

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



Higroskopna svojstva čestica aerosola u ruralnozagađenoj oblasti doline reke Po

- master rad -

Mentor:

Prof. dr Darko Kapor

Kandidat:

Ines Pap

Prof. dr Dragutin T. Mihailović

Novi Sad, 2014.

Ovaj rad je rađen na Lajbnic institutu za troposferska istraživanja u Lajpcigu (Nemačka) pod rukovodstvom prof. dr A. Wiedensohlera. Srdačno se zahvaljujem prof. dr A. Wiedensohleru na odabiru teme i stručnoj pomoći oko izrade rada.

> Stručnu pomoć oko izrade rada su pružili i dr W. Birmili, J.Größ, K. Weinhold, dr K. Wiedemann i dr A. Hamed. Ovom prilikom se zahvaljujem njima.

Posebno se zahvaljujem mentorima prof. dr Dragutinu T. Mihailoviću i prof. dr Darku Kaporu na ukazanim sugestijama i pomoći oko izrade rada.

Autor

Sadržaj

U	vod		3
1	Teorij	ska osnova	5
	1.1 At	mosferske čestice aerosola	5
	1.2 Sa	stav smeše i higroskopno ponašanje čestice	8
	1.3 Efe	ekti na česticama	9
	1.3.1	Kelvinov efekat	9
	1.3.2	Raulov efekat	10
	1.3.3	Kelerova teorija	11
	1.3.4	Higroskopni parametar κ: teorijski opis	13
2	Ekspe	rimentalne metode	.14
	2.1 Ek	speriment na terenu	14
	2.1.1	Opis mesta merenja	14
	2.1.2	Instalacija laboratorijskih instrumenata	15
	2.1.3	Pregled instrumenata	16
	2.2 Ins	strumentalne metode	17
	2.2.1	Instrument za merenje raspodele broja čestica aerosola po veličinama(SMPS)	17
	2.2.2	Diferencijalni analizator pokretljivosti (DMA)	17
	2.2.3	Kondenzacioni brojač čestica	21
	2.3 HH	I-TDMA	23
	2.3.1	Instrumentalna postavka	23
	2.3.2	Instrumentalna kalibracija	24
	2.3.3	Obrada podataka	25
	2.3.3.1	Korekcija relativne vlažnosti	25
	2.3.3.2	2 Interferencija višestruko naelektrisanih čestica aerosola	25
3	Rezult	tati i diskusija	.27
	3.1 Ek	splorativni rezultati i obrada podataka	27
	3.1.1	Kalibracija dimenzija aerosola čestica	27
	3.1.2	Relativna vlažnost	28
	3.1.3	Raspodela higroskopnog faktora rasta	29
	3.2 Re	zultati kampanje	31
	3.2.1	Meteorološki uslovi	31

3.2.	.2 Pregled HH-TDMA rezultata	33
3.2.	.3 Vremenska serija higroskopnog faktora rasta	35
3.3	Frakcija broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica	36
3.3. atm	.1 Poređenje hidrofobne frakcije broja čestica (n_{hp}) i masene koncentracije čađi u nosferi	36
3.3.	.2 Zavisnost relativne vlažnosti od frakcije broja čestica	38
3.3.	.3 Zavisnost D_p od n_{hp}	39
3.4	Higrokopni parametar κ	40
3.4.	.1 Raspodela higroskopnog faktora rasta i κ raspodela	40
3.4.	.2 Parametrizacija	42
Zaklju	ıčak	45
Litera	tura ²	17
Dodata	ak	50
A Pregle	ed instrumenata	50
B Vrem	enska serija frakcije broja čestica aerosola	51
C HGF	vremenska serija	55
Biogra	afija5	57

Uvod

Atmosferske čestice aerosola predstavljaju submikronske čestice suspendovane u atmosferi. Iako je njihov maseni udeo u atmosferi relativno mali, one ipak imaju veliki uticaj na atmosferu i zdravlje ljudi. U pogledu globalne klime, čestice aerosola ispoljavaju neto efekat hlađenja na srednju temperaturu površine Zemlje (IPCC, 2011). Ovo je posledica direktnog rasejanja i apsorpcije zračenja (tzv. direkni efekat forsirajućeg zračenja) i promene radijativnih svojstava oblaka (tzv. indirektni efekat forsirajućeg zračenja) (Poeschl, 2005). Čestice aerosola mogu imati nepovoljan uticaj na zdravlje ljudi te mogu izazvati disajna oboljenja. Čestice dimenzija manjih od mikrometra mogu dospeti u najfiniju strukturu pluća. Na primer, čvrste čestice mogu dospeti u alveole kroz disajni sistem i dugo se zadržati u plućima (Mauderly, 2008). Glavni parametri koji određuju klimatske i zdravstvene efekte aerosola su njihova koncentracija, veličina, struktura i sastav smeše aerosola. Stanje u kom se čestica nalazi pri datoj relativnoj vlažnosti okoline je važno za forsirajuće zračenje. Higroskopnost je osobina čestice da apsorbuje i zadrži vlagu. Ova osobina čestice povezuje stanje čestice sa stanjem njenog okruženja. Čestice koje imaju izraženiju tendenciju da apsorbiju vodu, nazivaju se hidrofilne čestice, dok čestice koje nemaju mogućnost zadržavanja vode, spadaju u hidrofobne čestice.

U zavisnosti od svojih hemijskih osobina, čestice aerosola mogu apsorbovati vodu pri relativnoj vlažnosti do 100% i na taj način menjati svoje dimenzije i radijativna svojstva (Pandis, 2007). Rast čestica, uzrokovan apsorpcijom vode, dovodi do povećanja rasejanja i apsorpcije svetlosti, što izaziva povećanje direktnog efekta zračenja. Sa druge strane, higroskopnost je povezana i sa indirektnim efektom zračenja. Čestice čiji je prečnik veći od kritičnog prečnika mogu se ponašati kao jezgra kondenzacije¹(CCN) i mogu prerasti u čestice oblaka mikrometarskih dimenzija (Boucher, 1994). Higroskopni rast i aktivacija CCN su u pozitivnoj sprezi i mogu se opisati Kelerovom teorijom². Na taj način izučavanje higroskopnosti omogućava bolje razumevanje direktnog i indirektnog efekta zračenja.

Čestice aerosola su često složene smeše različitih jedinjenja i mogu se podeliti u manje ili više hidrofilne grupe, što ima za posledicu različite brzine apsorpcije vode (Shulman, 1996). Veliku grupu atmosferskih čestica najčešće predstavljaju neorganske soli i kiseline, poput amonijum nitrata i amonijum sulfata. Manje hidrofilnu grupu čestica čine čestice čađi, što je pre svega slučaj u zagađenoj okolini. Ispitivanjem higroskopnosti može se proceniti sastav smeše

¹ Engl.Cloud condensation nuclei- CCN

² Engl.Köhler theory

čestica aerosola i na taj način se može obezbediti indirektna informacija o njihovom hemijskom sastavu.

Higroskopno ponašanje čestica se posmatra već oko trideset godina. Apsorpcija vode u različitim sredinama je ispitivana do 90% relativne vlažnosti (Swietlicki, 2008).

Glavni cilj ovog rada je opisivanje apsorpcije vode od strane aerosola u ruralnozagađenoj oblasti doline reke Po u uslovima visoke relativne vlažnosti (do 99% relativne vlažnosti). Terenski rad je sproveden u okviru EU-PEGASOS³ projekta. Merenja su vršena u Severnoj Italiji u oblasti doline reke Po, na meteorološkoj stanici u San Pijetro Kapofjume⁴ (SPC). Sva merenja su vršena u periodu od 19. juna do 10. jula 2012. godine. Dolina reke Po se smatra vrlo zagađenom, a vidljivost u toj oblasti je ograničena. U ovoj kampanji je korišćen jedinstven uređaj za merenje rasta čestica aerosola u uslovima visoke relativne vlažnosti⁵ (HH-TDMA). Pomenuti uređaj je korišćen za merenje apsorpcije vode od strane suvih monodisperznih čestica aerosola u uslovima do 99% relativne vlažnosti.

Obrada podataka se sastoji od sledećih koraka. Kao prvo će biti određen sastav smeše čestica aerosola na meteorološkoj stanici u SPC pri različitim vrednostima relativne vlažnosti, u opsegu dimenzija čestica aerosola od 75 do 300 nm. U skladu sa sposobnošću apsorpcije vode, čestice aerosola su podeljene u dve grupe. Odnos te dve grupe će takođe biti ispitivan u ovom radu. Nakon toga će se ispitivati zavisnost relativne vlažnosti i prečnika čestice od mere odnosa pomenutih grupa. Osim toga, uvešće se higroskopni parametar koji olakšava objašnjavanje higroskopnih osobina čestice. Vrlo važan zadatak je i predviđanje higroskopnog ponašanja čestica u različitim okruženjima, u ovom slučaju u dolini reke Po. Očekuje se da će se parametrizacija, koja će biti izvršena u ovom radu, koristiti u budućim modelima prenosa zračenja, kako bi se poboljšala predviđanja u numeričkim modelima atmosfere.

³ PEGASOS-Akronim od engl.Pan-European Gas-Aerosols-climate interaction Study

⁴ U originalu San Pietro Capofiume

⁵ Engl.High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer

1 Teorijska osnova

1.1 Atmosferske čestice aerosola

Čestica aerosola je čvrsta ili tečna supstanca koja se nalazi u sredini u gasnom agregatnom stanju. Dimenzije čestice aerosola su između 0.001 µm i 100 µm. Usled njihove uloge u rasejanju zračenja, čestice aerosola povećavaju planetarni albedo. Čestice aerosola smanjuju ili povećavaju bilans Sunčevog zračenja koje dospeva na površinu Zemlje i na taj način hlade ili zagrevaju sistem Zemlja-atmosfera. Iako je efekat hlađenja moguć, on ipak nije dominantan u odnosu na efekat globalnog zagrevanja, koje izazivaju gasovi staklene bašte (npr. CO₂, CH₄, N₂O itd.) (Slika 1). Indirektni efekat čestica aerosola je njihov uticaj na osobine oblaka, pošto se mogu ponašati kao CCN. Termin forsirajuće zračenje se odnosi na izazvanu perturbaciju radijativnog energetskog bilansa Zemljinog klimatskog sistema (IPCC, 2011).



Slika 1: Globalno srednje forsirajuće zračenje klime u periodu između 1980. i 2011. godine. Može se primetiti da se neto antropogeno forsirajuće zračenje ne može dobiti prostim sabiranjem svih faktora. Vulkanski aerosoli nisu prikazani zbog toga što se pojavljuju u epizodama⁶. Crveni stubovi se odnose na efekat zagrevanja, a plavi stubovi se odnose na efekat hlađenja. Horizontalna linija prikazuje standardnu devijaciju.

U cilju smanjenja efekta hlađenja koje izazivaju čestice aerosola, i samim tim do poboljšanja kvaliteta vazduha, bitno je kvantifikovati izvore čestica u atmsferi i smanjti njihovu emisiju.

⁶ IPCC, drugo izdanje IPCC 5. izveštaja (AR5), 2011.godine

Čestice aerosola se prema dimenzijama najčešće klasifikuju u jednu od sledeće četiri kategorije (D_p- prečnik čestice):

nukleacioni mod: $D_p < 10$ nm, Aitkenov mod: 10 nm $< D_p < 100$ nm (= 0.1 µm), akumulacioni mod: 0.1 µm $< D_p < 1$ µm, grubi mod: $D_p > 1$ µm.

Čestice aerosola se mogu klasifikovati prema njihovom izvoru, dimenzijama ili geografskom poreklu (pustinjske, pomorske, polarne, kontinentalne, urbane i slobodne čestice u troposferi). Prirodni aerosoli koji su prisutni u atmosferi se uglavnom sastoje od mineralne i vulkanske prašine, raspršenih kapi morske vode (sprej aerosoli), i polena. Osim toga, u njihov sastav ulaze i biogeni organici i sumpor dobijen iz sumpornih gasova. Čestice koje su nastale kao posledica ljudskog delovanja (antropogene čestice) potiču iz procesa sagorevanja (elementarni i organski ugljenik) i procesa emisije gasova (npr. amonijak, sulfati i nitriti) putem industrijskih postupaka.

Čestice aerosola se mogu emitovati direktno u obliku čestica (primarni aerosoli) ili nastati u atmosferi u procesima konverzije gasova u čestice (sekundarni aerosoli).

Čestice nukleacionog moda pretežno nastaju u atmosferskim procesima konverzije gasova u čestice. Neke čestice u pomenutom modu se sastoje od sumpornih vrsta koje su posledica oksidacije srodnih gasova koji sadrže sumpor (kao npr. SO_2 u SO_4^{2-}). Čestice Aitkenovog moda se uglavnom sastoje od čađi, sumpornih kiselina i organskih jedinjenja. Čestice koje pripadaju akumulacionom modu obuhvataju amonijum-suflat, nitrate i elementarni i organski ugljenik iz procesa sagorevanja. Čestice koje pripadaju grubom modu se uglavnom sastoje od mineralne prašine, morske soli i biogenih čestica. Ove čestice mogu činiti veliku frakciju mase čestica.



Slika 1.2. Raspodela koncentracije čestica u funkciji prečnika čestice (Wiedensohler, 2000).

Nakon što čestice dospeju u atmosferu, one podležu fizičkim i hemijskim transformacijama. Ove transformacije se odigravaju pre nego što čestice budu uklonjene iz atmosfere u procesima suve ili vlažne depozicije. Vreme boravka čestica aerosola u atmosferi je relativno kratko i iznosi od nekoliko dana do nekoliko nedelja.

Kao što je već pomenuto, depozicija koja završava na Zemljinoj površini se naziva suva depozicija. Suva depozicija se može odigrati putem raznih procesa, poput gravitacione sedimentacije, intercepcije, impakcije, difuzije i turbulencije. Gravitaciona sedimentacija predstavlja taloženje čestica koje padaju pod dejstvom gravitacije. Vlažna depozicija predstavlja ugrađivanje čestica u kapljice oblaka u toku padavina (Pandis i Seinfeld, 2006). Vlažna depozicija se može odigrati u vidu nekoliko procesa. Jedan od tih procesa predstavlja sudaranje kapi kiše sa česticama u atmosferi pri čemu se čestice na taj način uklanjaju iz atmosfere.

1.2 Sastav smeše i higroskopno ponašanje čestice

Sastav smeše čestica može uticati na njihove fizičke, optičke i hemijske osobine Sve čestice koje imaju isti sastav se nazivaju interno pomešane čestice. Ukoliko se sastav menja od čestice do čestice, takav ansambl čestica se naziva eksterno pomešan skup čestica (Slika 1.3). Sastav smeše čestica utiče na njihove osobine, poput efektivnog indeksa prelamanja, aktivnosti vode i raspodele čestica aerosola po veličini.



Slika 1.3: a) eksterna i b) interno-eksterna smeša čestica

Čestice aerosola u atmosferi su izložene relativnoj vlažnosti okruženja i mogu da apsorbuju vodu do 100% relativne vlažnosti. Ova osobina se naziva higroskopnim rastom čestica. U zavisnosti od svog hemijskog sastava, rastvorljivi aerosoli mogu apsorbovati različitu količinu vode. Ove čestice su uglavnom neorganske soli, poput sulfata, nitrata, amonijaka, natrijuma, kao i organskih komponenti. Neke od organskih vrsta su hidrofilne i utiču na apsorpciju vode. Druge vrste aerosola su hidrofobne, kao što je to slučaj sa velikom grupom organskog materijala i elementarnog ugljenika. Poznavanje higroskopnog ponašanja organskih vrsta je ograničeno do današnjeg dana (Pandis i Seinfeld, 2006).

1.3 Efekti na česticama

U narednom tesktu će biti opisana dva efekta koji se mogu odigrati na česticama aerosola. Ti efekti su Kelvinov i Raulov⁷ efekat. Ovi efekti mogu imati i kombinovan uticaj na česticu, što je opisano Kelerovom teorijom.

1.3.1 Kelvinov efekat

Trenutni pritisak vodene pare najčešće iznosi samo mali deo ukupnog pritiska vodene pare. To se može objasniti činjenicom da je broj molekula vodene pare u bilo kojoj zapremini vazduha mali u poređenju sa ukupnim brojem molekula vazduha u toj zapremini. Povećanje broja molekula vodene pare dovodi do povećanja ukupnog pritiska. Saturacioni pritisak vodene pare opisuje kolilko je vodene pare potrebno da vazduh postane zasićen na određenoj temperaturi. Koncentracija vodene pare u atmosferi se meri u gramima po kubnom metru vazduha (g·m⁻³). U čestičnoj fazi, ova koncentracija je manja od 1 mg·m⁻³. Odnos trenutnog pritiska vodene pare *e* i saturacionog pritiska vodene pare e_0 u atmosferi, na određenoj temperaturi, definiše relativnu vlažnost vazduha (RH). Za svaku relativnu vlažnost, aktivnost vode, za bilo koji tečni aerosol, je fiksirana vrednost.

$$a_{\omega} = \frac{e}{e_0} = \frac{RH}{100} \tag{1.1}$$

U većini slučajeva, čestice aerosola imaju zaobljenu površinu. Oblik čestice ima uticaja na pritisak vodene pare. Pritisak vodene pare iznad površine vode je opisan energijom koja je potrebna da bi se odvojili molekuli iz tečne faze i prešli u gasnu fazu. Kelvinov efekat opisuje vezu između površine kapi i pritiska vodene pare. Pritisak vodene pare iznad zaobljene površine e_k je viši nego pritisak vodene pare iznad ravne površine e_0 . Mnogo je lakše za čestice iz manje kapi da se oslobode u gasnu fazu nego što je to za čestice u velikoj kapi. Ovo rezultuje većim pritiskom vodene pare iznad površine koja je više zaobljena. Kelvinov efekat može biti zanemaren za čestice veće od 100nm u prečniku (Gysel i Weingartner, 2002). Za čestice manje od 100nm, ovaj efekat se ne može zanemariti i Kelvinov korekcioni faktor se mora uzeti u obzir. Kelvinov korekcioni faktor je dat izrazom:

$$S_{kelvin} = \frac{e_K}{e_0} = exp \frac{4v_m \sigma_{sol}}{RTD}$$
(1.2)

⁷ U original Raoult

gde je S_{kelvin} Kelvinov korekcioni faktor, v_m je parcijalna molarna zapremina vode u rastvoru, σ_{sol} je površinski napon, R je idealna gasna konstanta, a T je temperatura i D je prečnik kapi.



Slika 1.4: Raspored molekula u kapi zaobljene površine i raspored molekula u delu veće kapi ili kapi ravne površine.

1.3.2 Raulov efekat

Pritisak vodene pare iznad kapi nekog rastvora e_s je manji u poređenju sa pritiskom vodene pare iznad kapi čiste vode e_w . Molekulima vode u kapi nekog rastovra je teže da ispare sa površine kapi, jer su rastvoreni joni takođe smešteni na toj površini. Ako se u kapi nalazi više rastvorenih jona, pritisak vodene pare je niži. Ovaj efekat se naziva Raulov efekat. χ_w je broj molova vode, koji je definisan kao:

$$\chi_{\omega} = \frac{e_s}{e_w} = \frac{n_{\omega}}{n_{\omega} + n_s} \tag{1.3}$$

gde je n_w broj molova vode, a n_s broj molova rastvora.

Za idealni rastvor, aktivnost vode je jednaka χ_w :

$$RH = \chi_{\omega} = a_{\omega} \approx \exp\left(-\frac{6n_s M_{\omega}}{\pi \rho_{\omega} D^3}\right)$$
(1.4)

Za slabije idealan rastvor, Raulov zakon se može napisati kao:

$$\frac{e_s}{e_w} = \chi_\omega \gamma_\omega \tag{1.5}$$

Proizvod χ_w i γ_w se može definisati kao aktivnost vode za slabo idealan rastvor i jednaka je RH iznad ravne površine.

1.3.3 Kelerova teorija

Kelerova teorija daje jednačinu koja je kombinacija Kelvinovog i Raulovog efekta i opisuje odnos relativne vlažnosti i veličinu slabo idealne rastvorene kapi kao:

$$RH = S = \frac{e_d}{e_0} = \chi_{\omega} \gamma_{\omega} S_{Kelvin} = a_{\omega} \exp\left(\frac{4v_m \sigma_{sol}}{RTD}\right)$$
(1.6)

Za razređeni rastvor, Kelerova jednačina se može napisati kao:

$$RH = S = \frac{e_d}{e_0} = \chi_{\omega} \gamma_{\omega} S_{Kelvin} = \exp(\frac{4\sigma_{\omega} M_{\omega}}{RT\rho_{\omega} D} - \frac{6n_s M_{\omega}}{RT\rho_{\omega} D})$$
(1.7)

gde je površinski napon rastvora σ_{sol} aproksimiran površinskim naponom vode σ_w .

Jednačina 1.7 daje osnovu Kelerove teorije. Različiti oblici jednačine 1.7 su korišćeni u cilju teorijskog predviđanja nukleacije jednostavnih i kompleksnih aerosola u kondenzaciju oblaka u zavisnosti od njihove kritične super zasićenosti (Raymond i Pandis, 2002). Čestice su u stabilnoj ravnoteži dok ne dođu do kritičnog prečnika D_{crit} . Kada dostigne dimenzije kritičnog prečnika i veće ($D > D_{crit}$), čestica postaje nestabilna. Ove nestabilne čestice se nazivaju aktivnim česticama i mogu da vrše ulogu jezgra kondenzacije. Veoma male promene u RH mogu da imaju velike uticaje na prečnik čestice. Značaj Kelvinovog i Raulovog efekta se povećava sa smanjenjem prečnika čestice. Raulov efekat brže postaje dominantan od Kelvinovog efekta. To je zbog činjenice da je Raulov efekat proporcionalan D_p^{-3} , dok je Kelvinov efekat proporcionalan D_p^{-1} .

Na niskoj relativnoj vlažnosti, čestice neorganskih soli su u kristalnoj fazi. Promena iz suve čestice u kap se ne odigrava sve dok se ne dostigne tačka zasićenja. Kritična vrednost relativne vlažnosti se naziva delikviscencija relativne vlažnosti⁸ (DRH) ili tačka delikviscencije. Ispod DRH samo određena količina vode biva adsorbovana od strane čestice. Na DRH, vodena para se kondenzuje na čvrstoj čestici i taj proces se naziva delikviscencija. Na taj način se formira vodena kap. Kap će rasti onoliko koliko joj je potrebno da uspostavi ravnotežu sa okolnom vodenom parom.

⁸ Engl.Deliquescence relative humidity (DRH)



Slika 1.5: Kelerova kriva suve čestice (NH₄)₂SO₄ različitih prečnika (0.05, 0.1 i 5 μm) na temperaturi od 293K (Andreae i Rosenfeld, 2008).

Delikviscencija se javlja kada je slobodna energija kristala jednaka slobodnoj energiji kapi. DRH zavisi od promena u temperaturi. Kada temperatura raste, pritisak vodene pare kapi se povećava. Kap je stabilna na većoj koncentraciji soli, manjoj koncentraciji vode i nižim vrednostima RH. DRH se smanjuje pri rastu temperature (Pandis i Seinfeld, 2006). Ako je relativna vlažnost viša od DRH, čestica će rasti na način opisan Kelerovom teorijom. Što je prečnik čestice veći, tačka DRH će biti manja. Ovo je povezano sa Kelvinovim efektom. Važi i obrnuto, sa smanjenjem prečnika čestica, DRH će biti veći. Sa smanjenjem RH, počevši od tačke iznad DRH, rastvorena kap prati Kelerovu krivu. Ispod DRH, rastvorena kap se neće odmah rekristalizovati, već ostaje u metastabilnom stanju kao super-zasićena rastvorena kap (Gysel i Weingartner, 2002). Dalje smanjenje relativne vlažnosti dovodi do rekristalizacije. Rekristalizaciona relativna vlažnost (CRH) je mnogo niža od DRH, i na toj tački voda isparava odjednom sa rastvorene kapi. Kao rezultat toga ostaje samo čvrsta čestica (Schladitz, 2011). (Slika 1.6)



Slika 1.6: Histerezis efekat higroskopnog rasta natrijum hlorida (NaCl). Početni prečnik suve česice NaCl je bio 99nm. Izmereni prečnik kapi u toku hidratacije i dehidratacije je prikazan na grafiku (Schladitz, 2011).

1.3.4 Higroskopni parametar к: teorijski opis

Veoma je teško opisati higroskopne osobine čestice aerosola. Higroskopni parametar κ je empirijski uveden preko Kelerove teorije kao (Petters i Keidenweiss, 2007):

$$\kappa(HGF) = (HGF^3 - 1) \cdot \left[\frac{1}{S} \exp\left(\frac{4\sigma_{s/a}M_w}{RT\rho_w D_p HGF}\right) - 1\right]$$
(1.8)

gde je *S* saturacioni odnos, $\sigma_{s/a}$ je površinski napon na dodirnoj površini rastvora i vazduha (iznos površinskog napona za dodirnu površinu vode i vazduha je 0.0728 Nm⁻¹ na 20°C). M_w je molarna masa vode, *R* je univerzalna gasna konstanta (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹), D_p je prečnik suve čestice.

2 Eksperimentalne metode

U ovom delu će biti opisano mesto gde su se vršila merenja čestica aerosola, kao i aparatura koja je korišćena u svrhe merenja. Kampanja je održana u Italiji 2012. godine i bila je deo EU-PEGASOS projekta. Merenja čestica aerosola su vršena od 12.juna do 10.jula 2012. godine.

2.1 Eksperiment na terenu

2.1.1 Opis mesta merenja

Merenja su vršena na meteorološkoj stanici ER-EPA⁹ u mestu San Pjetro Kapofjume, koja se nalazi na geografskoj širini od 44° 39' N i dužini od 11° 37'E. SPC se nalazi u Emilija Romanji, oblasti površine 22 124 km² koja se nalazi na severu Italije. Površina je uglavnom ravna, okružena Alpima i Apeninima. Klima u ovoj oblasti je vlažna suptropska (Cfa). Srednja brzina vetra je oko 1.2-2.5 m·s⁻¹, što ima za posledicu slabu cirkulaciju vazduha u čitavoj oblasti. U poslednjih nekoliko godina mogao se uočiti porast temperature vazduha. U periodu od 40 godina, temperatura je porasla za oko 2°C, što je porast od oko 0.5°C za period od deset godina. Ovaj porast u temperaturi se može povezati sa činjenicom da je Emilija Romanja jedna od industrijski najrazvijenijih oblasti Italije. Proces industrijalizacije se razvijao od 1950-tih godina pa sve do danas. Stanica SPC je okarakterisana kao sub-urbana sredina. Tokom zime, u periodu od novembra do marta, se pojavljuju česte i dugotrajne magle. Nukleacije čestica aerosola su česte tokom proleća i leta. Zbog toga je oblast Emilija-Romanja, kao i stanica u SPC, pogodna za istraživanje procesa koji uključuju nukleaciju aerosola, njihov rast i konverziju aerosola u oblak (Kumala i sar.,2011).

⁹ ER-EPA je akronim za Environmental Protection Agency Emilia-Romagna Region



Slika 2.1: Pozicija dva merna kontejnera TROPOS na SPC stanici (ER-EPA, 2012) i mapa mesta merenja San Pjetro Kapofjume, Italija (Google maps).

2.1.2 Instalacija laboratorijskih instrumenata

Na meteorološkoj stanici u SPC korišćena su dva merna kontejnera. Instrumenti su bili smešteni u prvom kontejneru. Drugi kontejner je bio podeljen na tehničku prostoriju i laboratoriju. Na krovu kontejnera se nalazio ulaz instrumenta PM10, koji služi za eliminaciju čestica većih od 10µm aerodinamičkog prečnika. Aerodinamičan prečnik čestice je prečnik sfere gustine 1000 kgm⁻³koja ima istu brzinu kao i čestica koja nije sferna. Pre nego što čestice uđu u klimatizovan kontejner, moraju proći kroz automatizovan adsorbcioni sušač čestica aerosola, koji se koristi radi sušenja uzoraka čestica do vrednosti relativne vlažnosti manje od 35% (Tuch, 2009.). Ovaj proces sušenja uzoraka čestica se vrši da bi se izbegla moguća kondenzacija pri ulasku čestica u klimatizovan kontejner. Sušač se u stvari sastoji od dva zasebna sušača, koji su ispunjeni hemijskim adsorbansom, kao što je to silikat gel. Kada prvi sušač dostigne zasićenje, sušači se automatski menjaju i drugi sušač se koristi dok se prvi ne regeneriše.

2.1.3 Pregled instrumenata

Nakon prolaska kroz difuzioni sušač, čestice aerosola stižu do splitera protoka čestica, koji izokinetički razdvaja fluid i sprovodi uzorak čestica do različitih instrumenata. Kao što je već navedeno, merni kontejner je bio klimatizovan i temperatura je bila konstantna i iznosila je 23°C (296.15K). Prostorni raspored pojedinačnih instrumenata je prikazan na slici 2.2. U delu Dodatak1 je opisana aparatura koja je korišćena tokom kampanje.



Slika 2.2: TROPOS kontejneri na meteorolškoj stanici u SPC

2.2 Instrumentalne metode

2.2.1 Instrument za merenje raspodele broja čestica aerosola po veličinama¹⁰(SMPS)

Ovaj spektrometar (TROPOS tip, Wiedensohler, 2012) meri čestice prečnika od 10nm do 800nm. Sastoji se od uređaja za naelektrisavanje čestica¹¹, diferencijalnog analizatora pokretljivosti¹² (DMA) i kondenzacionog brojača čestica¹³ (CPC). Na početku, čestica aerosola, koja može biti neutralna, pozitivno ili negativno naelektrisana, ulazi u uređaj za naelektrisavanje čestica, koji sadrži radioaktivni izvor, kripton (⁸⁵Kr). Ovaj radioaktivni izvor emituje beta čestice koje jonizuju molekule uzorka vazduha. Ovaj proces proizvodi pozitivne i negativne jone, koji procesima difuzije stižu do površine čestica i tu se zadržavaju. Na taj način se čestice aerosola naelektrisavaju. Zbog neprestanog procesa jonizacije, javlja se ravnoteža između broja pozitivno i negativno naelektrisanih čestica, odnosno, između broja neutralnih, jednostruko i višestruko naelektrisanih čestica Za datu populaciju čestica određenih dimenzija, frakcije istog naelektrisanja se ne menjaju sa vremenom i verovatnoća njihovog pojavljivanja je aproksimirana (Wiedensohler, 1988.).

2.2.2 Diferencijalni analizator pokretljivosti (DMA)

Polidisperzne i definisano naelektrisane čestice ulaze u diferencijalni analizator pokretljivosti DMA. DMA predstavlja jedan cilindričan kondenzator i sastoji se od jedne centralne cilindrične elektrode oko koje je postavljen uzemljeni cilindar.

Za pločast kondenzator, električno polje između dve ploče iznosi:

$$E = \frac{U}{d} \tag{2.1}$$

gde je U napon, a d je razmak između ploča. Pločast kondenzator je prikazan na slici 2.3.

¹⁰Engl. Mobility particle size spectrometer- SMPS
¹¹Engl. Bipolarly Diffusion Charger

¹²Engl.Differential mobility Analyzer-DMA

¹³Engl.Condensation Particle Counter-CPC

Električno polje je normalno na pravac kretanja ulaznog toka aerosola.

$$\vec{E} = \vec{\nabla} U \tag{2.2}$$

Na taj način, osim brzine koja potiče od protoka čestica v_x , čestice aerosola dobijaju još jednu komponentu brzine v_y koja je paralelna električnom polju.



Slika 2.3: Shema kretanja čestica unutar pločastog kondenzatora

Čestice aerosola se u električnom polju između dve ploče kondenzatora kreću u zavisnosti od njihove električne pokretljivosti Z_p . Električna pokretljivost je data kao:

$$Z_p = \frac{v_r}{E_r} \tag{2.3}$$

Homogeno električno polje se prostire radijalno od centralne elektrode ka spoljašnjem cilindru. Jačina električnog polja se može opisati kao:

$$E = \frac{U}{\ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)r}$$
(2.4)

gde je r_o prečnik spoljašnje elektrode, r_i prečnik unutrašnje elektrode, a r je radijalni položaj.

Uzorak vazduha čestica aerosola ulazi u DMA i prolazi duž spoljašnje elektrode. Bezčestični vazduh se koristi radi odvajanja uzorka aerosola od visokonaponske unutrašnje elektrode. Protok fluida unutar DMA mora biti laminaran.



Slika 2.4: Osnovni princip DMA uređaja (Hauke tip)

Električna pokretljivost čestice Z_p sa određenim naelektrisanjem je data kao (Knutson i sar., 1975):

$$Z_p = \frac{neC_c(D_p)}{3\pi(\eta)D_p} = neB$$
(2.5)

gde je *n* broj naelektrisanih čestica, *e* je elementarno naelektrisanje, C_c je Kaninghemov faktor korekcije¹⁴, η je viskoznost vazduha, a D_p je prečnik pokretljivosti čestice. Prečnik pokretljivosti je prečnik sfere uniformnog kretanja čestice, gde su spoljašnje sile i sile trenja nezavisne od gustine čestice. Za čestice manje od 10µm se primenjuje Kaninghemov faktor korekcije jer brzina gasa na površini čestice nije jednaka nuli. Na površini čestice, pojavljuje se tzv. slip, koji rezultuje smanjenjem sile trenja. Za određenu lokaciju depozicije, srednja električna provodljivost čestice iznosi:

$$\overline{Z_p} = \frac{\left(Q - \frac{1}{2}(Q_s + Q_A)\right) \cdot \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}{2\pi \cdot U \cdot l}$$
(2.6)

gde je Q ukupna zapremina fluida (Q = Q_s + Q_A), Q_s je zapremina bezčestičnog fluida, Q_A je zapremina fluida aerosola, l je rastojanje između mesta ulaska čestica i mesta njihove depozicije, r_o je prečnik spoljašnje elektrode, a r_i je prečnik unutrašnje elektrode.

Ako se znaju dimenzije DMA, može se izračunati napon U između dve elektrode. Ovaj napon je potreban da se naelektrisane čestice određene električne pokretljivosti transportuju od

¹⁴Engl. Cunningham correction factor

mesta ulaska do prstenastog proreza na unutrašnjoj elektrodi. Samo uzorak čestica aerosola sa električnom pokretljivošću iz malog opsega vrednosti može proći kroz ovaj uzan prstenasti otvor (Wiedensohler, 2012). Što je manji prečnik čestice i veća količina naelektrisanja čestice, veća je električna pokretljivost čestice.

Na osnovu prethodne dve jednačine, napon U se može izraziti kao:

$$U = \frac{3\eta D_p Q}{4neC_c(D_p)} ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)$$
(2.7)

Znajući napon U, dimenzije čestice se mogu izračunati preko:

$$D_p = \frac{2UlneC_c(D_p)}{3\eta Qln(\frac{r_o}{r_i})}$$
(2.8)

Čestice koje prolaze kroz otvor imaju istu električnu pokretljivost, ali ne moraju imati iste dimenzije. Na primer, ukoliko je manja čestica naelektrisana manjom količinom naelektrisanja, a veća čestica odgovarajućom većom količinom naelektrisanja, električna pokretljivost ovih čestica može biti jednaka. U daljem tekstu će biti pokazano kako se čestice sa višestrukim naelektrisanjem koriguju u odnosu na čestice sa jednostrukim naelektrisanjem. Čestice u selektovanom uzorku vazduha imaju srednju električnu pokretljivost $\overline{Z_p}$, ali u istom fluidu se nalazi određeni broj čestica sa električnom pokretljivosti $\overline{Z_p} \pm \Delta Z_p$ (slika 2.5).



Slika 2.5: Idealna transfer funkcija DMA uređaja

Verovatnoća raspodele čestica u odnosu na njihovu električnu pokretljivost Z_p je data preko DMA transfer funkcije. Idealna transfer funkcija daje verovatnoću od 100% za čestice sa srednjom električnom pokretljivosti, a za pokretljivosti iznad i ispod te vrednosti, verovatnoća teži nuli. Transfer funkcija zavisi od veličine čestice i odnosa strujnog toka fluida. Ukoliko se pojave fluktuacije u strujnom toku, transfer funkcija postaje asimetrična i zbog gubitka čestica daje verovatnoću manju od 100%.

2.2.3 Kondenzacioni brojač čestica

Kondenzacioni brojač čestica je instrument koji deteketuje čestice aerosola do minimalnog prečnika od 10nm u okviru koncentracija od 0 do 10⁴ čestica·cm⁻³. Ovaj uređaj radi na principu optičke detekcije čestica. Veoma male čestice, submikronskih dimenzija, je veoma teško optički detektovati. Iz tog razloga je neophodno uvećati submikronske čestice, kako bi se mogle detektovati. Čestice aerosola prvo prolaze kroz saturacionu komoru u kojoj isparava tečni butanol usled povećanja temperature unutar te komore. Nakon toga čestice prolaze kroz kondenzacionu komoru u kojoj temperature naglo opada. Kao posledica toga se javlja superzasićenje butanola, što je praćeno kondenzacijom gasnog butanola na površini čestice. Na ovaj način čestice dostižu dimenzije od približno 10nm i mogu biti detektovane optičkim detektorom. Pri prolasku čestice kroz laserski snop dolazi do rasejanja laserske svetlosti i pojedinačni impulsi rasejane svetlosti se detektuju. Donja granica detekcije čestica je različita za svaki tip CPC uređaja (slika 2.6).



Slika 2.6: Shema CPC uređaja modela TSI 3772

Mrtvo vreme detektora predstavlja vremenski interval u toku kojeg čestice ne mogu biti detekovane, bilo zato što se čestica već nalazi u snopu, ili zbog toga što je sistem zauzet obradom signala. Mrtvo vreme detektora je posebno izraženo kod veoma velike koncentracije čestica.

2.3 HH-TDMA

Da bi se odredile higroskopne osobine submikronskih čestica aerosola, u različitim kampanjama i različitim sredinama korišćen je tzv. higroskopni uređaj koji koristi DMA (H-TDMA, Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer) (Swietlicki i sar.,2008). Međutim, postoji poboljšana verzija H-TDMA, a to je tzv. HH-TDMA. Pomoću ovog instrumenta su vršena merenja za ovaj rad. Za razliku od H-TDMA, koji meri higroskopni rast čestica do 90% relativne vlažnosti, HH-TDMA je dizajniran da posmatra rast čestica u uslovima do 99% relativne vlažnosti pod izrazito temperaturno-stabilizovanim uslovima.

2.3.1 Instrumentalna postavka

HH-TDMA se sastoji od dva DMA i komore za vlaženje čestica koja se nalazi između ova dva uređaja. Odnos između prvog uređaja, DMA1, koji selektuje tačno određenu veličinu čestica, i drugog uređaja, DMA2, koji detektuje srednji prečnik čestica, je higroskopni faktor rasta (HGF). Prvi DMA uređaj je standardan Hauke tip dužine 28cm. Dužina drugog DMA iznosi 50cm.

Uzorak vazduha sa aerosolima prvo prolazi kroz uređaj za naelektrisavanje čestica sa radioaktivnim izvorom (⁸⁵Kr), a nakon toga kroz sušač. Suve polidisperzne naelektrisane čestice (RH manje od 5%) se zatim transportuju kroz DMA1 u kojem se vrši odabir čestica određene veličine. Takve, monodisperzne čestice stižu do komore za vlaženje čestica. U ovom delu je moguće kontrolisano menjati relativnu vlagu i temperaturu bezčestičnog vazduha i uzorka vazduha sa aerosolima. Relativnu vlažnost navedenih fluida je moguće menjati do maksimalne vrednosti od 90% (Hennig, 2005). Suvi bezčestični vazduh prolazi kroz cevčicu od tzv. Nafion membrane, sa čije spoljašnje strane protiče destilovana voda. Voda se difuzionim procesima tranportuje kroz zid membrane i na taj način se vlaži bezčestični vazduh sa unutrašnje strane membrane. Uzorak vazduha sa česticama aerosola se tada meša sa vlažnim bezčestičnim vazduhom. Ova mešavina tada prolazi kroz Nafion membranu i dodatno se vlaži.

HH-TDMA uređaj ima dva vodena kupatila. U delu za vlaženje aerosola je smešteno prvo vodeno kupatilo, dok je u drugo vodeno kupatilo uronjen DMA2. Temperatura u prvom vodenom kupatilu je podešena na 22.5°C, a u drugom 20°C. Temperatura vode u oba kupatila je konstantna i njena stabilnost se kontroliše pomoću dva termostata, po jednim za svako vodeno kupatilo. Na ovaj način se postiže povećanje relativne vlažnosti, koja može da dostigne vrednost od 99%. Povećanje RH se dešava zbog dodatnog smanjenja temperature od 2.5°C. Ovaj

negativan temperaturni gradijent uzrokuje porast u RH. RH u DMA2 je praćena pomoću higrometra sa hlađenim ogledalom koji prima izlazni vazduh iz DMA2. Šema HH-TDMA uređaja je data na slici 2.7.



Slika 2.7: Shematski prikaz HH-TDMA uređaja

2.3.2 Instrumentalna kalibracija

Da bi se na izlazu DMA dobila tražena veličina čestica, oba DMA moraju biti kalibrisana. Veličina čestica na izlazu DMA zavisi od vrednosti visokog napona u DMA i potrebnog protoka vazduha sa česticama aerosola, kao i odnosa protoka čestičnog i bezčestičnog vazduha. Zbog toga, visoki napon (HV) i protoci moraju biti kalibrisani. Da bi se kontrolisali svi protoci u sistemu, koristi se uređaj visoke tačnosti kojim se meri protok (Gilian® Gilibrator). Preciznost oba DMA testirana je sa česticama poznate veličine, kao što su to polistirenske lateks čestice (PSL). Za PSL merenja na DMA2, obe komore za vlaženje su isključene. Za svaki podešeni prečnik suve čestice, korekcija faktora rasta je računata pomoću programa TDMAinv (Gysel, M, 2009.). Korekcioni faktor higroskopnog faktora rasta je odnos između podešenog suvog prečnika na prvom DMA i pika prečnika izmerenog preko DMA2.

Tačnost i preciznost HH-TDMA testirana je merenjima čistih čestica amonijum-suflata ((NH₄)₂SO₄). Ova so je korišćena zbog njenih poznatih higroskopnih osobina. U ravnoteži amonijum sulfata i vlažnog vazduha, veličina čestice pokazuje histerezisnu zavisnost od istorije RH (Glava 2). Na primer, čestice amonijum sulfata dimenzije 200nm ne mogu da prime vodu

ispod 80% RH. Tačka delikviscencije amonijum sulfata je približno 80% RH, pri temperaturi od 25°C (Tang i Munkelwitz, 1994). Zbog toga je korekcija relativne vlažnosti korišćena za snimke amonijum sulfata RH ispod 85% (Liu, 2011). Merenja amonijum sulfata daju potreban faktor rasta, a relativna vlažnost se računa pomoću Kelerove teorije. Na taj način se koriguju razlike u RH između DMA1 i DMA2. Kalibracija pomoću amonijum-sulfata služi i da bi se pronašle određene greške u izboru veličina čestica i relativne vlažnosti (Gysel, 2009).

2.3.3 Obrada podataka

Kao što je već opisano, faktor korekcije higroskopnog faktora rasta je korišćen da bi se uočile razlike između prvog i drugog DMA.

2.3.3.1 Korekcija relativne vlažnosti

Zadata RH mora biti konstantna tokom merenja. Usled različitih faktora, RH nije bila konstantna tokom perioda merenja. Zbog toga je stepen slobode od $\Delta RH = \pm 2$ % primenjen za čitav niz podataka. Empirijska korekcija je izvšena da bi se korigovali izmereni faktori rasta. γ -model je opisan jednačinom g = (1-RH)^{- γ} i dalje je primenjen kao:

$$g_{correct} = (1 - RH_{target})^{\frac{\ln(g_{measured})}{\ln(1 - RH_{measured})}}$$
(2.9)

gde je $g_{correct}$ korigovani faktor rasta čestica, RH_{target} je zadata relativna vlažnost, $g_{measured}$ je izmereni faktor rasta, a $RH_{measured}$ je izmerena relativna vlažnost.

2.3.3.2 Interferencija višestruko naelektrisanih čestica aerosola

Kao što je već pomenuto, prvi DMA uređaj odabira kako jednostruko naelektrisane čestice, tako i višestruko naelektrisane čestice, ukoliko imaju istu vrednost električne pokretljivosti. Pretpostavljeno je, za sve podatke, da instrument klasifikuje samo jednostruko naelektrisane čestice, jer je udeo višestruko naelektrisanih čestica mali. Udeo jednostruko naelektrisanih čestica je veći od 80%. Međutim, ako je udeo jednostruko naelektrisanih čestica manji od 80%, mora se izvršiti korekcija za višestruko naelektrisane čestice. Za čestice manje od 100nm u prečniku pokretljivosti je uobičajeno da je udeo jednostruko naelektrisanih čestica na ulazu instrumenta zavisi od oblika raspodele broja polidisperznih suvih čestica na tom mestu.

Na slici 2.8 se može videti ukupan broj čestica izmeren pomoću CPC i udeo jednostruko, dvostruko i trostruko naelektrisanih čestica. Udeo jednostruko naelektrisanih čestica je dominantan (≥ 80 %) u poređenju sa dvostruko i trostruko naelektrisanim česticama.



Slika 2.8: Crvena senka na grafiku prikazuje raspodelu broja čestica po veličinama. Smeđa linija predstavlja frakciju jednostruko naelektrisanih čestica, zelena linija predstavlja frakciju dvostruko naelektrisanih čestica, a crvena linija predstavlja frakciju trostruko naelektrisanih čestica. Plava linija ukazuje na broj čestica izmeren pomoću CPC (Kammermann, 2010).

3 Rezultati i diskusija

Rezultati HH-TDMA merenja su prikazani i objašnjeni u ovom delu rada. Rezultati će biti prikazani u nekoliko delova. Prvi deo pokazuje eksplorativne rezultate i obradu svih podataka merenja. Pregled rezultata kampanje dati su u drugom delu. Treći deo sadrži glavne rezultate i odgovarajuću diskusiju.

3.1 Eksplorativni rezultati i obrada podataka

3.1.1 Kalibracija dimenzija aerosola čestica

Za merenja izvršena na meteorološkoj stanici u SPC, odabrani su određeni prečnici ambijentalnog aerosola prvim DMA. Odabrani prečnici suvih čestica su 75, 100, 200 i 300 nm. Merenja su vršena u uslovima od 90.5%, 93% i 95.5% relativne vlažnosti.

U cilju postizanja što veće preciznosti rezultata, kalibracija je vršena za ceo niz podataka. HGF faktor korekcije je računat kao što je objašnjeno u odeljku 2.3.2. HGF faktor korekcije za svaki prečnik suve čestice je dat u tabeli 3.1 za oba vremenska perioda merenja. Sa ovim korekcijama, dobijen je egzaktni željeni prečnik.

	HGF faktor	HGF faktor
prečnik suve	korekcije	korekcije
čestice [nm]	(19.06.2012	(03.07.2012
	22.06.2012.)	10.07.2012.)
75	0.992	0.992
100	0.998	0.996
200	0.998	0.998
300	0.999	0.999

Tabela 3.1: HGF faktor korekcije za svaki prečnik suve čestice

Primer korekcije čestica dimenzija 75nm, koje su izložene relativnoj vlažnosti od 93%, je prikazan na slici 3.1. Korigovana raspodela HGF (crvena linija) je malo pomerena u odnosu na

prvobitnu HGF raspodelu (plava linija). Prvobitni prečnik suve čestice ima HGF vrednost od 1.0. Hidrofobni mod (oblik) ima HGF vrednost od 1.1, dok hidrofilni mod ima HGF vrednost od 1.3.



Slika 3.1: Prvobitna HGF raspodela (plava linija) i kalibrisana HGF raspodela (crvena linija) posle korekcije HGF faktorom korekcije. Ova HGF raspodela sadrži oba moda, kako hidrofilni, tako i hidrofobni.

3.1.2 Relativna vlažnost

Relativnu vlažnost u HH-TDMA uređaju nije moguće držati apsolutno konstantnom u toku merenja. U praksi se promene relativne vlažnosti ne mogu izbeći. Da bi se omogućio HGF sa konstantnom RH, svaka izmerena vrednost je preračunata u zavisnosti od postavljene RH. Svi podaci moraju biti korigovani na postavljenu RH. Slika 3.2 prikazuje vremensku seriju faktora rasta pre (crvena linija) i posle (zelena linija) RH korekcije, za prečnik suve čestice od 100nm, na zadatoj relativnoj vlažnosti od 90.5%. Plava linija prikazuje izmerenu RH, ružičasta linija dozvoljeni limit RH, dok svetlo plava linija predstavlja zadatu vrednost RH.



Slika 3.2: HGF od 100nm prečnika suve čestice, crvena linija prikazuje izmerenu vrednost. Zelena linija je preračunati HGF za RH od 90.5%. Plava linija predstavlja izmerenu RH vrednost DMA2, ružičaste linije predstavljaju granične vrednosti za RH, a svetlo plava linija predstavlja preračunatu RH.

3.1.3 Raspodela higroskopnog faktora rasta

Kao što je već pomenuto u glavi 1, faktor rasta je jednak odnosu prečnika vlažne i suve čestice.

$$HGF = \frac{D_{wet}}{D_{dry}} \tag{3.1}$$

gde je *HGF* higroskopni faktor rasta, D_{wet} je prečnik pokretljivosti vlažne čestice, a D_{dry} je prečnik pokretljivosti suve čestice. Faktor rasta je bezdimenziona veličina.

Jedan od ciljeva merenja, koja su vršena tokom kampanje, je bio da se odredi raspodela faktora rasta čestica. Termin raspodela faktora rasta predstavlja raspodelu koncentracije čestica u zavisnosti od faktora rasta. U većini slučajeva, raspodela je bila bimodalna. Drugim rečima, raspodela faktora rasta se sastoji od dva eksterno mešana moda čestica sa različitim faktorima rasta. U ovom radu, pretpostavljeno je da je mod prisutan ako koncentracija čestica, za određenu vrednost HGF, pređe 5% ukupne koncentracije čestica. Dalje, čestice su klasifikovane u dve grupe, hidrofobna frakcija broja čestica (n_{hp}) i hidrofilna frakcija broja čestica (n_{hl}). Mod je predstavljen kao hidrofobni, ako su vrednosti faktora rasta manje od 1.2. Ako je faktor rasta veći od 1.2, mod je predstavljen kao hidrofilni. Dobar primer HGF raspodele je prikazan na slici 3.3. Merenja su izvršena 20.juna 2012. godine u 00:35 (UTC+2)¹⁵ časova, na SPC stanici. Ovaj grafik pokazuje bimodalnu raspodelu. Prvi pik ima HGF vrednost od 1.05 i predstavlja hidrofobnu frakciju. Drugi pik ima HGF vrednost od 1.55 i utvrđeno je da predstavlja hidrofilnu frakciju. Oba moda se pojavljuju istovremeno i ukazuju na prisustvo eksterno mešanih čestica aerosola. Raspodela koja sadrži isključivo jedan mod je prikazana na slici 3.4. Ovaj mod je hidrofilni, što se može zaključiti na osnovu vrednosti HGF od 1.45. Primeri sa slike 3.3 i 3.4 su uzeti za prečnik suve čestice od 100nm, na 90% relativne vlažnosti.



Slika 3.3: Raspodela faktora rasta na SPC stanici izmerena 20.06.2012.godine. Raspodela je bimodalna, sa hidrofobnim pikom na HGF vrednosti od 1.05 i hidrofilnim pikom od HGF vrednosti od 1.55. Ova merenja su vršena na RH od 90% za prečnik suve čestice od 100nm.



Slika 3.4: Raspodela faktora rasta na SPC stanici izmerena 20.06.2012. Raspodela ima samo jedan mod, hidrofilni, sa HGF vrednosti od 1.48. Ova merenja su vršena na RH od 90% za prečnik suve čestice od 100nm.

¹⁵ Engl.Coordinated Universal Time, koordinisano univerzalno vreme

3.2 Rezultati kampanje

3.2.1 Meteorološki uslovi

Merenja za ovaj rad su vršena na SPC stanici u Italiji, između 19. i 23.juna i 3. i 10. jula 2012.godine. Ovaj odeljak opisuje stanje meteoroloških parametara na stanici u SPC tokom perioda merenja. Slika 3.5 pokazuje geopotencijalnu kartu od 500hPa za 20.jun i 5.jul 2012.godine. Vremenski uslovi su bili slični za oba slučaja. U prvom slučaju, polje niskog pritiska (ciklon) je bilo lokalizovano iznad srednje geografske širine Atlantskog okeana, dok je u drugom slučaju ciklon bio lokalizovan istočnije, indad Zapadne Evrope. Frontalni delovi ciklona u drugom slučaju su pokrivali severni deo Italije, noseći sa sobom topao vazduh iz oblasti Severne Afrike.





Lokalno izmerena temperatura vazduha, relativna vlažnost vazduha, brzina vetra, pravac vetra i vazdušni pritisak su prikazani na slici 3.6. Ovi parametri ukazuju na tipično letnje stanje atmosfere. Merenja meteoroloških parametara su vršena aproksimativno 8m iznad površine. Vremenska rezolucija je bila 30minuta za brzinu i pravac vetra, a jedan minut za svaki od ostalih parametara. Zelena senka na grafiku prikazuje period u kom su vršena merenja pomoću HH-TDMA uređaja. Za ceo period trajanja kampanje, temperatura vazduha i relativna vlažnost pokazuju tipične dnevne varijacije. U prvom delu kampanje se nisu mogli uočiti trendovi rasta ili pada srednje dnevne temperature i relativne vlažnosti.



Slika 3.6: Meteorološki parametri izmereni na meteorološkoj stanici u SPC tokom PEGASOS kampanje. Crvene linije predstavljaju temperaturu vazduha [°C] i pravac vetra [°], plava linija predstavlja relativnu vlažnost [%], zelena linija predstavlja brzinu vetra [m·s-1], a crna linija predstavlja vazdušni pritisak [hPa].

Tokom perioda I (slika 3.6), maksimum dnevne temperature je iznosio oko 35°C, a maksimum noćne temperature oko 21°C. Smanjenje relativne vlažnosti vazduha se moglo uočiti tokom noći 22.juna 2012.godine. Ovo je bilo povezano sa manjim porastom temperature vazduha. Promena parametara je bila praćena porastom vazdušnog pritiska tokom iste noći. Vazdušni pritisak je imao dva maksimuma (24.06. i 27.06.2012.godine) tokom celog perioda koja su bila praćena smanjenjem temperature i malim porastom relativne vlažnosti vazduha. Nakon ovih perioda, varijacije u vazdušnom pritisku su bile male.

Period II pokazuje slično stanje meteoroloških parametara. Od 3. do 6.jula 2012.godine, temperatura vazduha je bila relativno konstantna, oko 33°C, osim dnevnih varijacija. U periodu od 6.do 9.jula, smanjenje temperature za oko 3°C bilo je praćeno povećanjem relativne vlažnosti za oko 10%. Do kraja kampanje, srednja dnevna temperatura vazduha i relativna vlažnost bile su relativno konstantne. Brzina vetra je imala tipične dnevne varijacije. Minimum je bio oko 0.2 ms⁻¹, dok je maksimum bio oko 7 ms⁻¹.

3.2.2 Pregled HH-TDMA rezultata

Pregled rezultata srednjeg faktora rasta čestica, kao i frakcija za određeni prečnik čestice na RH od 90%, 93% i 95.5% je dat u tabeli 3.2. Srednji HGF hidrofilnog moda je iznosio između 1.37 i 1.97. Može se videti da je HGF rastao sa porastom RH. Na primer, srednji higroskopni faktor rasta hidrofilnog moda za čestice prečnika 100nm na relativnoj vlažnosti od 90.5%, 93% i 95.5% su 1.41, 1.51 i 1.57, respektivno. Ovakvo ponašanje čestica pri promeni RH je posledica toga što čestice upijaju više vode na višoj RH, što dovodi do povećanja HGF. To je povezano i sa različitom hemijskom kompozicijom čestica aerosola. Za razliku od hidrofilnih čestica, srednji higroskopni faktor rasta hidrofobnog moda je bio između 1.00 i 1.11 i ostajao relativno konstantan u toku celog perioda merenja. U 38% slučajeva snimci su pokazivali raspodelu koja sadrži samo jedan hidrofilni mod.

Izmereni prečnici suve čestice na datoj	hidrofobna frakcija (n _{hp})	hidrofilna frakcija (n _{hl})	HGF hidrofobni (H <i>GF_{hp}</i>)	HGF hidrofilni (H <i>GF_{hl}</i>)
RH	±st.dev	±st.dev	±st.dev	±st.dev
RH = 90 %	<u>,</u>			
75 nm	0.27 ± 0.17	0.73 ± 0.17	1.08 ± 0.06	1.37 ± 0.06
100 nm	0.22 ± 0.15	0.78 ± 0.15	1.06 ± 0.25	1.42 ± 0.06
200 nm	0.11 ± 0.05	0.82 ± 0.06	1.06 ± 0.03	1.51 ± 0.05
300 nm	0.10 ± 0.07	0.85 ± 0.22	1.00 ± 0.25	1.46 ± 0.37
RH = 90.5	% <i>n</i> _{hp}	n _{hl}	HGF _{hp}	HGF _{hl}
75 nm at	0.18 ± 0.16	0.82 ± 0.16	1.00 ± 0.41	1.40 ± 0.07
100 nm	0.12 ± 0.13	0.86 ± 0.13	1.00 ± 0.39	1.41 ± 0.07
200 nm	0.06 ± 0.05	0.94 ± 0.06	1.00 ± 0.26	1.57 ± 0.04
300 nm	0.05 ± 0.04	0.95 ± 0.04	1.10 ± 0.04	1.63 ± 0.05
RH = 93 %	ó n _{hp}	n _{hl}	HGF _{hp}	HGF _{hl}
75 nm	0.17 ± 0.16	0.83 ± 0.16	1.00 ± 0.38	1.49 ± 0.08
100 nm	0.14 ± 0.13	0.84 ± 0.18	1.00 ± 0.40	1.51 ± 0.22
200 nm	0.08 ± 0.06	0.91 ± 0.06	1.00 ± 0.16	1.65 ± 0.07
300 nm	0.11 ± 0.06	0.89 ± 0.06	1.05 ± 0.05	1.67 ± 0.06
RH = 94.9	% n _{hp}	n _{hl}	HGF _{hp}	HGF _{hl}
200 nm	0.09 ± 0.06	0.91 ± 0.06	1.00 ± 0.43	1.79 ± 0.06
RH = 95.5	% <i>n</i> _{hp}	n _{hl}	HGF _{hp}	HGF_{hl}
75 nm	0.15 ± 0.16	0.81 ± 0.20	1.00 ±0.43	1.57 ± 0.25
100 nm	0.13 ± 0.13	0.83 ±0.21	1.00 ± 0.43	1.57 ± 0.33
200 nm	0.08 ± 0.09	0.94 ± 0.09	1.00 ± 0.27	1.92 ± 0.09
300 nm	0.08 ± 0.11	0.92 ± 0.12	1.11 ± 0.05	1.95 ± 0.11

Tabela 3.2: Konačni rezultati HH-TDMA merenja higroskopnog rasta na određenoj RH, tokom PEGASOS kampanje (frakcije, HGF±standardna devijacija).

3.2.3 Vremenska serija higroskopnog faktora rasta

Slika 3.7 prikazuje vremensku seriju faktora rasta hidrofilnih čestica za dva vremenska perioda. Primer je dat za čestice dimenzije 75nm za tri različite relativne vlažnosti. Crna linija predstavlja HGF na 90% RH. Crvena i zelena linija predstavljaju HGF na 93% i 95.5% RH, respektivno. Kao što se može videti na slici 3.7, HGF vremenske serije za tri pomenute relativne vlažnosti se razlikuju. Smanjenje u HGF, za sve tri RH, se može videti u jutarnjim satima, dok se rast HGF može uočiti u toku noći. Tokom noći, HGF vrednosti su iznosile 1.3 i 1.6 za 90%RH, između 1.4 i 1.65 za 93% RH i između 1.5 i 1.65 za 95.5%RH. Iz ovih podataka se može zaključiti da su submikronske aerosol čestice bile, kako interno, tako i eksterno mešane i da se nisu pojavljivale u svom čistom obliku. HGF vremenske serije za 100, 200 i 300nm su date u dodatku rada.



Slika 3.7: Vremenska serija higroskopnog faktora rasta za suvu česticu prečnika75nm, na 90%, 93% i 95.5% RH.

3.3 Frakcija broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica

Frakcija hidrofobnih i hidrofilnih čestica je računata na sledeći način:

$$brojna\ frakcija = \frac{\int_{HGF_{min}}^{HGF_{max}} \frac{dN}{d\log(HGF)} (HGF) \cdot d\log(HGF)}{\int_{0.8}^{2.5} \frac{dN}{d\log(HGF)} (HGF) \cdot d\log(HGF)}$$
(3.2)

gde je N koncentracija čestica [cm⁻³]. Granice integracije su 0.8 -1.2 za hidrofobni mod i 1.2-2.5 za hidrofilni mod.

3.3.1 Poređenje hidrofobne frakcije broja čestica (n_{hp}) i masene koncentracije čađi u atmosferi

Slika 3.8 prikazuje frakciju hidrofobnih i hidrofilnih čestica kao jednu vremensku seriju. Sivi stubovi predstavljaju hidrofobnu frakciju, dok žuti stubovi prestavljaju hidrofilnu frakciju čestica. Slika 3.8a prikazuje vremensku seriju od 19.do 22.juna 2012.godine, dok slika 3.8b prikazuje period od 3.do 10.jula 2012.godine. Vremenska serija ukazuje na to da frakcija hidrofobnih i hidrofilnih čestica izrazito varira u toku dana. Dnevni maksimum n_{hp} je dostignut u toku noći, dok je minimum dostignut u toku dana, kao što je prikazano na slici 3.8a-b. Tokom dana, n_{hp} je bila između 0.0 i 0.1, dok je u toku noći n_{hp} dostizala do 0.5. Iz ovoga se može zaključiti da se frakcija eksterno mešanih čestica od 100nm drastično menjala. Jedno objašnjenje je prikazano na slici 3.8c-d. Slika 3.8c prikazuje masenu koncentraciju čađi tokom prvog perioda merenja, dok slika 3.8d prikazuje masenu koncentraciju čađi tokom drugog perioda merenja. Kao što se može uočiti, tokom prvog perioda, masena koncentracija čađi (BC) je imala maksimum od 3 μ g·m⁻³, dok je tokom drugog perioda maksimum masene koncentracije čađi bio oko 2.5 μ g·m⁻³. n_{hp} , prikazana na slici 3.8a-b ima istu dnevnu varijaciju kao i masena koncentracija čađi. To je posledica toga što je čađ po svojim osobinama hidrofobna čestica i pojavljuje se uglavnom kao eksterno mešana čestica. Minimum masene koncentracije čađi se uvek pojavljivao u toku dana i koncentracija je iznosila od 0.4 to $1.0 \mu g \cdot m^{-3}$. U ovom slučaju, čađ se pojavljuje u obliku interno mešane čestice, jer se n_{hp} u toku dana moglo zanemariti (slika 3.8ab). Jedna mogućnost je da se čađ u atmosferi pojavljivala sa vodeno rastvorljivim supstancama, kao što je (NH₄)₂SO₄ i NH₄NO₃, ili sa vodeno rastvorljivim organskim jedinjenjima. Do ovog zaključka se prvobitno došlo na osnovu laboratorijskih eksperimenata sa česticama čađi (Lammel i Novakov, 1995.), (Petzols, 2005), (Dusek, 2006). Takva mešavina čađi može imati ulogu jezgra kondenzacije. Izvori hidrofobnih čestica u blizini podloge su direktna emisija čađi kao posledica saobraćaja, industrije itd. i stvaranje organskih čestica aerosola iz biogenih prekursora. U toku noći, vertikalno mešanje unutar pograničnog sloja atmosfere je slabo, dok je u toku dana mešanje intenzivnije i čestice se mešaju u većoj meri. Akumulacija čestica je posledica izvora pri podlozi. Sa vremenom, hidrofobne čestice prelaze u hidrofilne.



Slika 3.8: n_{hp} i n_{hl} izmereno na SPC **a**) 19.06.- 22.06.2012., **b**) 03.07. -10.07.2012. za prečnik suve čestice od 100 nm, na 90 % RH i masena koncentracija čađi [µg·m⁻³] izmerena na SPC **c**) 19.06. -22.06.2012., **d**) 03.07. - 10.07.2012.

3.3.2 Zavisnost relativne vlažnosti od frakcije broja čestica

U sledećem odeljku je ispitana moguća zavisnost frakcije broja čestica od relativne vlažnosti.

Da bi se ispitala zavisnost frakcije broja čestica od relativne vlažnosti, računata je srednja vrednost frakcije broja čestica za svaku vrednost relativne vlažnosti, za ceo period merenja. Slika 3.9 prikazuje srednju vrednost frakcije broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica za različite vrednosti RH. Tamniji stubovi opisuju hidrofobni deo, dok svetliji stubovi opisuju hidrofilni deo. Vertikalne linije predstavljaju standardnu devijaciju σ_{μ} . Srednja frakcija hidrofobnih čestica za prečnik suve čestice od 75nm, na RH od 90%, iznosi 0.2 ± 0.02 . Na relativnoj vlažnosti od 93% srednja frakcija je 0.18 ± 0.02 i na 95.5% iznosi 0.15 ± 0.02 . Ovi rezultati pokazuju da hidrofobna frakcija broja čestica ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestica ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice ima trend pada sa povećanjem RH, dok hidrofilna frakcija broja čestice češće pojavljuju u uslovma visoke vlažnosti (u obliku kapi rastvora) nego što je to slučaj za hidrofobne čestice. Ipak treba napomenuti da je, na osnovu korišćenog eksperimentalnog metoda, ovaj efekat jedva od značaja.



Slika 3.9: Frakcija broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica za prečnik suve čestice od 75 nm, na 90, 93 i 95.5% RH.

3.3.3 Zavisnost D_p od n_{hp}

Kao što je pokazano u prošlom odeljku, postoji zavisnost frakcije broja čestica od relative vlažnosti. U ovom delu je ispitana, moguća zavisnost n_{hp} od prečnika čestice. Na slici 3.10 je prikazana frakcija broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica. Na ovoj slici se može uočiti promena u frakciji hidrofobnih čestica sa povećanjem prečnika suve čestice. Na 90% RH, za 75, 100 i 200nm prečnika suve čestice, srednji n_{hp} je bio 0.21, 0.15 i 0.08 respektivno. Ovo je povezano sa različitim spoljašnjim mešanjem čestica različitih prečnika. Čestice manjih prečnika (75nm) su eksterno izmešane u većoj meri od čestice većih prečnika (200nm). Ovaj efekat može biti značajan u zavisnosti od korišćenog eksperimentalnog metoda.



Slika 3.10: Frakcija broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica na 90% RH za 75, 100 i 200nm prečnika suve čestice.

3.4 Higrokopni parametar *k*

Zaključeno je da faktor rasta zavisi od relativne vlažnosti, što dovodi do poteškoća u opisivanju i izučavanju higroskopnih osobina čestice. Iz tog razloga se uvodi higroskopni parametar κ koji je računat pomoću Kelerove formule (Odeljak 1.3.4). Sve izmerene vrednosti HGF su konvertovane u ovaj parametar.

U ovom radu je korišćena vrednost temperature od 20°C (293.15K), pošto je ova vrednost temperature bila izmerena u DMA2 (odeljak 2.3.1). Molekuarna rastvorljivost i molarna masa su fizički uključeni u HGF. Ovi parametri su u velikoj meri nepoznati i pojavljuju se u Kelvinovoj formuli (jednačina 1.8). Higroskopni parametar je uveden da bi se izbegao uticaj ove dve fizičke veličine. Dakle, higroskopne osobine čestice je jednostavnije objasniti koristeći κ parametra. Vrednost κ parametra je obično između 0 i 1.4. Vrednost $\kappa \sim 1.4$ je gornja granica za većinu higroskopnih čestica koje su se mogle naći u atmosferskim aerosolima, kao na primer natrijum hlorid. Vrednost κ parametra deli određenu frakciju čestica aerosola na hidrofobne ili hidrofilne, slično klasifikaciji po HGF. Vrednost κ blizu 0 znači da je frakcija čestica aerosola hidrofobna. Frakcija čestica aerosola za prečnik suve čestice od 100nm, na 90% RH, je hidrofilna za vrednosti κ iznad 0.2 (Liu, 2011).

3.4.1 Raspodela higroskopnog faktora rasta i k raspodela

Usrednjena HGF raspodela i usrednjena κ raspodela za oba perioda merenja se može videti na slici 3.11 za čestice prečnika 75, 100 i 200nm. Raspodela je prikazana za tri različite relativne vlažnosti (90 %, 93 % and 95.5 %). Srednja vrednost HGF raspodele pokazuje da je raspodela bila bimodalna u većini slučajeva. Prisutni su dominantan hidrofilni mod i manji hidrofobni mod. Srednji hidrofobni mod je imao vrednost HGF između 1.0 i 1.1, za različite RH i prečnike suvih čestica. Sa povećanjem RH od 90 do 95.5%, hidrofilni pik se blago pomera. Za suve čestice prečnika od 75nm, pik je pomeren od 1.4 do 1.65 u HGF vrednosti. Za suve čestice prečnika 100nm, pik je pomeren od vrednosti 1.36 do vrednosti od 1.65. Za čestice prečnika 200nm pik je pomeren od 1.43 do 2. Hidrofobni mod je manje ili više nezavistan od promene u relativne vlažnosti.

Raspodela parametra κ je slična HGF raspodeli. Oba moda, hidrofilni kao i manji, hidrofobni, se mogu uočiti. Razlika između HGF i κ raspodele je u tome što je kod HGF raspodele hidrofilni pik pomeren u zavisnosti od RH, dok je kod κ raspodele pomeraj pika zanemarljiv. Može se zaključiti da higroskopni rast monodisperznih čestica, meren u različitim uslovima RH, daje konzistentne rezultate koji su dobijeni korišćenjem Kelerove teorije (Liu,



Slika 3.11: Usrednjena HGF i κ raspodela za ceo period merenja, za različite prečnike čestice na različitim RH. Crna linija predstavlja raspodelu gustine koncentracije čestica na 90.5% RH, crvena linija predstavlja raspodelu gustine koncentracije čestica na 93% RH, a plava linija predstavlja raspodelu gustine koncentracije čestica na 95.5% RH. Isprekidana linija predstavlja prvobitno stanje čestice.

2011). Vrednost κ za hidrofobnu frakciju je oko 0.05, dok je vrednost κ za hidrofilnu frakciju između 0.18 do 0.4 za čestice prečnika 75, 100 i 200nm. Prema ovim rezultatima, može se zaključiti da je vrednost κ relativno konstantna sa relativnom vlažnosti.

Potvrda da je κ parametar relativno konstantan sa RH se može naći na slici 3.12. Ovde je prikazan srednji κ parametar za dva perioda merenja. Prvi grafik predstavlja usrednjeno κ za period od 19. do 23.juna, dok drugi grafik predstavlja usrednjeno κ za period od 3. do 10. jula.Vrednosti κ parametra su računate odvojeno za hidrofobnu i hidrofilnu frakciju. Prikazane vertikalne linije predstavljaju standardnu devijaciju. Ako se uzme u obzir vrednost standardne devijacije, vrednost κ je relativno konstantna sa promenom RH. Sa druge strane, sa povećanjem dimenzija čestica može se uočiti povećanje vrednosti κ . U oblasti hidrofilnog moda, za suve čestice prečnika od 75nm, κ je bilo 0.21, dok je za suve čestice prečnika 200nm κ bilo 0.33. Uzrok promene parametra κ sa povećanjem dimenzija čestica leži u povećanju frakcije rastvorljivih materija sa povećanjem dimenzija čestice.



Slika 3.12: Usrednjena vrednost κ parametra za različite izmerene prečnike čestice (75, 100 i 200nm) na različitim izmerenim vrednostima RH za periode od a) 19. do 23.juna i b) 3. do 10. jula.

3.4.2 Parametrizacija

Atmosferski aerosol se u atmosferi nalazi pod različitim uslovima. Za različite vrednosti relativne vlažnosti vazduha, čestice aerosola su uključene u hemijske reakcije i mogu promeniti svoje osobine. U cilju određivanja higroskopnih osobina čestica aerosola za različite životne sredine, HH-TDMA podaci su korišćeni za kalibraciju modela za prognoziranje tih osobina

čestica. HH-TDMA meri HGF za tri različite relativne vlažnosti. Ovi podaci moraju biti interpolisani da bi dali HGF u zavisnosti od RH.

U ovom radu, parametrizacija je određena koristeći Kelerovu jednačinu:

$$S = \frac{D_w^3 - D_d^3}{D_w^3 - (1 - \kappa) \cdot D_d^3} \exp\left\{\frac{4\sigma M_w}{RT\rho_w D_w}\right\}$$
(3.3)

Ova formulacija je zasnovana na formalizmu koji je uveden u prvom poglavlju.

Slika 3.13 pokazuje Kelerovu krivu i izmereno i usrednjeno D_{wet} za tri različite vrednosti RH i četiri različita prečnika čestice- Kelerova kriva je procenjena numeričkom iteracijom. Higroskopni parametar κ u jednačini 3.3 je menjan, dok je najbliže rešenje dobijeno za izmereno D_{wet} .



Slika 3.13: različiti slučajevi za Kelerovu parametrizaciju i izmereno D_{wet} za tri različite RH. Crna linija predstavlja fitovanu krivu. Crveni krstići predstavljaju izmereno i usrednjeno D_{wet} za ceo period merenja.

Rezultati Kelerove krive su fitovane vrednosti higroskopnog parametra κ za svaki prečnik suve čestice (slika 3.14). Crvena linija prikazana na slici predstavlja fitovanu sigmoidalnu krivu

kroz sve vrednosti κ parametra. Sa te krive se mogu odrediti ostale vrednosti κ parametra za prečnike čestica između 75 i 300nm. Ovo se može primeniti samo na rezultate merenja izvršenih na meteorološkoj stanici SPC u Italiji.



Slika 3.14: Sigmoidalna fitovana kriva i definisani parametri. Crvena linija predstavlja fitovanu krivu. dok crne tačke predstavljaju vrednosti κ parametra za različite dimenzije čestica.

Zaključak

U ovom radu su izučavane higroskopne osobine čestica aerosola izmerenih u ruralnozagađenoj oblasti reke Po (San Pjetro Kapofjume meteorološka stanica) u severu Italije tokom perioda od 19. do 23. juna i od 3. do 10. jula 2012.godine. Merenja su vršena na meteorološkoj stanici u SPC. U ovim merenjima je korišćen HH-TDMA uređaj, koji omogućava merenja čestica aerosola, izlažući ih relativnoj vlažnosti do 99%. Ovom metodom je bilo moguće odrediti sastav smeše aerosola, kao i higroskopni faktor rasta čestice za različite frakcije broja čestica.

Vremenski uslovi su bili približno konstantni tokom celog perioda merenja. Dnevna temperatura je bila oko 33°C, brzina vetra oko 2 ms⁻¹. Mala brzina vetra u toku noći dovodi do akumulacije čestica i uzrokuje visoku koncentraciju čestica.

Merenja su podeljena u dva vremenska perioda, koja uglavnom pokazuju istu situaciju. Higroskopni faktor rasta i HGF raspodela su izračunata za čestice u submikronskoj oblasti (75, 100, 200 i 300nm prečnika suve čestice). Ove čestice su merene izlažući ih različitim vrednostima relativne vlažnosti (90, 93 i 95.5%). Raspodela ima bimodalni karakter u 62% slučajeva u toku celokupnog perioda merenja. To znači da raspodela sadrži dva moda, hidrofoban i hidrofilni. Monomodalna raspodela je bila zastupljena u 38% slučajeva svih snimaka u toku celokupnog perioda merenja. Monomodalna distribucija sadrži jedino hidrofilni mod.

Frakcija broja hidrofobnih i hidrofilnih čestica je ispitivana za dan i noć. Tokom dana hidrofobna frakcija broja čestica (n_{hp}) dostiže maksimum od 0.1, dok tokom noći dostiže maksimum do 0.5. Ove varijacije u frakciji broja čestica ukazuju na promenu u sastavu smeše čestica aerosola. Tokom noći, čestice su eksterno izmešane, dok je tokom dana stepen eksterno pomešanih čestica bio manji.

Zavisnost n_{hp} suvih čestica prečnika 100 nm od masene koncentracije čađi je ispitana. n_{hp} i masena koncentracija čađi pokazuju istu dnevnu varijaciju, koja ukazuje da se čestice čađi pojavljuju u obliku interno mešanih čestica, što je najčešće mešavina čađi sa vodeno rastvorljivim komponentama (kao što je (NH₄)₂SO₄ i NH₄NO₃).

Zavisnost relativne vlažnosti od frakcije broja čestica je takođe izučena. Smanjenje frakcije hidrofobnih čestica se pojavljuje sa povećanjem RH. Na većoj RH, hidrofilne čestice su u mogućnosti da apsorbuju više vode, nego što su to hidrofobne čestice.

Zavisnost dimenzija čestica od frakcije broja čestica je takođe posmatrana. n_{hp} pokazuje trend smanjenja sa povećanjem prečnika čestice. To je povezano sa tim da veće čestice sadrže više sulfata i u mogućnosti su da apsorbuju više vode nego manje čestice. Manje čestice sadrže više organskih jedinjenja.

Još jedan metod je bio primenjen da bi se bolje opisale higroskopne osobine čestice. Higroskopni parametar κ je računat korišćenjem Kelerove teorije. κ -teorija je pogodna za opisivanje higroskopnog rasta atmosferskih čestica aerosola na RH do 99%. Parametar κ je bio primenjen za sve izmerene higroskopne faktore rasta. κ raspodela je bila slična HGF raspodeli. Zasnovano na klasifikaciji higroskopnih grupa, koristeći kriterijum κ teorije, higroskopne osobine daju konzistentne rezultate za κ . Srednje vrednosti κ za hidrofobnu frakciju su bile oko 0.05, dok je srednja vrednost κ za hidrofilnu frakciju broja čestica bila između 0.18 i 0.49, u zavisnosti od izmerenih dimeznija čestice.

Da bi se odredio higroskopni faktor rasta kao funkcija RH, izmereni podaci su parametrizovani. Parametrizacija je računata korišćenjem κ -Keler jednačine. Rezultati Kelerove krive su fitovani parametri κ u funkciji od četiri različita prečnika čestice. Ovi rezultati su validni za oblast reke Po, gde su vršena merenja. U budućnosti, ova parametrizacija će se koristiti za atmosferske modele u cilju poboljšanja prisutnosti i doprinosa atmosferskih aerosola u globalnim klimatskim modelima. Za buduće prognoze globalne klime, potrebno je vršiti merenja različitih tipova čestica aerosola koji se pojavljuju u različitim masenim režimima i određivati njihove osobine, posebno higroskopne.

Literatura

- 1. Andreae, M. O., & Rosenfeld, D. (2008): *Aerosol-cloud-precipitation interactions. part 1. the nature and sources of cloud-active aerosols.* Earth-Sci., 13-41.
- Boucher, O. and H Rodhe (1994): *The sulfate-CCN-clud albedo effect. A sensitivity study*, Tech.Rep. CM-83, 20 pp., Dep of Meteor., Stockholm Univ., Stockholm.
- 3. Dusek, U., Reischl, G., P. and Hitzenberger, R. (2006): *CCN activation of pure and coated carbon black particles*. Environ. Sci., 40, 1223-1230.
- 4. ER-EPA, l. (2012). http:// www.arpa.emr.it/sim/?osservazioni_e_dati
- 5. Gysel, M., McFiggans, G.B., Coe, H. (2009): *Inversion of tandem differential mobility analyzer (TDMA) measurements*. Aerosol Science , 40 , 134-151.
- Gysel, M., & Weingartner, E. (2002). Hygroscopicity of Aerosol Particles att low Temperatures. Environ. Sci. Technol., 63-68.
- Hennig, T., Massling, A., Brechtel, F., and Wiedensohler, A. (2005): A tandem DMA for highly temperature-stabilized gygroscopic particle growth measurements between 90% and 98% relative humidity. J.Aerosol Sci., 36, 120-1223.
- IPCC. (2001). Intergovernmental Panel On Climate Change. Preuzeto sa http://www.ipcc.ch/
- 9. IPCC. (2011). Second Order Draft of the IPCC 5th Assessment Report (AR5). Preuzeto sa http://www.ipcc.ch/
- Kumala, M., Asmi, A., Lappalainen, H.K., Baltensperger, U., Brenguier, J.-L., Facchini, M.C., Hansson, H.-C., et al. (2011): *General overview: general overview: European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality inter- actions (EUCAARI) e integrating aerosol research from nano to global scales*. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 13061 e 13143.
- Knutson, E.O., K.T. Whitby (1975): Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications, Journal of Aerosol Science, Volume 6, Issue 6, November, Pages 443–451

- Lammel, G., & Novakov, T. (1995). Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles. Atmos. Environ., 29, 813-823.
- Liu, P. F., Zhao, C.S., Goebel, T., Hallbauer, E., Nowak, A., Ran, L., Xu, W.Y., Deng, Z.Z., Ma, N., Mildenberger, K., Henning, S., Stratmann, F., and Wiedensohler, A. (2011): *Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations*. Atmos. Chem. Phys., 11, 3479-3494.
- 14. Mauderly JL, Jones RK, Griffith WC, et al. (1987): *Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation*. Fundam Appl Toxicol.;9:208–221
- 15. Pandis, S., & Seinfeld, J. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*. New Jersey: John Wiley & Sons, INC.
- Petters, M. D., & Kreidenweis, S. M. (2007). A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. Atmospheric Chemistry and Physics, 1961-1971.
- Petzold, A., Gysel, M., Vacassel, X., Hitzenberger, R., Puxbaum, S., Vrochitcky, S., Weingartner, E., Balternsperger, U., Mirabel, P. (2005): *On the effects of organic matter and sulphur-containing compounds on the CCN activation of combustion particles*. Atmos. Chem. Phys., 5, 3187-3203.
- Pöschl, U. (2005) : Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. Volume 44, Issue 46, pages 7520–7540.
- Raymond, T., & Pandis, S. (2002). Cloud activation of single-component organic aerosol particles. J. Geophys. Res., 107, no. 4787.
- 20. Schladitz, A. (2011). Parameterization of relative humidity- and wavelength-dependent optical properties of mixed Saharan dust and marine aerosol. Leipzig: PhD Dissertation.
- Shulman, M. (1996) L., M. C. Jacobson, R. J. Carlson, R. E. Synovec, and T. E. Young, Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets. Geophys. Res. Lett., 23, 277–280.
- Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Hämeri, K., Svenningsson, B., Massling, A., McFiggans, G., McMurry, P., Petäjä, T., Tunved, P., Gysel, M. and Topping, D., Weingartner, E., Baltensperger, U., Rissler, J., Wiedensohler, A., and Kulmala, M.(2008): *Hygroscopic*

properties of submicrometer atmospheric aerosol particles mea- sured with H-TDMA instruments with various environments – a review, Tellus, 60, 432–469.

- 23. Tang, I. N., & Munkelwitz, H. R. (1994). *Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance*. Journal of Geophysical Research, 99, 18801-18808.
- Tuch, T. M., Haudek, A.; Mueller, T.; Nowak, A.; Wex, H.; Wiedensohler, A. (2009):Design and performance of an automatic regenerating adsorption aerosol dryer for continuous operation at monitoring sites. Atmos. Meas. Tech., , 417-422.
- 25. Wiedensohler, A. (1988). *An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range*. Journal of Aerosol Science , 387-389.
- 26. Wiedensohler, A. (2012). *Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standars and data structure to facilitate high quality log-term observations of atmospheric particle number size distribution*. Atmos.Meas. Tech., 657-685.

Dodatak

A Pregled instrumenata

U ovom delu je dat pregled instrumenata koji su se koristili u toku kampanje u SPC. Na tabeli D1 su prikazani parametri, tehnike merenja i vremenska rezolucija svih instrumenata.

Instrument	Parametar	Tehnika merenja	Vremenska rezolucija
SMPS (Mobility Particle Size Spectrometer)	Raspodela broja čestica prečnika od 10-800nm	Odabir čestica u zavisnosti od njihove električne pokretljivosti	5 minuta
APS Aerodynamic Particle Size Spectrometer	Raspodela broja čestica prečnika od 500nm do 20 μm	Tehnika vremena letenja(meri aerodinamičan prečnik u stvarnom vremenu)	5 minuta
Integracioni Nefelometar	Optičko brojanje čestica koje je povezano sa svetlosnim rasejanjem čestica	Koristi svetlosni snop i optički detektor postavljen na jednoj strani izvora snopa	1 minut
The MAAP (Multi Angle Absorption Photometer)	Apsorpcija aerosola i svetlosti i odgovarajuća masena koncentracija čađi	Merenje prolaska i rasejanja svetlosti kroz filter napunjen česticama	1 minut
ToF-AMS (Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer)	Raspodela mase čestica aerosola po veličini i njihova hemijska kompozicija	Tehnika vremena letenja	5 minuta
HH-TDMA (High Humidity Differential Mobility Analyzer	Apsorpcija vode na česticama, do 99% relativne vlažnosti	Odabir čestica u odnosu na njihovu električnu pokretljivost pod izrazito temperaturno- stabilizovanim uslovima	Individualni snimak 15 minuta; kompletan ciklus 4-5 časa

Tabela D1: Pregled instrumenata korišćenih za vreme kampanje u SPC











Date





Date































C HGF vremenska serija





Biografija

Ines M. Pap je rođena 09.10.1988. godine u Brežicama, Slovenija. U Bačkoj Palanci završava osnovnu školu "Desanka Maksimović" 2003. godine. Iste godine upisuje srednju medicinsku školu "7.april" u Novom Sadu. 2007.godine završava srednju školu i upisuje prirodno-matematički fakultet, odsek za fiziku, smer fizika, meteorologija i modeliranje životne sredine. Zvanje diplomirani fizičar stiče 2013.godine. Iste godine upisuje master studije meteorologije na prirodno-matematičkom fakultetu, odsek fizika.



Novi Sad, 21.10.2014.

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:	
IBR	
Tip dokumentacije:	Monografska dokumentacija
TD	
Tip zapisa:	Tekstualni štampani materijal
TZ	
Vrsta rada:	Master rad
VR	
Autor:	Ines Pap
AU	
Mentor:	Prof. dr Darko Kapor, prof. dr Dragutin T. Mihailović
MN	
Naslov rada:	Higroskopna svojstva čestica aerosola u ruralno-zagađenoj oblasti doline
NR	теке Ро
Jezik publikacije:	srpski (latinica)
JP	
Jezik izvoda:	srpski/engleski
JI	
Zemlja publikovanja:	Srbija
ZP	
Uže geografsko područje:	Vojvodina
UGP	
Godina:	2014
GO	
Izdavač:	Autorski reprint

IZ	
Mesto i adresa:	Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
MA	
Fizički opis rada:	(poglavlja/stranica/tabela/slika/grafika/priloga)
FO	(7/59/3/11/46/3)
Naučna oblast:	Fizika
NO	
Naučna disciplina:	Meteorologija
N D Predmetna odrednica/ ključne reči: PO	Higroskopnost, hidrofilni, hidrofobno, relativna vlažnost, higroskopni faktor rasta, κ parametar
UDK	
Čuva se:	Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
ČU	
Važna napomena:	nema
VN	
Izvod:	Opisane su higroskopne osobine čestica aerosola u ruralno-zagađenoj
IZ	čestica aerosola u uslovima do 99% relativne vlažnosti vazduha.
Datum prihvatanja teme od NN veća: DP	23. 05. 2014.
Datum odbrane:	29.10.2014.
DO	
Članovi komisije:	
КО	
Predsednik:	Dr Darko Kapor, redovni profesor, PMF u Novom Sadu
član:	Dr Dragutin T. Mihailović, redovni profesor, PMF u Novom Sadu
član:	Dr Imre Gut, vanredni profesor, PMF u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:	
ANO	
Identification number:	
INO	
Document type:	Monograph publication
DT	
Type of record:	Textual printed material
TR	
Content code:	Final paper
CC	
Author:	Ines Pap
AU	
Mentor/comentor:	Darko Kapor, PhD, Dragutin T. Mihailović, PhD
MN	
Title:	Hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley
TI	region
Language of text:	Serbian (Latin)
LT	
Language of abstract:	English
LA	
Country of publication:	Serbia
СР	
Locality of publication:	Vojvodina
LP	
Publication year:	2014
РҮ	

Publisher:	Author's reprint
PU	
Publication place:	Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
PP	
Physical description PD	(7/59/3/11/46/3)
Scientific field:	Physics
SF	
Scientific discipline:	Meteorology
SD	
Subject/ Key words:	Hygroscopic growth, hydrophobic, hydrophilic, hygroscopicity parameter
SKW	
UC	
Holding data:	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4
HD	
Note:	none
Note: N	none
Note: N Abstract:	The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po
Note: N Abstract: AB	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity.
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board:	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on:	 none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014 29. 10. 2014
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014 29. 10. 2014
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE Thesis defend board:	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014 29. 10. 2014
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE Thesis defend board: DB	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014 29. 10. 2014
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE Thesis defend board: DB President:	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014 29. 10. 2014 Dr Darko Kapor, full professor , Faculty of Sciences, Novi Sad
Note: N Abstract: AB Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE Thesis defend board: DB President: Member:	none The hygroscopic properties of aerosol particles in the rural-polluted Po Valley region are described by using the High Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer (HH-TDMA), which measures aerosol particles under highly temperature stabilized conditions, at up to99% relative humidity. 23. 05. 2014 29. 10. 2014 Dr Darko Kapor, full professor , Faculty of Sciences, Novi Sad Dr Dragutin T. Mihailović, full professor , Faculty of Sciences, Novi Sad