



Festiwal
nauki
WARSZAWA



Właściwości higroskopijne smogu w Polsce.

Krzysztof M. Markowicz

Instytut Geofizyki, Wydział Fizyki,
Uniwersytet Warszawski

kmark@igf.fuw.edu.pl

www.igf.fuw.edu.pl/~kmark/stacja/

Plan wykładu

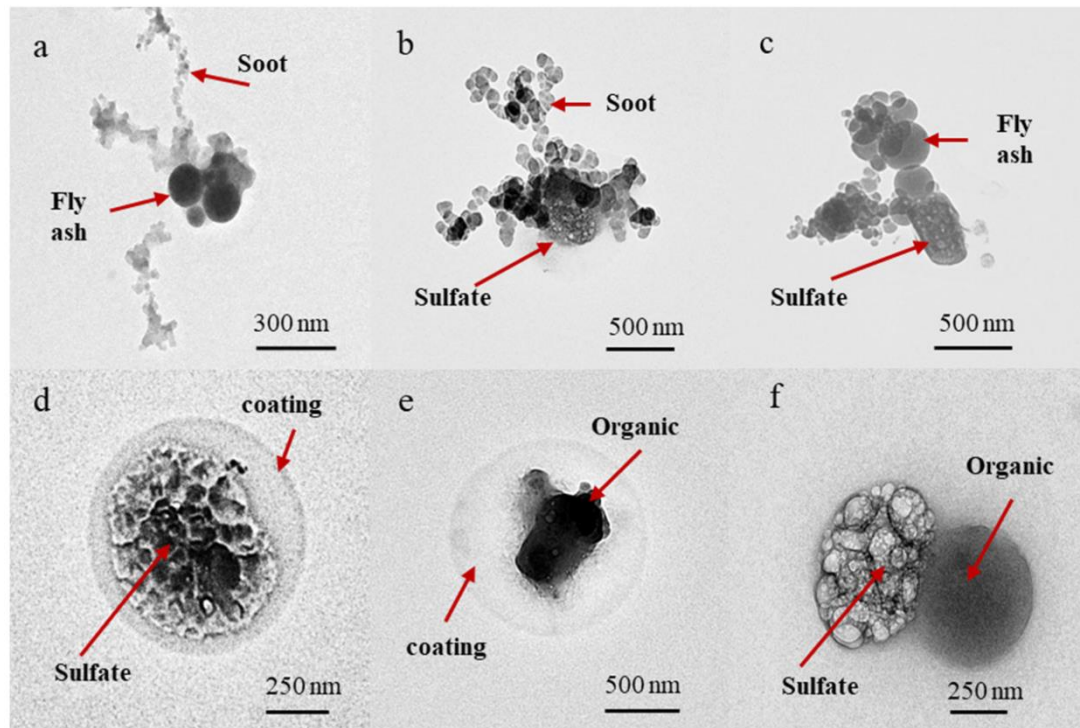
- Wstęp i motywacja do badań
- Podstawy fizyczne
- Metody badawcze
- Wybrane wyniki badań
- Podsumowanie i wnioski

Motywacja i cele

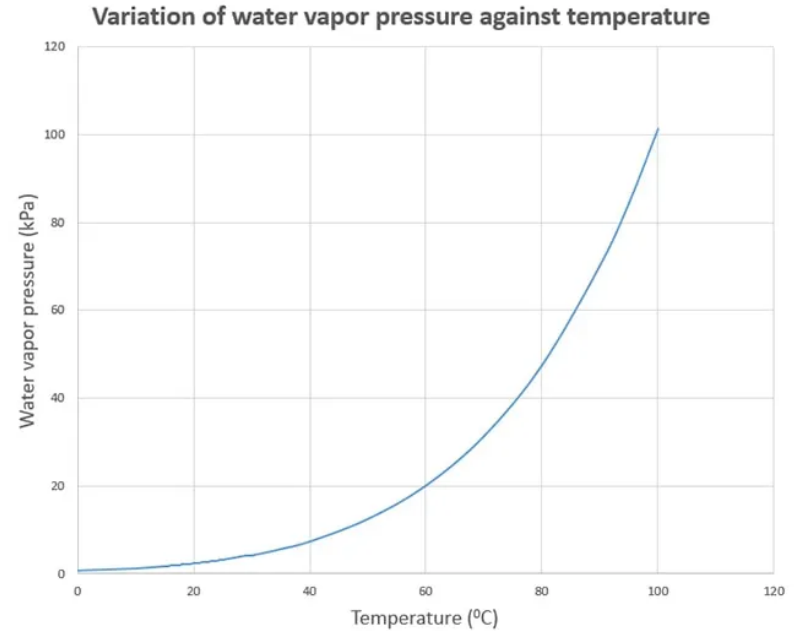
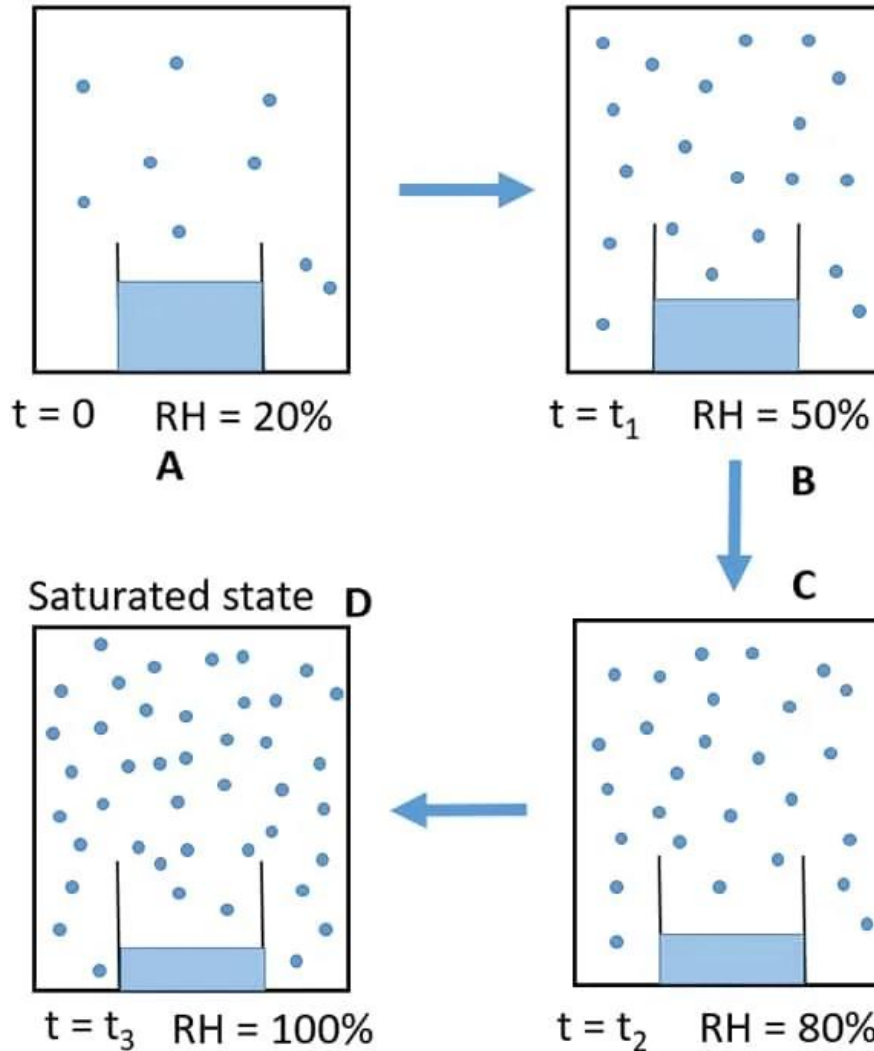
- Pewna część aerozolu wykazuje własności higroskopijne natomiast pozostała część jest bardzo słabo wrażliwa na zmiany wilgotności względnej powietrza.
- Nasza wiedza na temat oddziaływania aerozol-para wodna jest dość uboga. Brakuje głównie wiarygodnych danych doświadczalnych (Liczba stacji badawczych na świecie gdzie mierzy się ów efekty jest bardzo mała).
- Monitoring jakości powietrza odbywa się w tzw. warunkach suchych ($RH < 55\%$) a my oddychamy powietrzem o silnie zmiennej wilgotności względnej.
- Celem prowadzonych badań jest ocena pewnych aspektów klimatycznych (np. jak ważne są aerozole higroskopijne w systemie klimatycznym, na ile wilgotność względna zmienia własności optyczne aerozolu i wymuszenia klimatyczne...).

Aerozole atmosferyczne

- Drobne stałe lub ciekłe cząstki zawieszane w powietrzu pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego



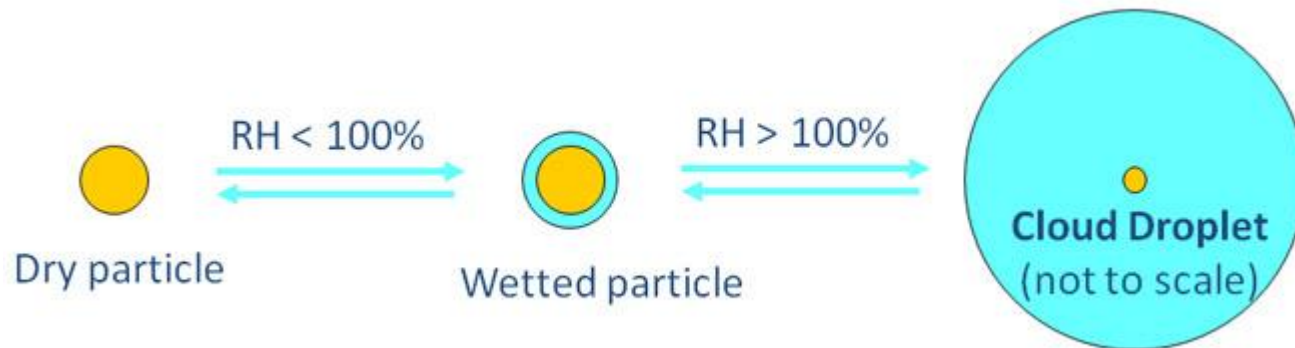
Wilgotność względna powietrza



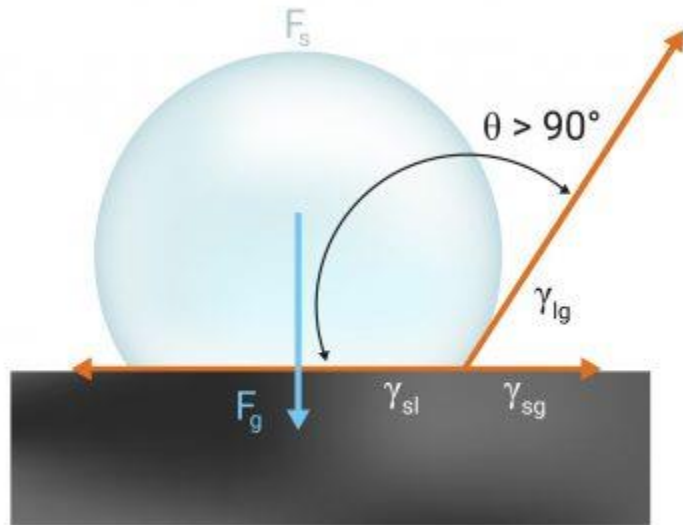
$$RH = \frac{\text{ciśnienie pary}}{\text{ciśnienie pary nasyconej}} \cdot 100\%$$

Efekt higroskopijny

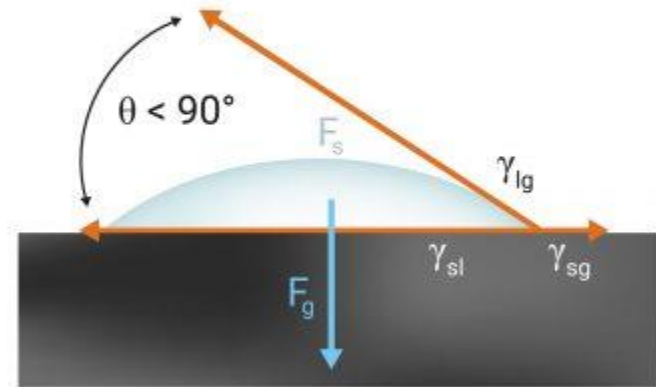
- **zdolność niektórych substancji do wchłaniania wilgoci lub wiązania się z wodą.** Woda ta może pochodzić z pary wodnej znajdującej się w powietrzu.
- Na powierzchni aerozolu dochodzi do kondensacji pary wodnej co prowadzi do wzrostu rozmiaru cząstki i zmian jej własności fizyko-chemicznych.



Materiały hydrofobowe i hydrofilowe



Hydrophobe



Hydrophile

Teoria wzrostu higroskopijnego cząstek

- Teoria Kohlera opisuje zachowanie kropli w otoczeniu pary wodnej.
- Opisuje ona dwa efekty: efekt Kelwina oraz Raoult'a
- Efekt Kelwina opisuje zmianę ciśnienia pary nasyconej ze względu na zakrzywienie powierzchni kropli (efekt napięcia powierzchniowego)
- Efekt Raoult'a opisuje wpływ substancji chemicznych rozpuszczonych w wodzie na obniżenie ciśnienia pary nasyconej

Stosunek ciśnienia pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią do powierzchni płaskiej

$$\frac{e(r)}{E} = \exp\left(\frac{a}{r}\right) \left(1 - \frac{b}{r^3}\right)$$

Efekt Kelwina

$$a = \frac{\sigma \rho}{\rho R_v T}$$

Efekt Raoult'a

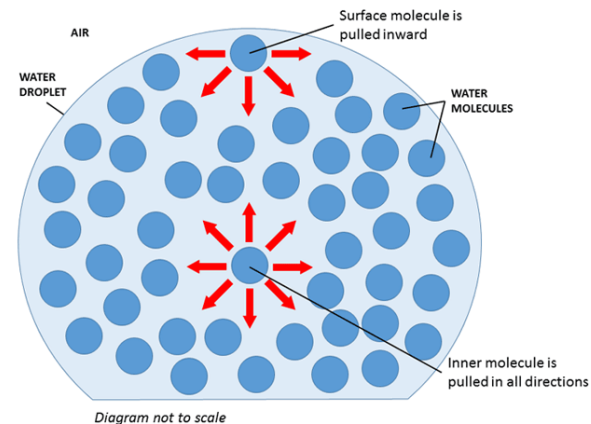
$$b = \frac{3inM_v}{4\pi\rho}$$

ρ - gęstość wody, σ - napięcie powierzchniowe wody względem powietrza, i - czynnik van't Hoffa, n - liczba moli rozpuszczonych w wodzie, R_v stała gazowa dla pary wodnej, T - temperatura.

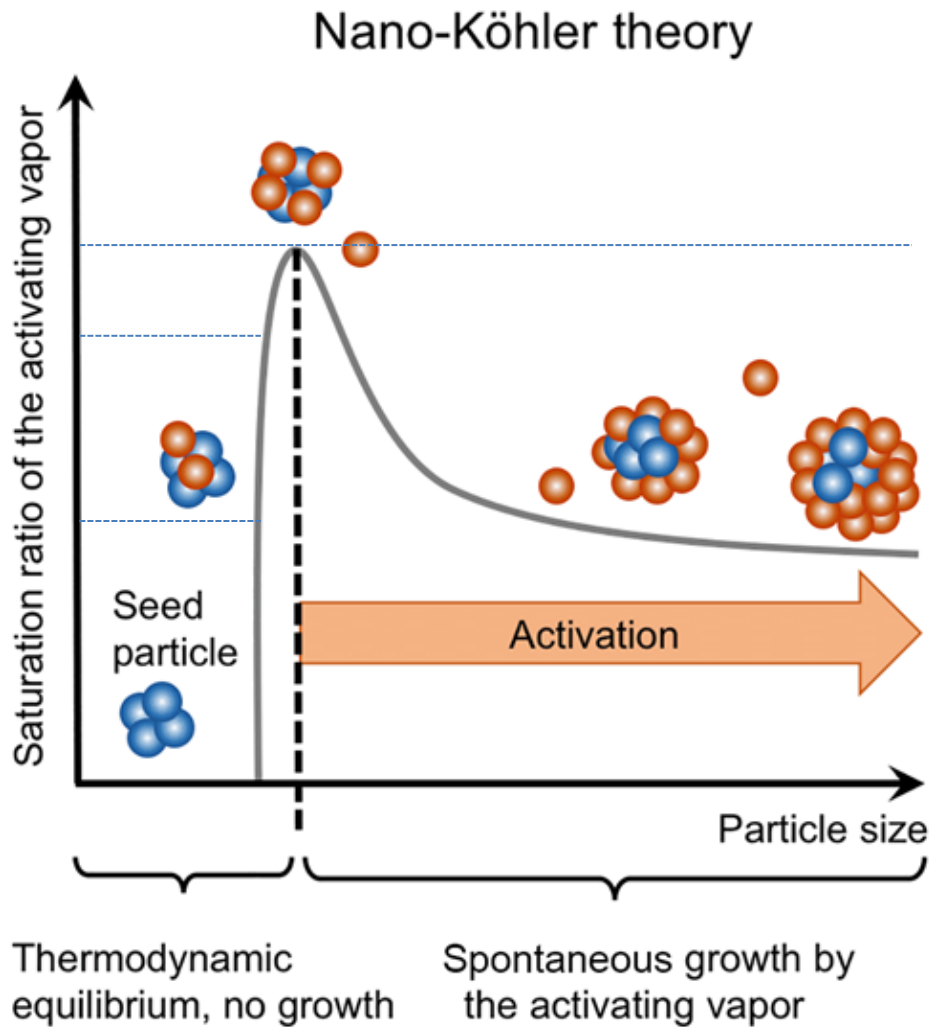
Napięcie powierzchniowe



- Zjawisko fizyczne występujące na styku powierzchni cieczy z ciałem stałym, gazem lub inną cieczą, dzięki któremu powierzchnia ta zachowuje się jak sprężysta błona
- Przyczyną istnienia napięcia powierzchniowego są siły przyciągania pomiędzy molekułami cieczy.

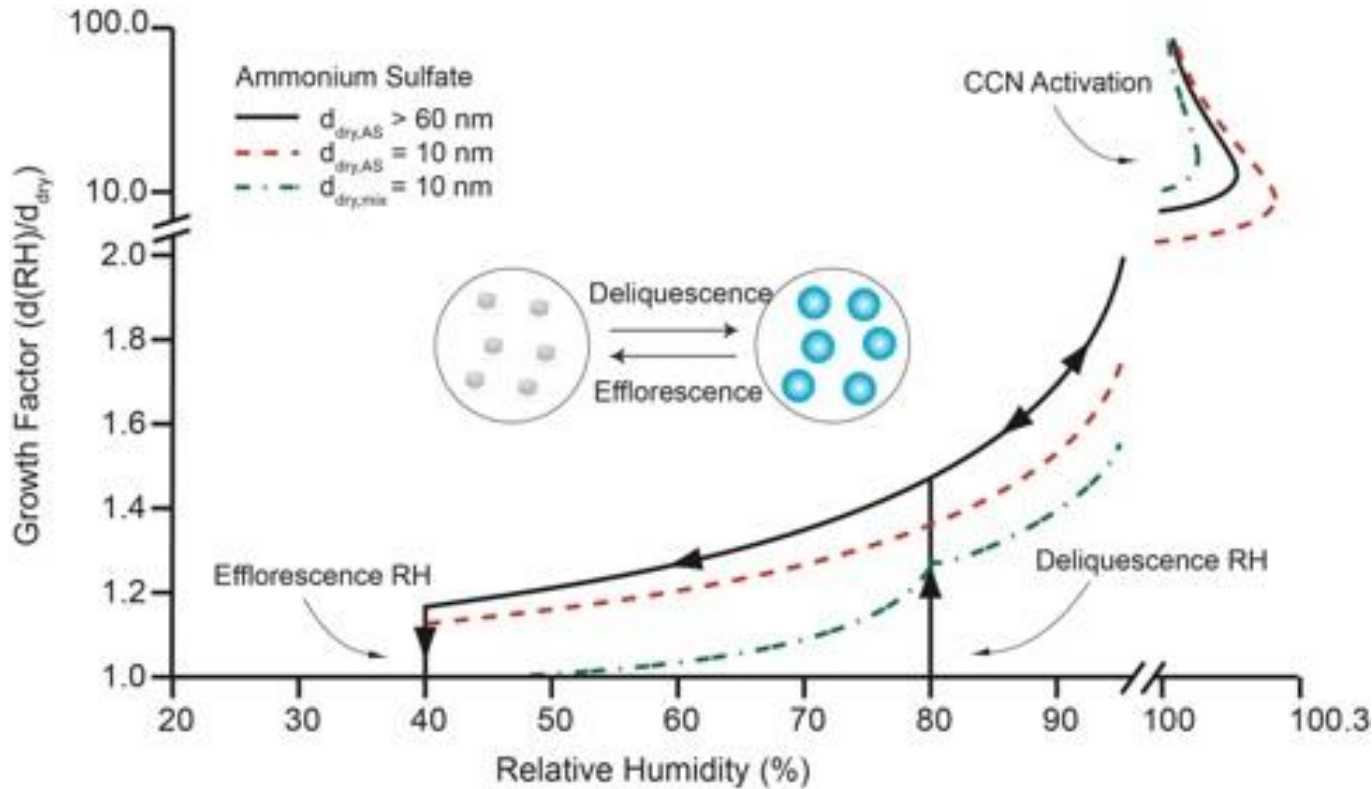


Krzywa Kohlera



Opisuje warunki równowagowe w zależności od promienia kropli oraz tzw. przesylenia parą wodną. Dodatkowymi parametrami jest promień suchego aerozolu oraz liczba moli soli rozpuszczonych w cząstce.

Wzrost higroskopijny aerozolu



Aerozole higroskopijne rosną znacznie poniżej wilgotności 100%

Krzywa histerezy

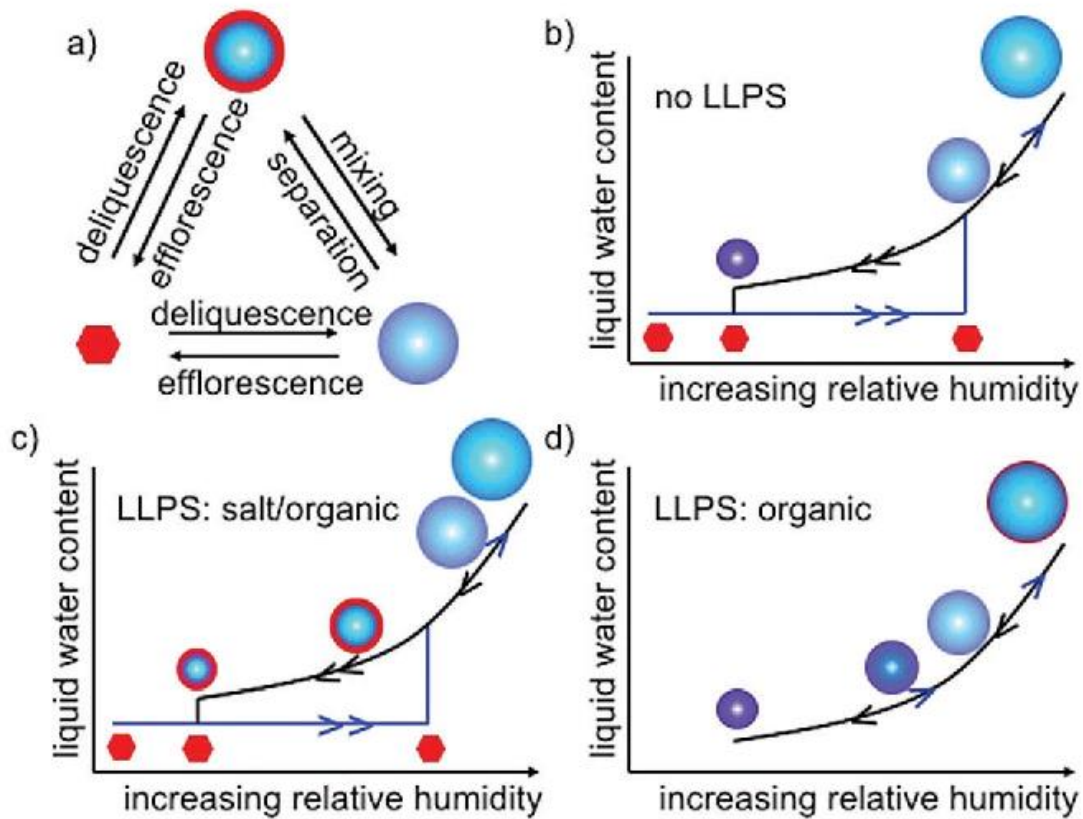


Fig. 2 Phase transitions of aerosol particles and liquid water content with

Od czego zależy higroskopijność aerozolu

- Składu chemicznego (rodzaju aerozolu oraz jego czasu życia)
- Rozmiaru cząstek
- Historii zmian wilgotności względnej powietrza (efekt histerezy)

Metody badawcze

- Komora higroskopijna ACS1000
 - powietrze początkowo jest osuszane
 - następnie zostaje rozdzielone na 2 kanały:
 - a) neutralny (suchy)
 - b) z kontrolą wilgotnością

Kanał z kontrolą wilgotności umożliwia dowolną zmianę wilgotności względnej średnio w zakresie od ok 45 do 90%

Na wyjściu z obu kanał można podłączyć dowolnych przyrząd pomiarowy

Strategia pomiarów polega na ogół na pomiarze różnic w wielkościach fizycznych pomiędzy kontrolowanym (mokrym) a neutralnym (suchym) kanałem

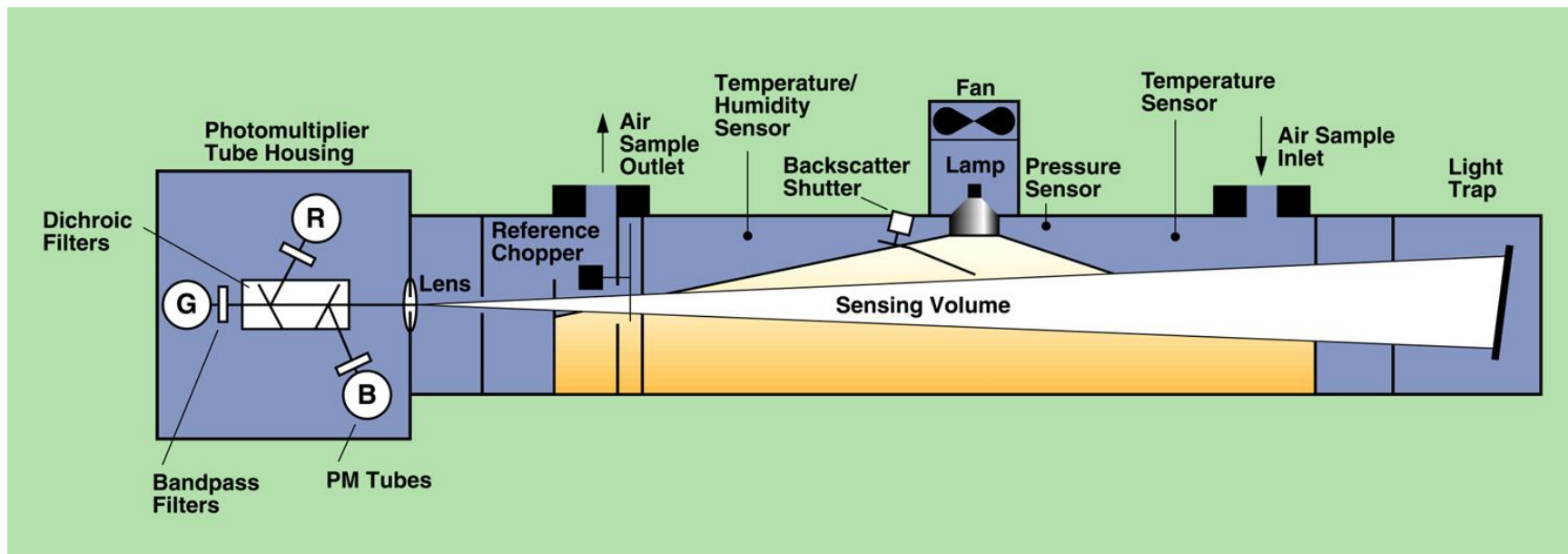


Metody badawcze

Do komory ACS1000 podłączane są na ogół dwa przyrządy:

- Nefelometry (pomiar współczynników rozpraszania światła)
- liczniki cząstek (pomiar PM1/PM10 i koncentracji cząstek)

Nefelometr – zasada działania



$$S = \int_0^{180} F(\theta) \sin\theta d\theta$$

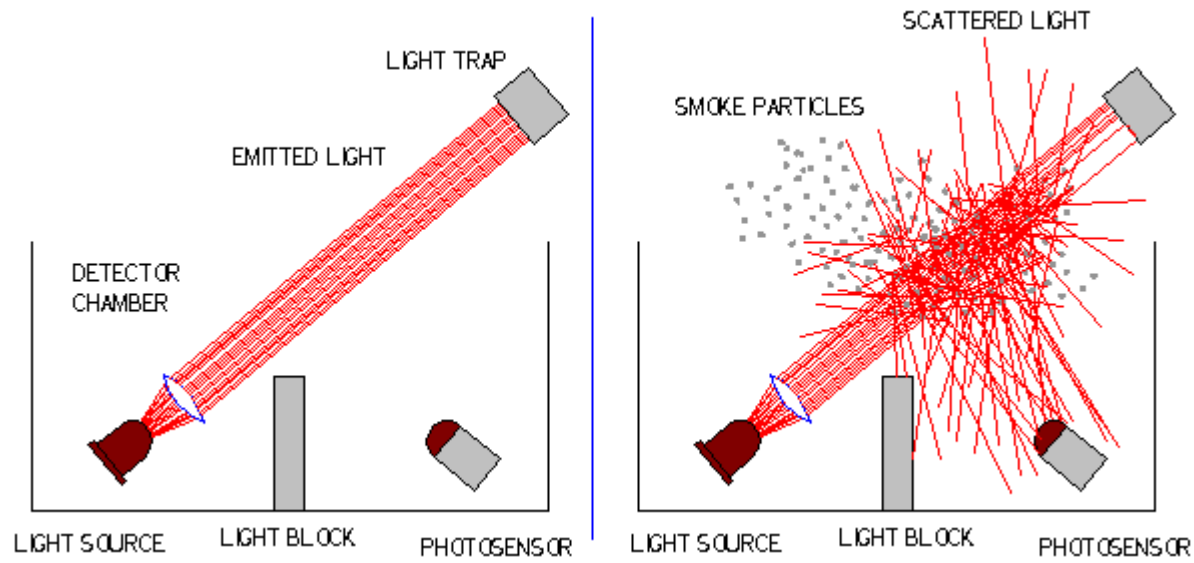
Sygnal rejestrowany przez nefelometr

$$F(\theta) = \int \pi P(\theta) r^2 Q_s\left(\frac{r}{\lambda}, m\right) n(r) dr$$

$P(\theta)$ – funkcja fazowa rozpraszania,
 Q_s – efektywny przekrój czynny na rozpraszania, $n(r)$ – rozkład wielkości cząstek

$$S = \underbrace{\int_0^{180} P(\theta) \sin(\theta) d\theta}_1 \underbrace{\int \pi r^2 Q_s\left(\frac{r}{\lambda}, m\right) n(r) dr}_{\sigma - \text{współczynnik rozpraszania}}$$

Pomiary PM przy pomocy prostego licznika cząstek

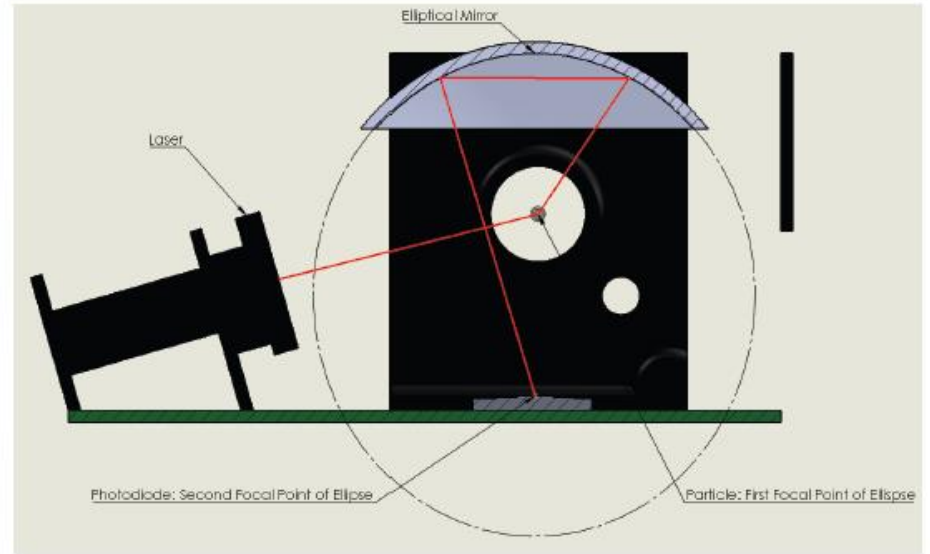
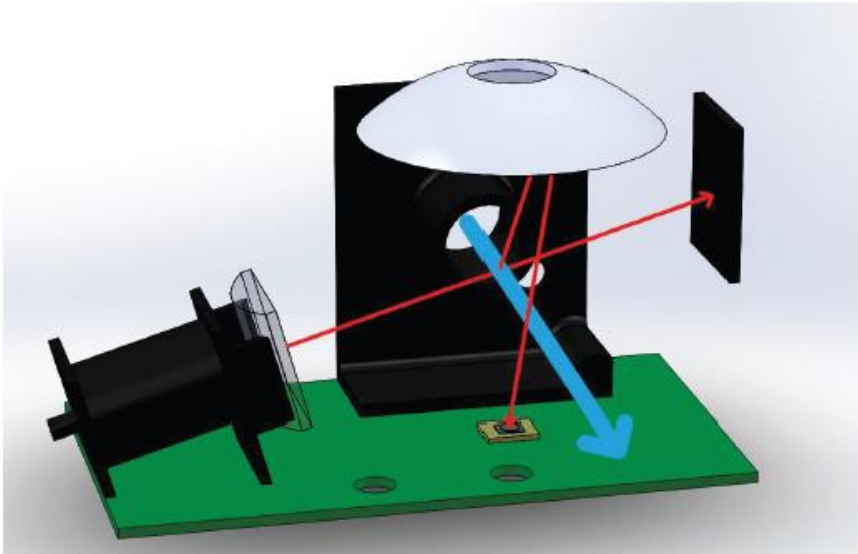


Natężenie światła rozproszonego zależy przede wszystkim od koncentracji i wielkości cząstek.

Ograniczenia:

- Przyrząd nie pozwala na pomiar rozpraszania światła na pojedynczej cząstce
- Często brak informacji o prędkości przepływu
- Brak stabilizacji wilgotności względnej powietrza

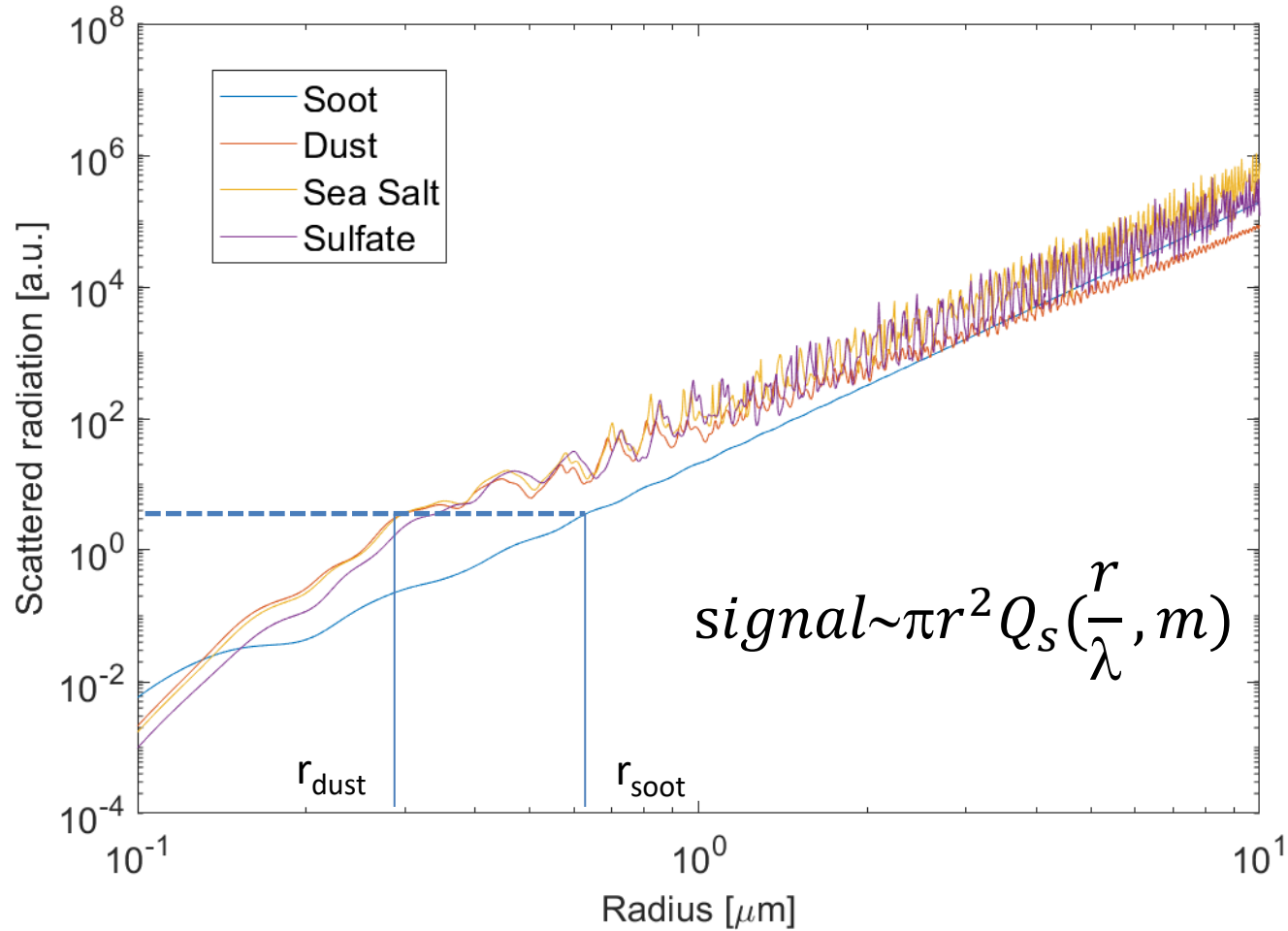
OPC-N2/OPC-N3



- Images created by Nicholas Wallace, 2018.



Co mierzy licznik cząstek?



Założenia: współczynnik załamania światła, sferyczny kształt \longrightarrow promień aerozolu
Gęstość aerozolu: promień aerozolu \longrightarrow koncentracja masy (PM)

Definicje parametrów wzrostu higroskopijnego

$$g(\text{RH}) = \frac{D_{\text{wet}}}{D_{\text{dry}}} \quad \text{wzrost średnicy cząstek}$$

$$\text{GF}(\text{RH}) = \frac{\sigma_{\text{scat}}^{\text{wet}}}{\sigma_{\text{scat}}^{\text{dry}}} \quad \text{wzrost współczynnika rozpraszania światła}$$

W tym przypadku parametry wzrostu są funkcjami wilgotności względnej

Zgodnie z metodologią Petters i Kreidenweis'a (2007) wzrost higroskopijny cząstek (opisywany teorią Köhler'a) może być przybliżony przez jeden parametr (κ).

$$g(a_w) = \left(1 + \kappa \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{1/3} \quad \text{gdzie, } a_w \text{ jest aktywnością wody opisującą}$$

stosunek ciśnienia pary wodnej nad powierzchnią aerozolu do ciśnienia nad powierzchnią czystej chemicznie wody przy tym samym ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze

a_w może być zastąpione przez wilgotność względną RH o ile efekt Kelwina może być pominięty.

Parametry higroskopijne różnych rodzajów aerozoli

RH=90%	Density (kg m ⁻³)	GF
(NH ₄) ₂ SO ₄	1769	1.71
NH ₄ HSO ₄	1780	1.7
H ₂ SO ₄	1830	2.05
NH ₄ NO ₃	1720	1.81
Sea salt	2165	2.22
MSA	1481	1.71 ^a
Organics	1400	1.18
BC	1650	1

Component	κ_i	ρ_i [g cm ⁻³]
eBC	0 ¹	1.5 ⁴
Organics	0.1 ²	1.27 ³
NH ₄ NO ₃	0.67 ²	1.735 ⁵
H ₂ SO ₄	0.9 ²	1.84 ⁵
NH ₄ HSO ₄	0.61 ²	1.78 ⁵
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.61 ²	1.76 ⁵

¹ Wu et al. (2013); assumed to be 0. ² Zaveri et al. (2010). ³ Ma et al. (2014). ⁴ Cross et al. (2007). ⁵ Lin et al. (2014).

Porównanie wzrostu higroskopijnego w zależności od masy powietrza

Observation site	Predominant aerosol type	$f(\text{RH})$	Reference
Cape Cod (MA, USA)	Clean marine	$f(\text{RH} = 80\%) = 2.2$	Titos et al. (2014a)
Mace Head (Ireland)	Clean marine	$f(\text{RH} = 85\%) = 2.2$	Fierz-Schmidhauser et al. (2010c)
Cabauw (The Netherlands)	Maritime	$f(\text{RH} = 85\%) = 3$	Zieger et al. (2011)
Ny-Ålesund (Norway)	Artic	$f(\text{RH} = 85\%) = 3.5$	Zieger et al. (2010)
Southern Great Plains (OK, USA)	Continental	$f(\text{RH} = 85\%) = 1.83$	Sheridan et al. (2001)
Bondville (IL, USA)	Continental	$f(\text{RH} = 82.5\%) = 1.4\text{--}1.5$	Koloutsou-Vakakis et al. (2001)
Xin'An (China)	Dust dominated	$f(\text{RH} = 80\%) = 1.2$	Pan et al. (2009)
Jungfrauoch (Switzerland)	Dust dominated	$f(\text{RH} = 85\%) = 1.3$	Fierz-Schmidhauser et al. (2010b)
Southern Great Plains (OK, USA)	Dust dominated	$f(\text{RH} = 85\%) = 1.59$	Sheridan et al. (2001)
Granada (Spain)	Dust dominated	$f(\text{RH} = 85\%) = 1.3$	This work
Beijing (China)	Urban	$f(\text{RH} = 80\text{--}85\%) = 1.26$	Yan et al. (2009)
Xin'An (China)	Urban pollution	$f(\text{RH} = 80\%) = 1.57$	Pan et al. (2009)
Granada (Spain)	Urban	$f(\text{RH} = 85\%) = 1.6$	This work

The values of $f(\text{RH})$ corresponds to the ratio of the aerosol light-scattering coefficients (near 550 nm wavelength) at high RH and at dry conditions ($\text{RH} < 40\%$).

Parametr wzrostu w zależności od lokalizacji.

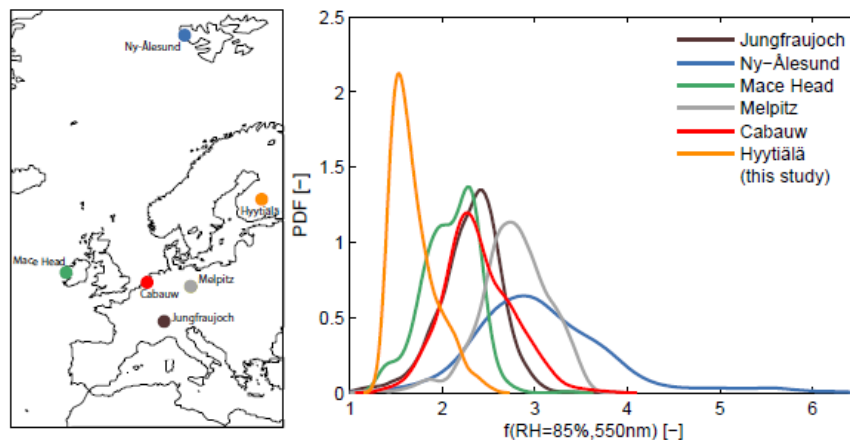


Figure 3. Probability density function (PDF) of the measured $f(\text{RH}=85\%, 550\text{nm})$ at Hyytiälä (orange line) in comparison to results obtained at other European sites where the same instrument had been deployed (see legend; data taken from Zieger et al., 2013). The result for Hyytiälä was linearly interpolated to 550 nm wavelength. The left panel shows the location of the different sites.

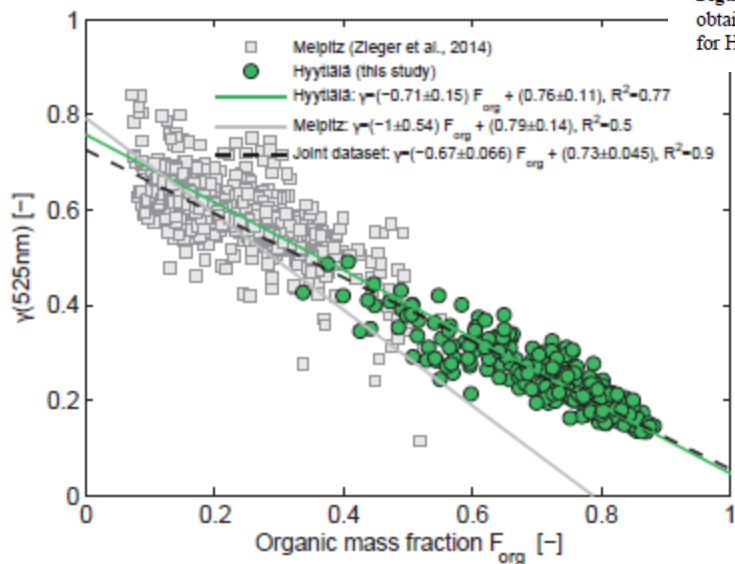


Figure 6. The fit-parameter γ (for $\lambda = 525 \text{ nm}$) vs. the organic mass fraction F_{org} measured at Hyytiälä (green bullets) and Melpitz, Germany (grey squares). The solid and dashed lines represent the corresponding bivariate weighted linear regressions.

Wzrost współczynnika rozpraszania światła

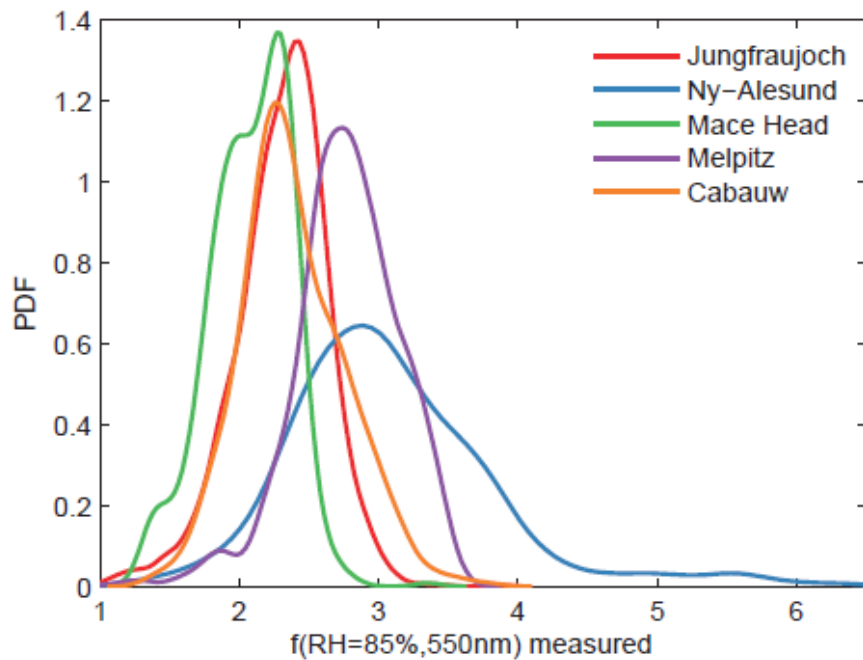


Fig. 4. Probability density function (PDF) of measured scattering enhancement $f(\text{RH} = 85 \%, 550 \text{ nm})$ at the different sites (see legend).

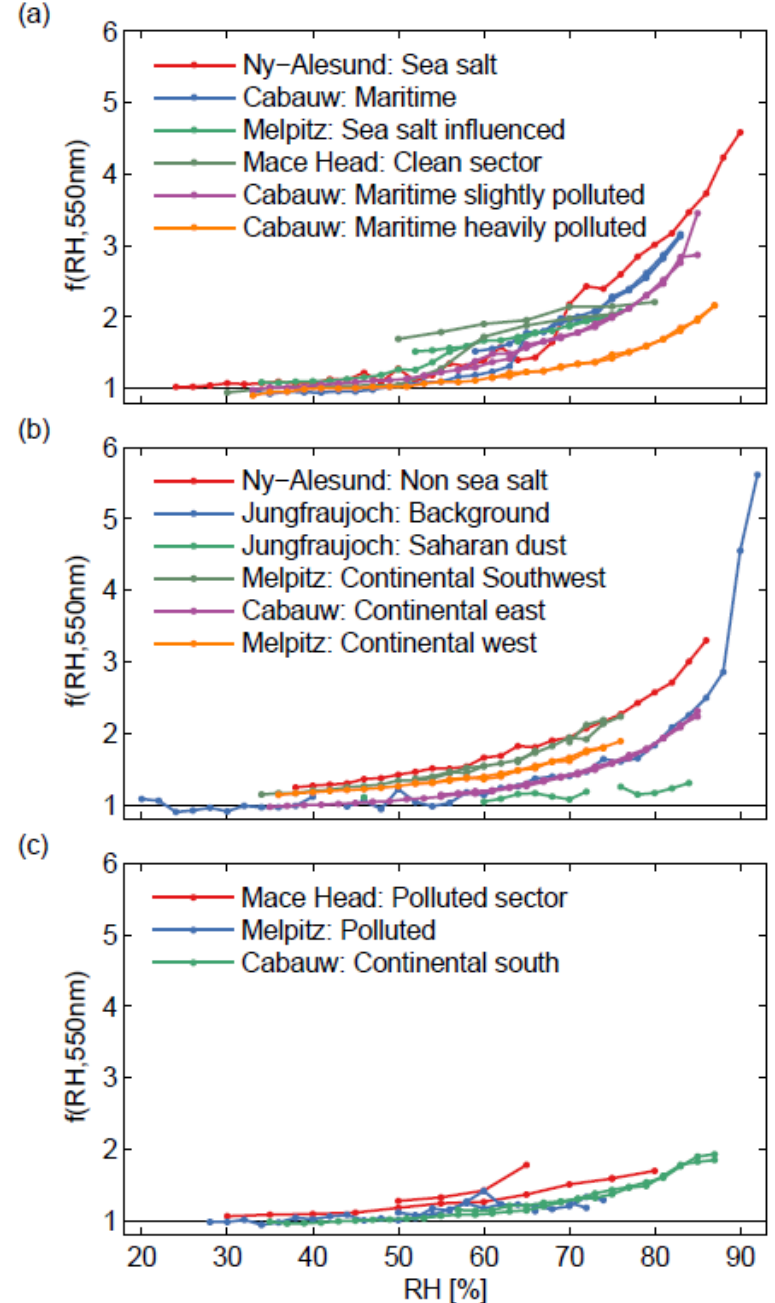


Fig. 5. Example humidograms of $f(\text{RH})$ at $\lambda = 550 \text{ nm}$ from the different sites with respect to different air masses: (a) maritime, (b) continental and background, and (c) pollution influenced.

Higroskopijność aerozolu w zależności od wielkości i rodzaju aerozolu

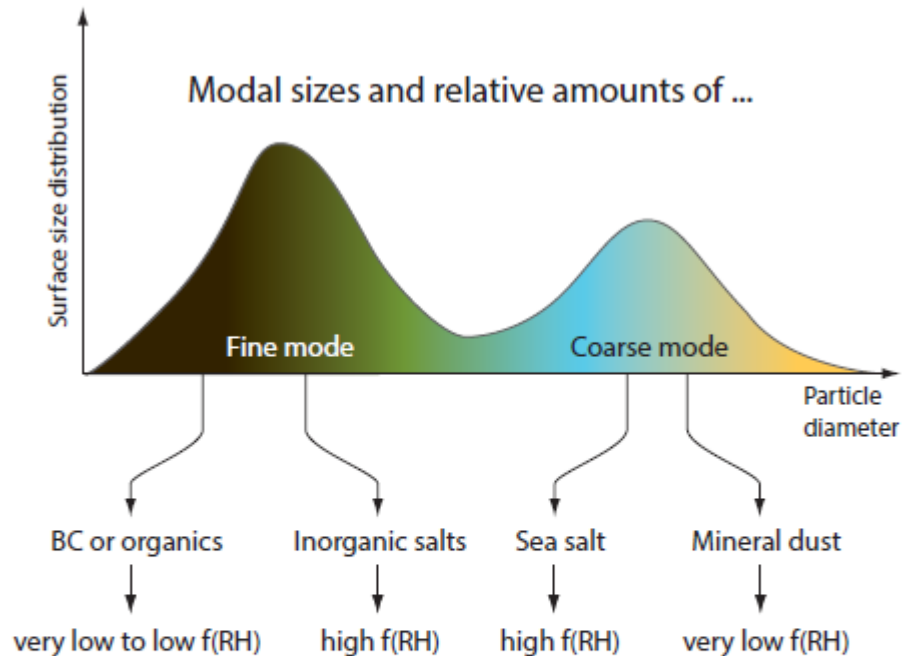


Fig. 7. Schematic overview of the factors influencing the scattering enhancement $f(RH)$. The size and the relative contributions of the different modes with their distinct chemical composition (governing the hygroscopic growth and refractive index) all influence $f(RH)$. This also includes the compensating effects of size and chemical composition.

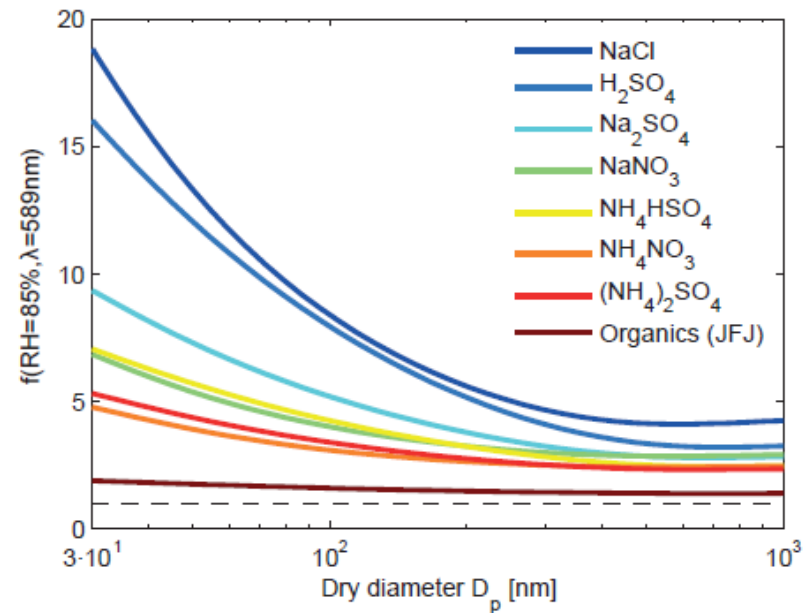
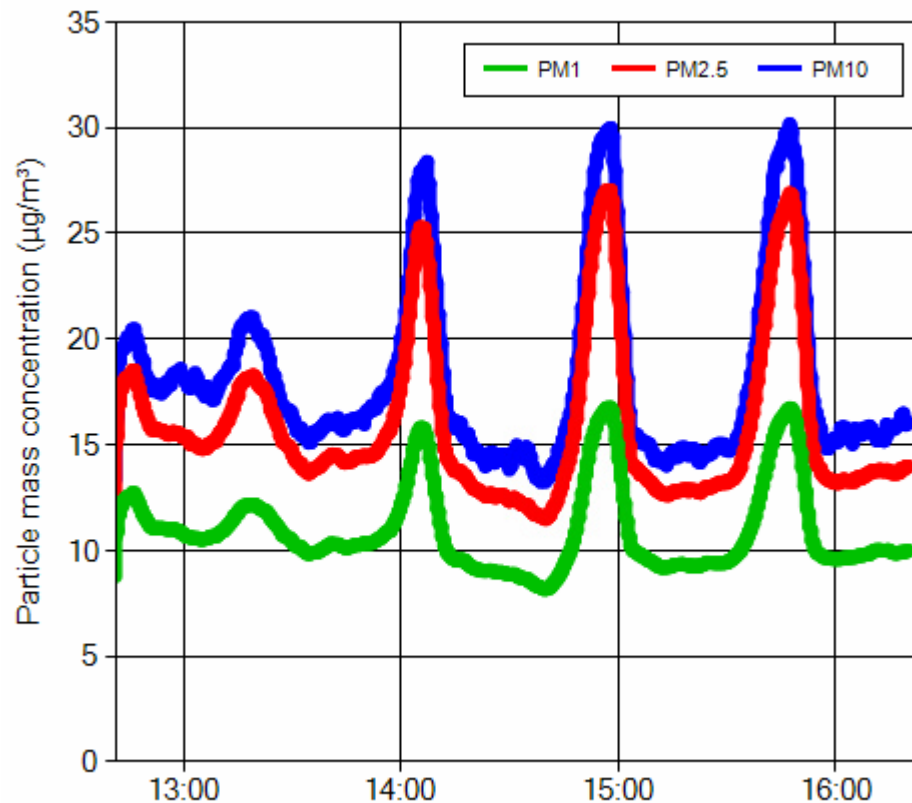
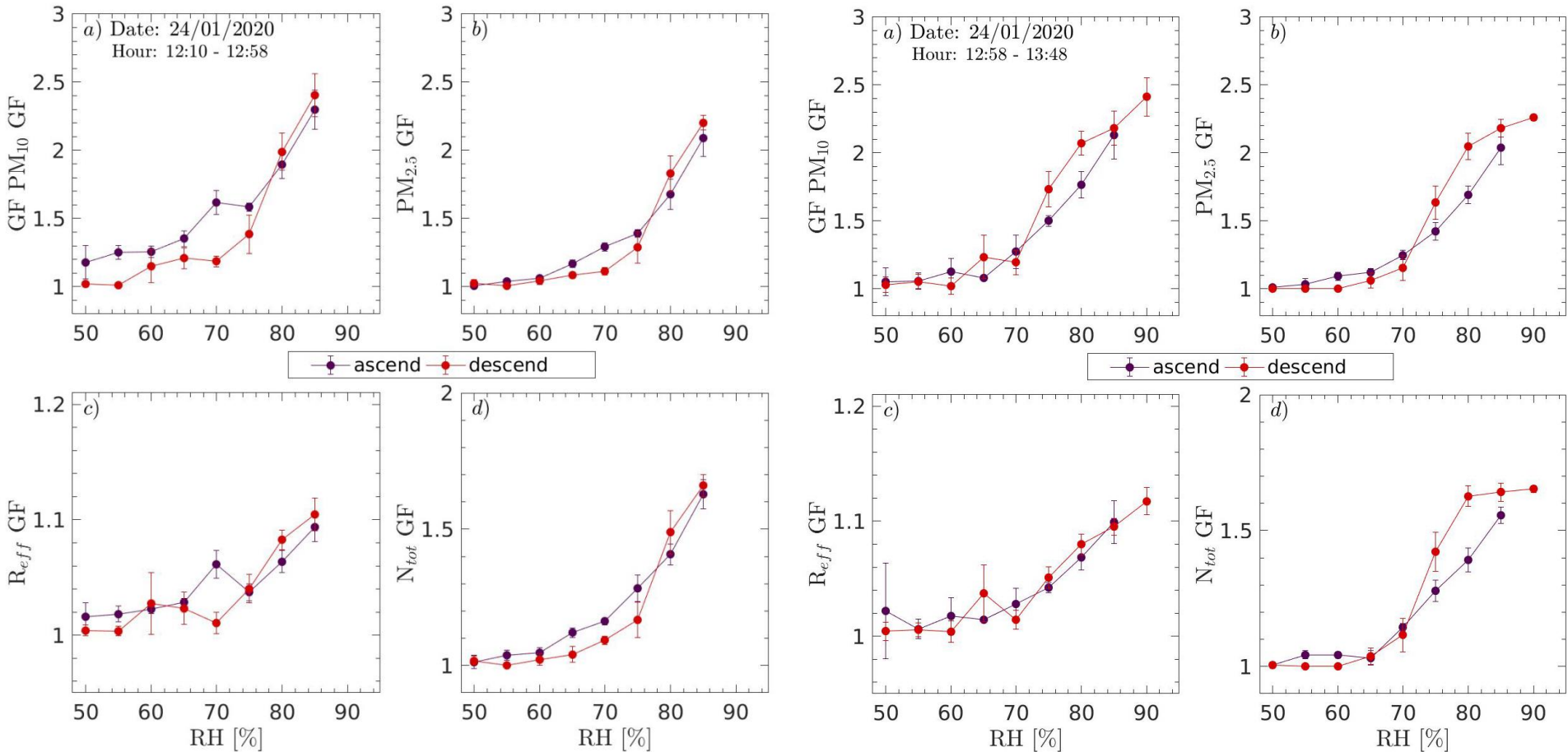


Fig. 2. The scattering enhancement $f(RH)$ at $RH = 85\%$ and $\lambda = 589\text{ nm}$ vs. dry particle diameter calculated for different inorganic salts (see legend) and for organics (typically found at the Jungfraujoch, JFJ). A monomodal size distribution is assumed ($\sigma = 1.8$). The hygroscopic growth factors were taken from Topping et al. (2005); Sjogren et al. (2008), and the refractive indices were taken from Seinfeld and Pandis (2006) and Nessler et al. (2005a).

Jak zmienia się PM pod wpływem zmian wilgotności względnej powietrza?

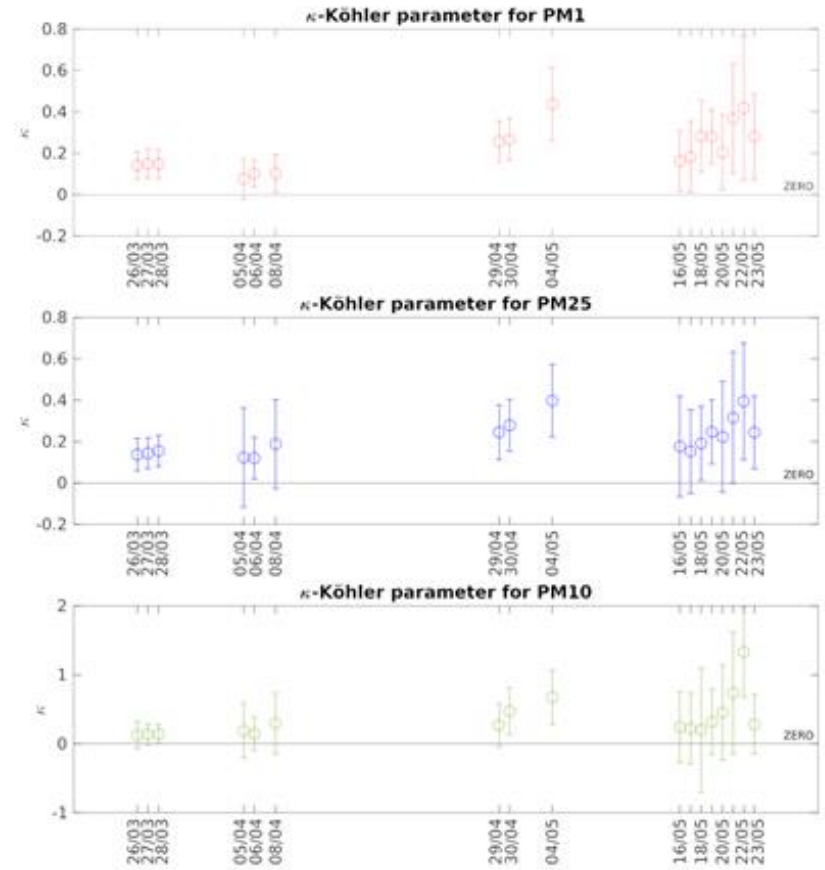
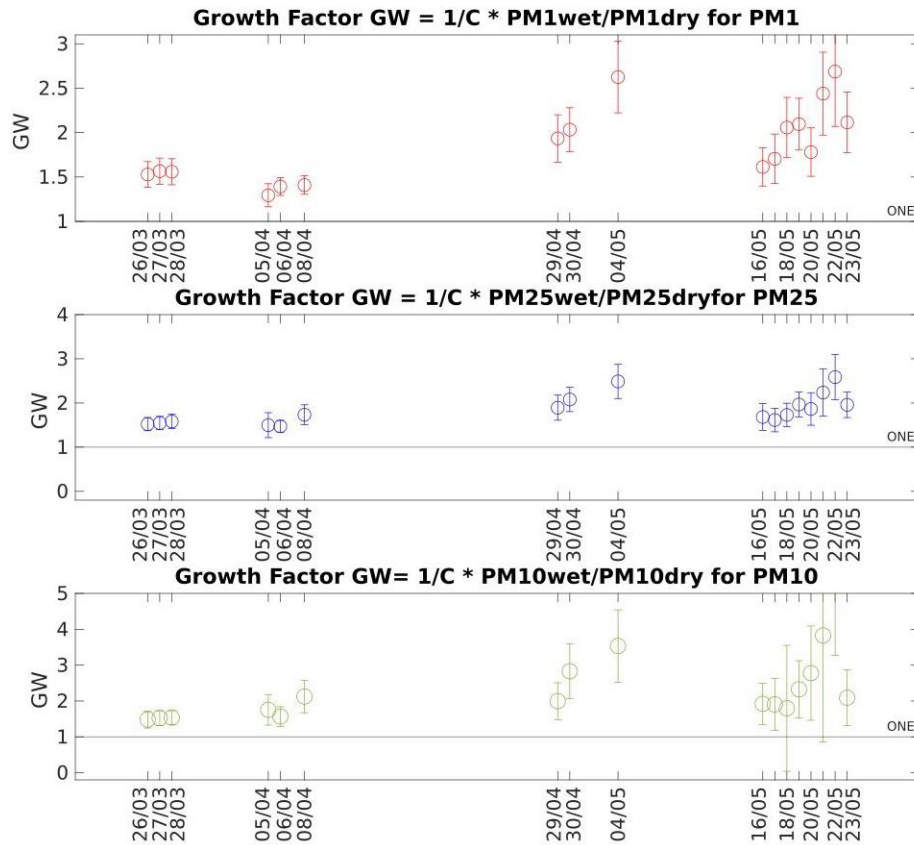


Wyniki pomiarów higroskopijności aerozolu z wykorzystaniem OPC-N3 (Warszawa)

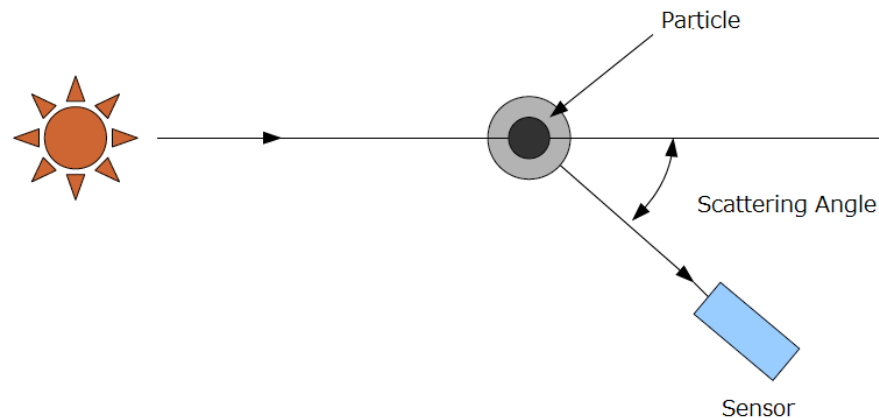
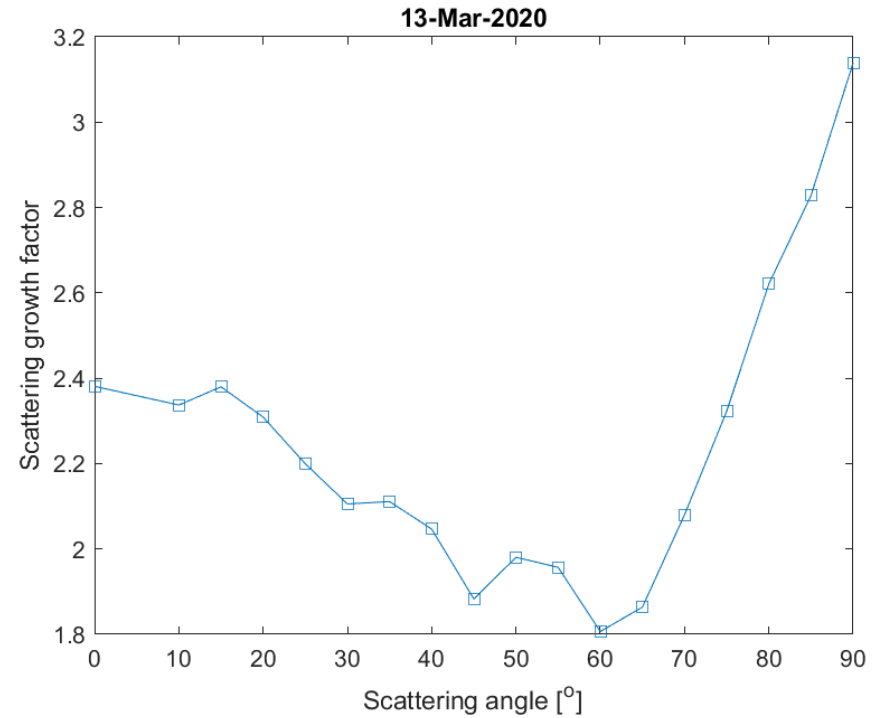
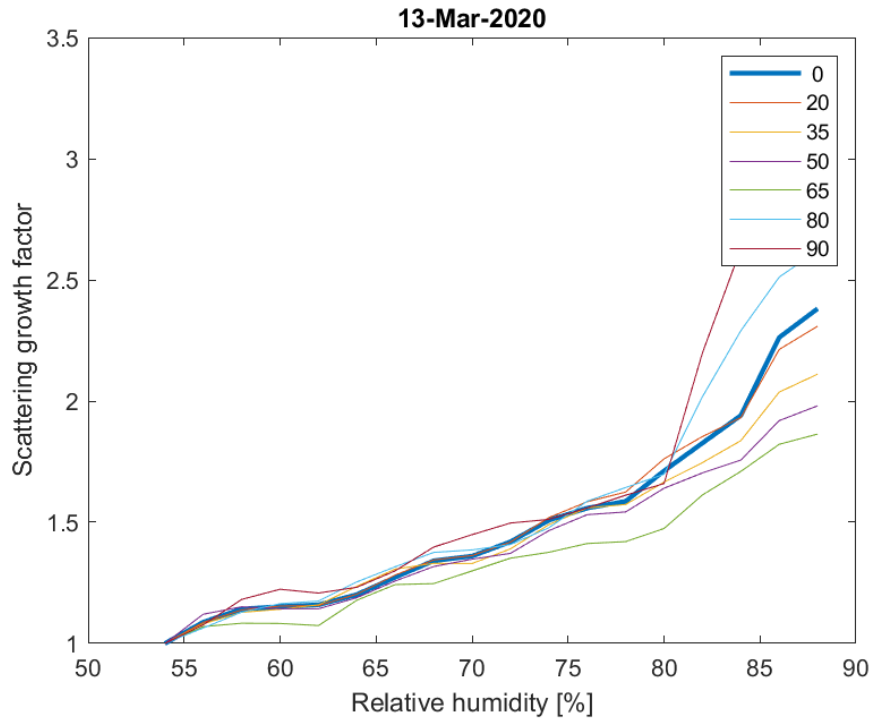


Lisok, 2020

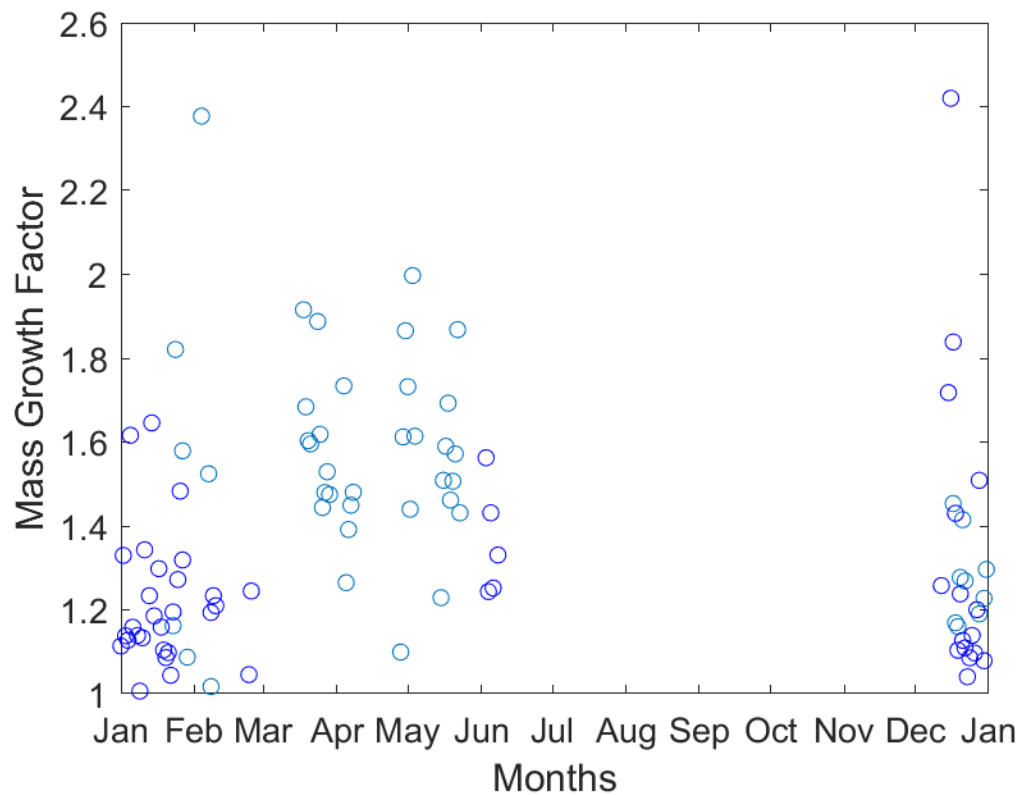
Zmiany higroskopijności aerozolu wiosną 2020r.



Wzrost rozpraszania światła w zależności od wilgotności względnej

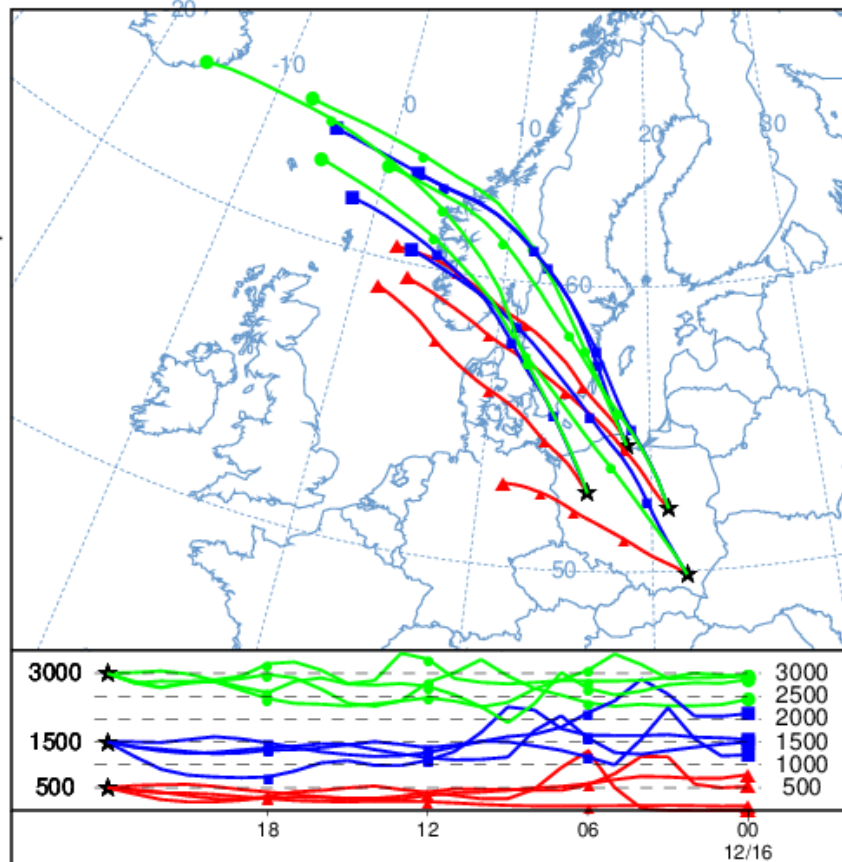


Zmiany parametru wzrostu cząstek w ujęciu rocznym

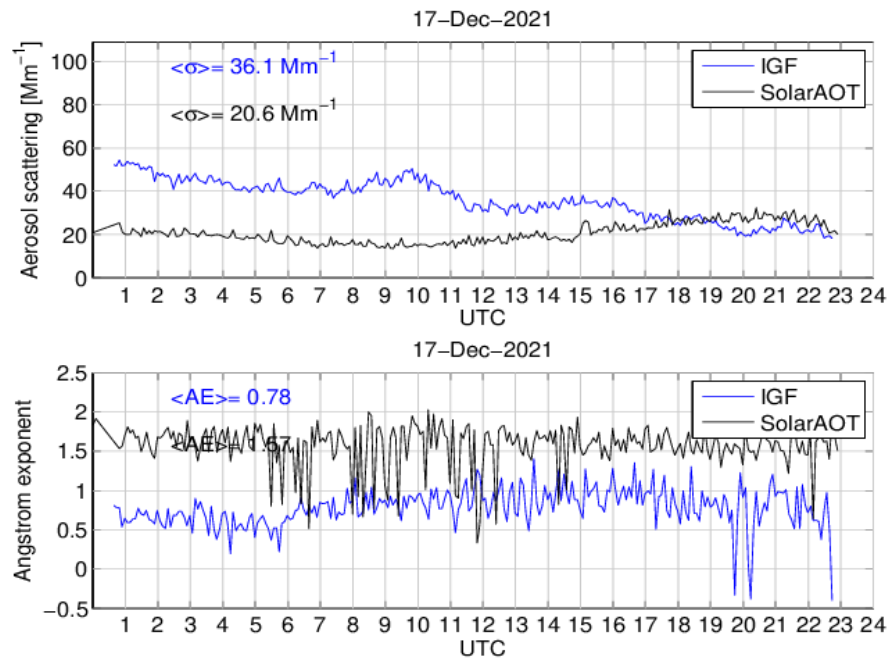


Epizod 16-17.12.2021

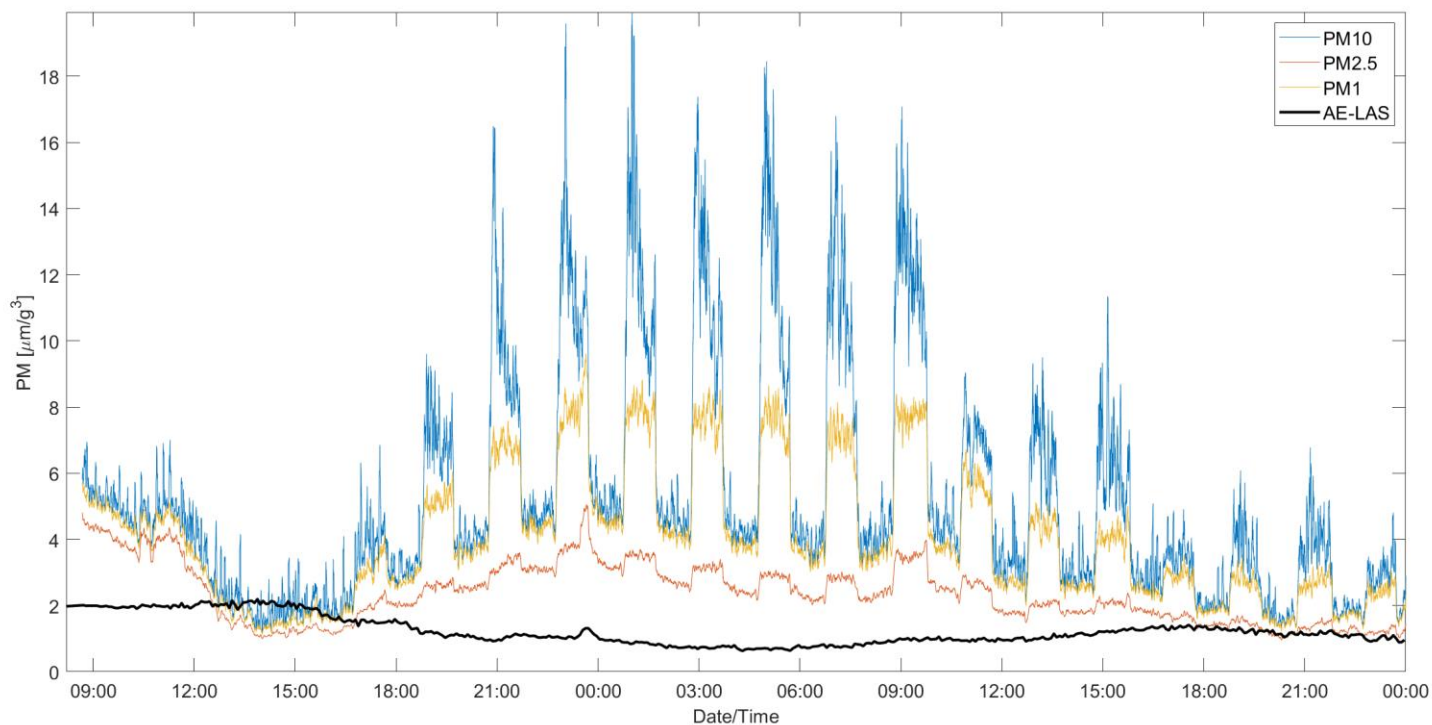
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0000 UTC 17 Dec 21
GDAS Meteorological Data



Szybka adwekcja morskiej masy powietrza zawierającej sól morską.
Widoczny wzrost wielkości cząstek aerozolu



Zmiany PM związane z wilgotnością względną powietrza

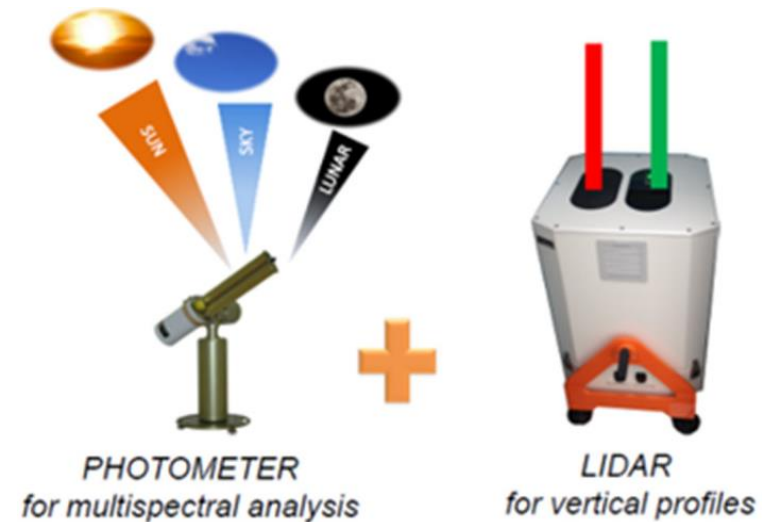


16.12.2021

17.12.2021

Porównywanie danych z różnych przyrządów?

- Przyrządy teledetekcyjne (fotometry słoneczne, lidary) mierzą parametry optyczne atmosfery w warunkach rzeczywistej wilgotności.
- Pomiar in-situ najczęściej prowadzi się w warunkach niskiej wilgotności względnej powietrza.



Dlaczego właściwości higroskopijne są istotne z punktu widzenia systemu klimatycznego?

- Wzrost wielkości cząstek aerozolu wraz z wilgotnością względną powietrza prowadzi do zmian właściwości optycznych:
 - a) rośnie współczynnik rozpraszania światła oraz grubość optyczna
 - b) zmniejsza się udział optycznych cząstek absorbujących do nieabsorbujących (cząstki nieabsorbujące nie są higroskopijne)
- Powoduje to, że aerozole silniej chłodzą system klimatyczny
- Z drugiej strony spadek wilgotność względnej powietrza może powodować, że aerozole słabiej ochładzają klimat

Podsumowanie

- Badania przeprowadzone w Warszawie wskazują na cykl roczny parametru higroskopijnego.
- W okresie wiosenno-letnim aerozol jest najbardziej higroskopijny
- Natomiast w okresie chłodnym, emisja węgla elementarnego podczas procesów spalania dramatycznie obniża higroskopijność aerozolu
- W ciągu roku obserwowane są epizody aerozolu morskiego ze znacznym wzrostem higroskopijności
- Wysoka higroskopijność obserwowana jest często gdy w rozkładzie aerozolu dominuje tzw. mod dużych (powyżej 1 μm) cząstek, to sugeruje, że duże aerozole są higroskopijne.

Podziękowania

Badania zrealizowane w ramach projektu OPUS Narodowego Centrum Nauki [Oddziaływanie aerozolu na własności mikrofizyczne, optyczne i radiacyjne mgły,](#)

UMO-2017/27/B/ST10/00549

