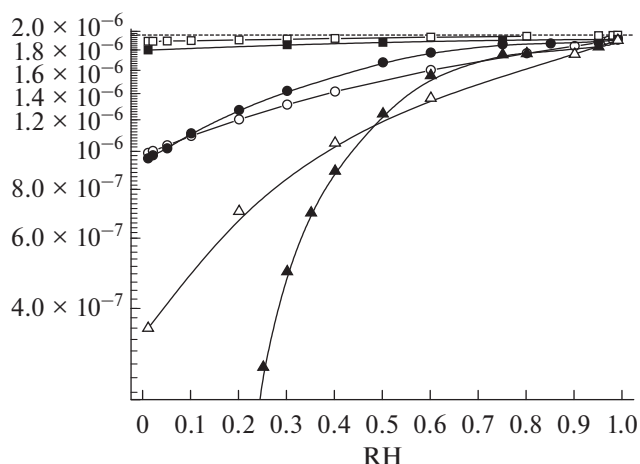


Рис. 3.

к минеральной составляющей  $\approx 0.4$ . Отметим, что такой переход в частицах смешанного состава осуществляется при меньшей влажности воздуха в сравнении с подобным переходом в отсутствие органического компонента:  $(RH_{del}^{298})_{(NH_4)_2SO_4} = 0.8$ . С полным переходом в растворенное состояние  $(NH_4)_2SO_4$  и его разбавлением при высоких  $RH$  (больших  $N_{H_2O}$ ) и связан наблюдаемый на вставке рис. 1 рост  $\gamma_{ISNP\_3}$  в трехкомпонентных частицах. Суммируя вышесказанное, приходим к выводу, что раз сформировавшиеся частицы вторичного ОА оказываются в атмосфере устойчивыми при широких вариациях  $T$  и  $RH$  и могут переноситься, по-видимому, на гораздо большие расстояния, чем аммиачно-сульфатные частицы.

Как могут проявить себя изменения свойств рассматриваемых композиций сульфата аммония и ISNP при формировании частиц органического аэрозоля в атмосфере? Рисунок 3 показывает результаты расчетов влияния относительной влажности атмосферного воздуха на содержание ISNP в аэрозольной фазе для двухкомпонентных (светлые точки) и трехкомпонентных (темные точки) частиц при  $T = 288.15, 298.15$  и  $303.15$  К. Как и ранее, расчеты производились при фиксированном содержании в атмосфере ISNP ( $m_{ISNP\_gas} = 1.9715$  мкг/м<sup>3</sup>).

Видно, что рост  $RH$  при заданной температуре сопровождается увеличением содержания ISNP в частицах, т.е. перераспределением этого соединения в атмосфере в пользу аэрозоля. При этом повышение температуры требует для конденсации ISNP все большей влажности воздуха. Вниманию привлекает различия глубин перераспределения ISNP в двухкомпонентных и трехкомпонентных частицах, а также различия хода зависимостей  $m_{ISNP\_i} = f(RH)$ . Так, при низкой температуре ( $T = 288.15$  К), несмотря на фиксируемый в расчетах

рост  $m_{\text{ISNP}_3}$ , с увеличением RH его величина оказывается меньше  $m_{\text{ISNP}_2}$  при всех рассматриваемых RH (см. рис. 3). Подобная ситуация, хотя и в более узком диапазоне RH, наблюдается и при других температурах. При  $T = 298$  К, например,  $m_{\text{ISNP}_2}/m_{\text{ISNP}_3} > 1$  лишь при  $\text{RH} \leq 0.1$ , а при  $T = 303$  К вплоть до  $\text{RH} \leq 0.6$ . Эти данные с очевидностью указывают на существование особых условий (особых сочетаний  $T$  и RH) необходимых для формирования частиц вторичного органического аэрозоля в атмосфере, т.е. при конденсации малолетучих ОС на ядрах конденсации и высохших облачных каплях. При  $T = 303$  К и влажности меньшей 0.6, например, конденсация ISNP на частицах сульфата аммония практически не происходит; наблюдается *ингибирование* сульфатом аммония формирования частиц вторичного ОА.

Найденные различия  $m_{\text{ISNP}}$  в составе двухкомпонентных и трехкомпонентных частиц при вариациях  $T$  и RH обусловлены совокупным влиянием температуры на растворимость сульфата аммония и энергетику межмолекулярных взаимодействий в водной фазе частиц и давление насыщенных паров ISNP. Так, понижение температуры, например, приводит к росту растворимости сульфата аммония [3] и снижению  $P_{\text{ISNP}}^{\circ}$ . В отсутствие сульфата аммония в водной фазе при  $T = 288.15$  К оказывается около 96% ISNP по массе (см. сплошную линию на рис. 3). Причина – снижение давления насыщения ISNP и рост  $K_{\text{ISNP}}$ . При этом переход в конденсированную фазу оставшихся  $\approx 4\%$  ISNP требует повышения влажности вплоть до  $\text{RH} = 1$  (см. рис. 3). Содержание жидкой влаги при этом в частицах возрастает до  $\approx 13$  мкг/м<sup>3</sup>, что составляет около 87% по массе.

В присутствии сульфата аммония такому росту концентрации ISNP с увеличением RH при низкой температуре противостоит т.н. “высаливание” ISNP минеральным компонентом, т.е. уменьшение активности воды, в водной фазе аэрозольных частиц, влекущее за собой снижение растворимости ISNP (см. вставку на рис. 1 и рис. 3). Это “высаливание” ISNP обусловлено ростом содержания в водной фазе продуктов диссоциации сульфата аммония, сопровождающееся усилением межмолекулярных и ион-дипольных взаимодействий и снижением активности воды. По этой причине содержание ISNP в трехкомпонентных частицах при  $T = 288.15$  К уступает таковому в двухкомпонентных частицах при всех рассматриваемых RH (наблюдается *ингибирование* конденсации ISNP). Этот эффект следует иметь в виду при рассмотрении опытных данных и при их сопоставлении с результатами моделирования.

Наблюдаемое снижение  $m_{\text{ISNP}_3}$  в сравнении с  $m_{\text{ISNP}_2}$  в атмосфере при более высоких температурах обусловлено ростом давления насыщения

ISNP и снижением растворимости сульфата аммония. Так, при  $T = 303.15$  К и  $\text{RH} = 0.01$ , например, в отсутствие сульфата аммония в аэрозольной фазе по данным расчетов оказывается лишь около 20% по массе ISNP; сказывается рост давления насыщения. В таких условиях присутствие в водной фазе аэрозоля сульфатных и аммонийных ионов ведущее к понижению активности воды формируют за счет межмолекулярных и др. взаимодействий столь высокий энергетический барьер для перехода молекул ISNP в водную фазу, что практически исключает их поступление из воздуха. Это приводит к тому, что в недостаточно влажной атмосфере конденсация ISNP оказывается затрудненной, что и приводит к  $m_{\text{ISNP}_3}/m_{\text{ISNP}_2} \ll 1$ . Присутствие сульфата аммония в частицах и связанное с ним высаливание ингибирует конденсацию ISNP. Положение меняется при больших RH, отвечающих формированию частиц с большим содержанием воды. При  $T = 303.15$  К это достигается, как отмечалось, при  $\text{RH} > 0.53$ , а при  $T = 298.15$  К при  $\text{RH} > 0.1$ . При этом отмечается увеличение содержания ISNP в водной фазе частиц аэрозоля, т.е. *промотирование* сульфатом аммония конденсации ISNP, а вместе с этим и *промотирование* формирования в атмосфере частиц вторичного органического аэрозоля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассматривается влияние минеральных соединений на формирование в атмосфере аэрозольных частиц смешанного состава возникающих при конденсации малолетучих органических соединений на ядрах конденсации и др. источниках минеральных соединений в атмосфере. Исследование природы этого влияния проведено на примере конденсации, малолетучего ISNP, возникающего при фотохимических превращениях изопрена и  $\alpha$ -пинена в атмосфере на частицах сульфата аммония. По результатам расчетов получены данные об изменчивости массового содержания ISNP, массовой концентрации частиц аэрозоля смешанного состава и их фазового состояния при вариациях температуры ( $T$ ) и относительной влажности (RH) в атмосфере. Показано, что их формирование, т.е. конденсация ISNP на частицах сульфата аммония, происходит лишь при определенных сочетаниях  $T$  и RH. При этом массовое содержание ISNP в частицах оказывается как большим, так и меньшим в сравнении с частицами не содержащих сульфат аммония. Такая изменчивость содержания ISNP в частицах свидетельствует о том, что присутствие сульфата аммония в ядрах конденсации, например, может оборачиваться как *промотированием*, так и *ингибированием* конденсации малолетучих соединений, а вместе с этим и формирования частиц вторичного органического аэрозоля в атмосфере.



В расчетах обнаруживается также, что формирующийся при конденсации органических соединений на сульфатных частицах аэрозоль характеризуется высокой гигроскопичностью. При меньшей влажности воздуха в таких частицах наблюдается и фазовый переход в капли трехкомпонентных растворов (*miscible liquid phase*). По результатам физико-химического рассмотрения сделан предварительный вывод, что частицы вторичного органического аэрозоля устойчивы к колебаниям метеопараметров и могут переноситься в атмосфере на дальние расстояния, что следует принимать во внимание при рассмотрении данных натурных наблюдений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №№ 18-05-00289, 19-05-50007, 20-05-00044, а также при финансировании Госзаданий ИВМ РАН и ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе ФИЦ им. Н.Н. Семёнова (тема АААА-0047-2018-0012).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. New York: John Wiley & Sons, 2006.
2. *Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N. et al.* Organic aerosol and global climate modeling: a review // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. № 4. P. 1053–1123.
3. *Smith M.L., Bertram A.K., Martin S.T.* Deliquescence, efflorescence, and phase miscibility of mixed particles of ammonium sulfate and isoprene-derived secondary organic material // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. № 19. P. 9613–9628.
4. *Jang M., Czoschke N.M., Lee S., Kamens R.M.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions // *Science*. 2002. V. 298. P. 814–817.
5. *Kroll J.H., Chan A.W.H., Ng N.L., Flagan R.C., Seinfeld J.H.* Reactions of semivolatile organics and their effects on secondary organic aerosol formation. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 10. P. 3545–3550.
6. *Lu Z.F., Hao J.M., Takekawa H., Hu L.H., Li J.H.* Effect of high concentrations of inorganic seed aerosols on secondary organic aerosol formation in the *m*-xylene/ $\text{NO}_x$  photooxidation system // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. № 4. P. 897–904.
7. *Saathoff H., Naumann K.H., Schnaiter M., Schock W., Mohler O., Schurath U., Weingartner E., Gysel M., Baltensperger U.* Coating of soot and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles by ozonolysis products of alpha-pinene // *J. Aerosol Sci.* 2003. V. 34. № 10. P. 1297–1321.
8. *Takahama S., Pathak R.K., Pandis S.N.* Efflorescence transitions of ammonium sulfate particles coated with secondary organic aerosol // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 7. P. 2289–2295.
9. *Bertram A.K., Martin S.T., Hanna S.J. et al.* Predicting the relative humidities of liquid-liquid phase separation, efflorescence, and deliquescence of mixed particles of ammonium sulfate, organic material, and water using the organic-to-sulfate mass ratio of the particle and the oxygen-to-carbon elemental ratio of the organic component // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. № 21. P. 10995–11006.
10. *Smith M.L., Kuwata M., Martin S.T.* Secondary organic material produced by the dark ozonolysis of alpha-pinene minimally affects the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate // *Aerosol Sci. Tech.* 2011. V. 45. № 2. P. 244–261.
11. *Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Арутюнян В.О.* О влиянии влажности воздуха на формирование частиц органического аэрозоля в атмосфере // *Оптика атмосферы и океана*. 2019. Т. 32. № 2. С. 141–146.
12. *Горшков А.Г., Маринайте И.И., Оболкин В.А., Барам Г.И., Ходжер Т.В.* Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове побережья оз. Байкал // *Оптика атмосферы и океана*. 1998. Т. 11. № 8. С. 913–918.
13. *Ранута В.Ф., Ходжер Т.В., Горшков А.Г., Куценогий К.П.* Некоторые закономерности загрязнения окрестностей Иркутска полиароматическими углеводородами // *Оптика атмосферы и океана*. 1998. Т. 11. № 6. С. 650–653.
14. *He K.B., Yang F.M., Ma Y.L., Zhang Q., Yao X.H., Chan C.K., Cadle S., Chan T., Mulawa P.* The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. № 29. P. 4959–4970.
15. *Linuma Y., Muller C., Bode O., Gnauk T., Herrmann H.* The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions. *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. № 27. P. 5571–5583.
16. *Aloyan A.E., Yermakov A.N., Arutyunyan V.O.* Dynamics of gas admixtures and aerosols in forest and peat fires // *Russ. J. Numer. Anal. Math. Modell.* 2014. V. 29. № 2. P. 79–92.
17. *Brooks S.D., Wise M.E., Cushing M., Tolbert M.A.* Deliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol // *Geophys. Res. Lett.* 2002. V. 29. № 19. P. 23-1–23-4.
18. *Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund A., Schiller M., Gmehling J.* Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group-Contribution. 5. Revision and Extension // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. № 10. P. 2352–2355.
19. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>.
20. *Amiro B.D., Todd J.B., Wotton B.M. et al.* Direct carbon emissions from Canadian forest fires, 1959–1999 // *Can. J. Forest Res.* 2001. V. 31. № 3. P. 512–515.
21. *Pankow J.F.* An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. № 2. P. 185–188.
22. *Koop Th., Carslaw K.S., Peter Th.* Thermodynamic stability and phase transitions of PSC particles // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24. № 17. P. 2199–2202.

## Mutual Impact of Mineral and Organic Components in Atmospheric Aerosol

A. N. Yermakov<sup>1, \*</sup>, A. E. Aloyan<sup>2, \*\*</sup>, and V. O. Arutyunyan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr., 38, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Marchuk Institute of Numerical Mathematics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Gubkina, 8, Moscow, Russia*

*\*e-mail: polclouds@yandex.ru*

*\*\*e-mail: ezmakr2010@yandex.ru*

Ammonium sulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) effect on the condensation of low-volatile organic compounds in atmospheric aerosol is considered. Using the UNIFAC model, a physicochemical analysis has been conducted for the condensation of ISNP—a product of photochemical transformations of isoprene and  $\alpha$ -pinene in the atmosphere. The variability of the mass content of ISNP, mass concentration of aerosol particles, and their phase state at different temperatures ( $T$ ) and relative humidities (RH) have been calculated. Transition of the organic component into the aqueous phase of ammonium sulfate particles is observed only at certain combinations of  $T$  and RH. In comparison with condensation in the absence of ammonium sulfate, the ISNP content at given  $T$  and RH can be lower or higher. The results of calculations indicate that the newly forming particles of mixed composition are characterized by a higher hygroscopicity and a higher tendency to transition to drops (miscible liquid phase) at an air humidity lower than for particles that contain only ammonium sulfate.

**Keywords:** aerosol, photochemical aging, ammonium sulfate, hygroscopicity, condensation, thermodynamics