

Т.В. Ходжер, В.Л. Потемкин, В.А. Оболкин

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЭРОЗОЛЯ И МАЛЫЕ ГАЗОВЫЕ ПРИМЕСИ В АТМОСФЕРЕ НАД БАЙКАЛОМ

Приводятся результаты исследований по химическому составу растворимой фракции (катионы, анионы) аэрозоля и газовых примесей (SO_2 , NO_2) над акваторией оз. Байкал в летнее время. Показано, что в целом массовые концентрации ионов в аэрозоле и газовых примесей для большей части Байкала низки и сравнимы с фоновыми величинами для других чистых районов мира. В Южном Байкале, в непосредственной близости от крупных населенных пунктов, найдены существенные превышения фоновых уровней.

Проведены исследования зависимости ионного состава аэрозоля от размера частиц, и определен солевой состав байкальского аэрозоля.

Химический состав и размеры частиц являются важнейшими параметрами атмосферного аэрозоля, определяющими степень его влияния на окружающую среду. Исследование этих характеристик для байкальского аэрозоля имеет важное практическое приложение, т.к. атмосферный аэрозоль является одним из факторов, участвующих в процессах формирования химического состава и качества вод Байкала – главного его природного богатства. В последние годы исследование байкальского аэрозоля входит в число различных международных научных программ. Приведенные в работе результаты являются частью этих исследований и посвящены изучению ионной фракции аэрозоля и малых газовых примесей, которые могут быть источником образования этого аэрозоля.

До настоящего времени химический состав байкальского аэрозоля, в отличие от его физических характеристик (по которым накоплен уже сравнительно большой материал [1–3]), исследован еще очень слабо и фрагментарно. В частности, по ионному составу такие данные представлены либо оценкой вклада отдельных ионов (чаще сульфатов) [4–5], либо более полным набором, но в отдельном пункте наблюдений [6]. В данной статье впервые представлены результаты крупномасштабной аэрозольной съемки над всей акваторией озера.

Методы отбора и анализа проб

Отбор проб аэрозоля проводился с борта исследовательского судна, как правило, во время его движения, чтобы исключить попадание выхлопов двигателя на приемные устройства. Для сбора проб аэрозоля на ионный состав использовались две установки: пятиступенчатый каскадный импактор Института химической кинетики и горения СО РАН, со средними медианными диаметрами частиц по ступеням – 30, 19, 7, 3 и менее 3 мкм, и высокообъемный заборник. На обеих установках аэрозоль отбирался на фильтры <Watman-41> путем прокачки воздуха центробежными насосами со скоростью от 100 до 400 л/мин.

Химический состав растворимой фракции аэрозоля после экстракции с фильтров бидистиллированной водой определялся на анионы – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (хроматограф <Милихром>) с погрешностью 4 – 7%, на катионы – атомноабсорбционным методом (прибор ААС-30) с погрешностью 4 – 6%.

Измерения концентраций двуокиси серы и азота в приводном слое атмосферы велись с помощью корреляционного масс-спектрометра, сконструированного в Центральной аэрологической обсерватории (Москва). Принцип действия прибора основан на измерении относительной разности интенсивности оптического излучения в двух наборах узких спектральных интервалов, соответствующих максимумам и минимумам поглощения исследуемого газа [7–9].

Калибровка прибора осуществлялась с помощью оптической кварцевой кюветы с известным количеством газа, устанавливаемой регулярно на пути принимаемого излучения (рассеянная солнечная радиация). Прибор аттестован с погрешностью 10% для SO_2 в диапазоне интегрального содержания газа по трассе от 5 до 500 $\text{млн}^{-1}\cdot\text{м}$ и 15% для NO_2 в диапазоне от 5 до 150 $\text{млн}^{-1}\cdot\text{м}$. Чувствительность прибора составляет для SO_2 0,2 млрд^{-1} и для NO_2 0,5 млрд^{-1} [9]. При нормальных условиях после приведения к эффективной длине трассы для SO_2 1 $\text{млрд}^{-1} = 2,8 \text{ мкг/м}^3$, для NO_2 2,0 мкг/м^3 .

Наблюдения велись с одновременной регистрацией метеоданных и дальности видимости.

Обсуждение результатов

Аэрозольная съемка проводилась в июне–июле 1992 г. практически по всей акватории озера. Всего отобрано и проанализировано 227 проб аэрозоля и проведено 64 серии (в каждой по 10–15 отсчетов по различным направлениям) измерений газовых примесей (SO_2 , NO_2). Поскольку отбор проб аэрозоля и газовых примесей велся в разных местах и в разное время, представляется затруднительным делать какие-либо оценки связи пространственно-временной изменчивости характеристик аэрозоля с метеорологическими данными или условиями местности по отдельным пробам. Поэтому ниже рассматриваются только средние характеристики ионного состава и газовых примесей по трем частям озера – северной, средней и южной котловинам, а также особо – на участке акватории вблизи г. Байкальска, являющегося вместе с Байкальским целлюлозно-бумажным комбинатом (БЦБК) наиболее крупным антропогенным источником аэрозоля на побережье озера.

На рис. 1 представлены средние значения и уровни колебаний массовой концентрации основных ионов по рассматриваемым участкам акватории. Видно, что из анионов преобладающими везде являются сульфаты, гидрокарбонаты и хлориды. Однако их взаимное соотношение в разных котловинах различается. Так, в южной котловине содержание сульфатов существенно повышено по сравнению с другими анионами, а в средней котловине наиболее высокие значения определены для гидрокарбонатов. В северной котловине пределы колебаний массовой концентрации этих анионов очень близки между собой, хотя средние значения сульфатов все же выше остальных ионов.

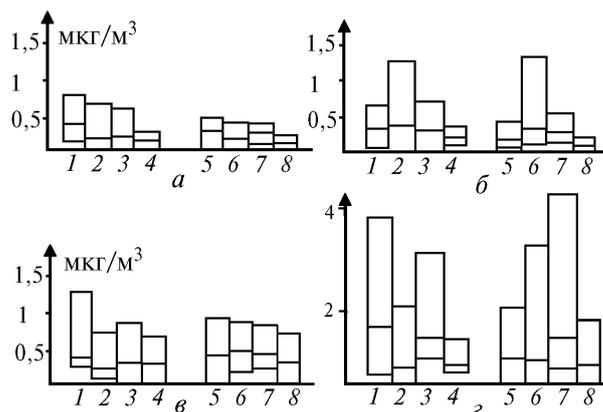


Рис. 1. Средние значения и уровни колебаний массовой концентрации ионов в байкальском аэрозоле ($\text{мкг}/\text{м}^3$): 1 – SO_4^{2-} , 2 – HCO_3^- , 3 – Cl^- , 4 – NO_3^- , 5 – NH_4^+ , 6 – Ca^{2+} , 7 – Na^+ , 8 – K^+ ; а – Северный Байкал, б – Средний Байкал, в – Южный Байкал, г – вблизи г. Байкальска

Имеются различия между котловинами и по массовой концентрации катионов. Основными здесь являются ионы кальция, аммония и натрия. Как и для анионов, различия их концентраций в северной котловине незначительны, тогда как в средней котловине наблюдается существенное превышение ионов кальция, а в южной преобладают ионы аммония. Очевидно, что эти различия в соотношениях ионов между котловинами связаны, в первую очередь, с различиями в природных условиях побережий. Средняя котловина отличается сухим климатом, значительная часть ее побережий представлена степными и полупустынными ландшафтами (особенно район Малого моря), которые являются источником высокого содержания таких солей, как карбонаты и сульфаты кальция в аэрозольных частицах. Кроме того, здесь имеются раповые озера с высокими концентрациями перечисленных выше солей в воде [10].

Берега северной и южной котловин большей частью заняты лесами, которые в летнее время могут являться источниками ионов аммония. Однако кроме этой причины для южной котловины несколько более повышенный средний фон всех ионов по сравнению с другими котловинами и более высокие колебания сульфатов связаны с дополнительным вкладом антропогенных источников, которые в основном и сосредоточены в южной части озера. Съемка, проведенная по аква-

тории вблизи наиболее мощного из них – г. Байкальска, показывает (рис. 1) значительное превышение концентраций рассматриваемых ионов по сравнению со средним фоном южной котловины. В этом районе отличается и соотношение ионов в аэрозоле. Так, среди анионов существенное превышение над остальными имеют сульфаты и хлориды. Среди катионов на первое место выходит натрий. Такой состав ионов вблизи БЦБК связан с применением в технологии производства целлюлозы таких веществ, как NaOH, Cl₂, ClO₂, H₂SO₄. Интересно, что в среднем для южной части озера ионы натрия и хлорид-ионы существенно не выделяются по массовой концентрации по сравнению с другими ионами. Это может означать, что основной вклад атмосферных выбросов завода приходится на крупные фракции аэрозоля, которые оседают вблизи источника.

Проведенные ранее исследования химического состава атмосферных осадков показали, что дождевые воды в этом районе становятся сульфатно-натриевыми, в отличие от гидрокарбонатно-кальциевых, характерных для остальной части Байкала [11].

На рис. 2 представлены данные о массовых концентрациях ионов в разных размерных фракциях аэрозоля (по ступеням импактора). Эти данные дают представление о том, в виде каких солей находятся рассматриваемые ионы в атмосфере [12]. Совпадение максимумов массовой концентрации анионов и катионов в одном из диапазонов размеров указывает на их водорастворимое соединение в частицах этого размера. Из анализа рис. 2, а можно сделать выводы о том, что в северной котловине в мелких частицах (менее 3 мкм) преобладает водорастворимая соль сульфат аммония (NH₄)₂SO₄. Частицы размеров около 3 мкм и выше представлены в основном водорастворимой солью – гидрокарбонатом кальция Ca(HCO₃)₂.

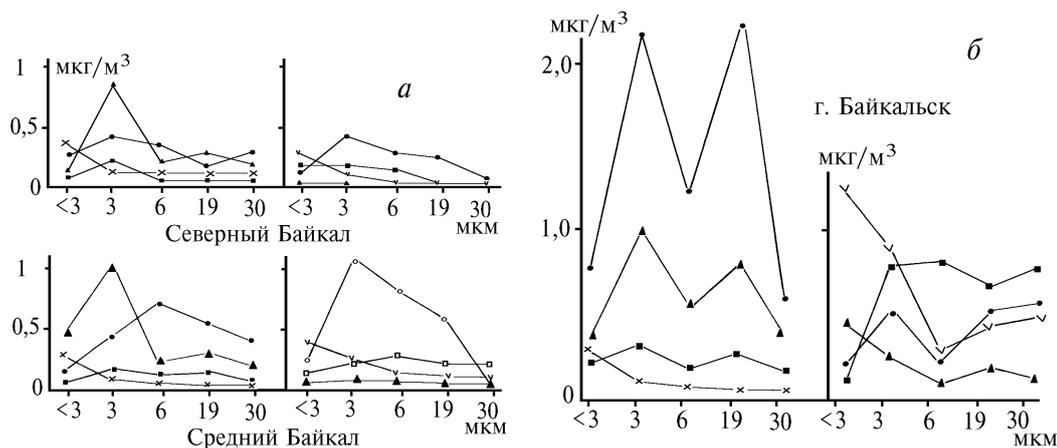


Рис. 2. Распределение массовой концентрации ионов в байкальском аэрозоле по ступеням каскадного импактора (мкг/м³). Средний и Северный Байкал – а, Байкальск – б: ● – Na⁺, Δ – Ca²⁺, × – NH₄⁺, п – K⁺, ○ – HCO₃⁻, Δ – NO₃⁻, v – SO₄²⁻, п – Cl⁻

В Среднем Байкале, как и следовало ожидать, в аэрозольных частицах преобладает Ca(HCO₃)₂, но повышено содержание и NaHCO₃. Мелкие частицы представлены сульфатом аммония.

Вблизи Байкальска распределение концентрации большинства ионов по размерам частиц имеет бимодальный вид с максимумами около 3 и 19–30 мкм. Наличие второго максимума в крупных частицах связано с близостью мощного антропогенного источника. Судя по рис. 2, б, эта крупная фракция аэрозоля содержит в основном соли NaCl и NaHCO₃. В мелких фракциях дополнительно прослеживаются соли: (Na)₂SO₄, NaHCO₃, (NH₄)₂SO₄. Значительное превышение сульфатов над ионом аммония в диапазоне частиц менее 3 мкм указывает на то, что в этом диапазоне, вероятно, не учтен еще один катион, которым может быть, например, ион водорода. Это предположение подтверждают также исследования других авторов [12]. Тогда в этом диапазоне размеров вблизи комбината кроме сульфата аммония может присутствовать и серная кислота.

Будучи предшественниками сульфатного и нитратного аэрозолей, газы SO₂ и NO₂ в своем пространственном распределении выявляют районы антропогенного загрязнения (таблица), в которых наблюдаются и высокие значения ионов SO₄²⁻ и NO₃⁻ в аэрозоле.

Т а б л и ц а

Концентрации SO₂ и NO₂ в отдельных районах озера Байкал за период 6.06. – 12.07.92 г.

Дата	Район	Видимость, км	Время, ч; мин	Концентрация, мкг/м ³		Ветер, м/с
				SO ₂	NO ₂	
1	2	3	4	5	6	7
06.06	Байкальск	25	Среднее (9–12ч)	24,1–57,5	11,8–17,0	штиль
07.06	Южный Байкал	25	«	7,5–15,3	2,3–5,2	«
10.06	Северобайкальск	30	«	19,1–22,4	8,7–10,2	«
12.06	Северный Байкал	40	9.00	2,4	–	«
			12.00	9,4	2,0	«
			14.00	10,9	2,1	«
15.06	Дельта Селенги	10	8.00	17,9	7,4	С, 1
			10.00	43,5	7,3	СВ, 3
			12.00	49,7	6,9	СВ, 6
			14.00	29,5	11,7	СВ, 4,8
			16.00	35,2	13,3	СВ, 4
17.06	Байкальск	50	среднее	32,8–62,5	5,4–10,7	штиль
19.06	Над акваторией	50	среднее	9,6–12,1	2,1–2,7	В, 4
25.06	Байкальск	40	9.40–10.30	47,8–51,4	2,2	штиль
			11.40–13.10	«	1,5–6,0	«
			13.15–18.00	5,7–26,3	1,0–4,0	СЗ, 2
			среднее	20,4	1,2	«
26.06	Байкальск	35	14.45	34,5–41,3	1,7	СЗ, 1–3
			«	13.00–17.00	12,6	1,4
27.06–29.06	Средний Байкал	40 – 45	среднее	3,5–8,2	н/о*	СВ, 1–2
30.06–02.07	Северный Байкал	40	среднее	2,0–3,4	1,5–2,4	штиль маловетрие
03.07	Баргузинский залив	40	14.50–15.15	5,7–10,2	н/о	ЮЗ, 5
	Усть-Баргузин 2 км от берега	40	16.30–18.30	14,2–34,6	0,3–10,8	<
04.07–05.07	Чивыркуйский залив	45	среднее	9,1–18,5	н/о	Ю, 2 – 4
06.07	«	«	11.00–12.00	17,6–24,6	«	Ю, 5
	Большой Ушканий остров	50	13.00–17.00	9,1–13,3	«	ЮЗ, 6–8
		50	18.00	4,3	«	«
07.07	Большой Ушканий остров	45	7.30–8.00	5,1	н/о	маловетрие
			8.30	6,8	«	
			9.00–11.00	8,8	«	
	Средний Байкал	50	16.30	3,0	«	С, 1–3
			17.30	н/о	«	
18.00–19.40	2,9–8,2	«				
08.07	Большая Песчаная	35	8.00–11.00	2,1–11,1	н/о	СВ, 4–6
	Район Селенги	30	11.00–19.00	12,5–14,8	4,3	
09.07	Посольск	35	13.00–17.30	6,4–22,1	5,2	С, 3–5
10.07	Култук	35	14.00–18.00	4,9–16,0	н/о	«
11.07	Утулик	30	10.50–11.55	12,7–15,0	н/о	3, 5
	Байкальск	«	12.10	17,3	3,5	В, 1–3
	Шлейф**	«	12.15	131,2	н/о	В, 3–5
	Над акваторией	«	12.15–16.50	12,4–14,9	«	«
	Над акваторией	«	15.25	57,3	«	«
	Байкальск	«	17.10	77,3	1,8–2,1	«
12.07	Байкальск	30	9.05–11.20	36,7–68,2	2,5–3,7	В, 2–3
	Шлейф	«	12.30–13.00	62,7–104,9	4,9	
	Над акваторией	«	13.15–14.00	6,3–13,6	н/о	
	Разрез	«	14.30	14,0	«	В, 1–3
	Байкальск–Ганхой***	30–45	15.00–15.30	2,9–1,6	«	
			17.10	н/о	«	

* Н/о – не обнаружено.

** Шлейф над акваторией.

*** Берег – середина озера.

Фоновое содержание анализируемых газов в атмосфере над акваторией оз. Байкал в летнее время составляет в среднем 1–7 мкг/м³ для двуокиси серы и 0,5–2,5 мкг/м³ для двуокиси азота. Повышенные значения концентраций двуокиси серы и азота наблюдаются вблизи промышленных и сельскохозяйственных источников (Байкальск, Северобайкальск, Усть-Баргузин). Высокое содержание газов наблюдалось в шлейфе и факеле выбросов г. Байкальска с быстрым уменьшением в сторону озера, что связано с направлением ветра вдоль побережья.

Повышенные значения двуокиси азота отмечены в районе р. Селенги и Баргузинского залива (до 10 мкг/м³). Вдоль р. Ангары от Байкала до Иркутска концентрации NO₂ возрастают, оставаясь ниже предельно допустимых значений для населенных пунктов. В средней части озера двуокись азота часто не регистрировалась.

Отмечен суточный ход концентраций газовых примесей в солнечные дни с максимумом в 13–18 ч.

В заключение следует отметить, что в целом концентрации основных ионов в аэрозоле и газовых примесей для большей части Байкала весьма низки и сравнимы с фоновыми для наиболее чистых районов мира [13–16] и лишь в непосредственной близости от крупных населенных пунктов наблюдаются существенные превышения фоновых уровней. Полученные данные позволят в дальнейшем оценить вклад сухого осаждения водорастворимых солей из атмосферы на акваторию Байкала и рассчитать более точно атмосферную составляющую в геохимическом балансе.

1. Анисимов М.П., Аксенов А.А., Вершинин С.Н. и др. // Региональный мониторинг состояния оз. Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 105–110.
2. Загайнов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н. и др. // ДАН, СССР. 1989. Т. 308. N 5. С. 1087–1090.
3. Bashurova V., Dreiling V., Hodger T.V. et al. // J. Aeros. Sci. 1992. V. 23. N 2. P. 191–199.
4. Брускина И.М., Игнатьев А.А., Краса А.Н. и др. // Региональный мониторинг состояния оз. Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 79–88.
5. Мониторинг состояния озера Байкал / Л.: Гидрометеиздат, 1991. 294 с.
6. Koutsenogii K.P., Bufetov N.S., Drozdova V.I. et al. // Atmospher. Environ. 1993. V. 27A. N 11. P. 1629–1633.
7. Bonafe V., Cesari G., Giovenelli G., Tirabassi T., Vittori O. // Atmospher. Environ. 1976. V. 12. P. 469–474.
8. Чайнова Э.А., Шайков М.К. // Тр. ЦАО. 1986. Вып. 161. С. 43–48.
9. Шайков М.К., Чайнова Э.А., Иванов Е.В. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 3. С. 320–324.
10. Минеральные воды южной части Восточной Сибири / М.: Наука, 1962. 198 с.
11. Вотинцев К.К., Ходжер Т.В. // География и природные ресурсы. 1981. N 4. С. 28–36.
12. Янике Р. // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1654–1675.
13. Barrie L.A. // Atmos. Environ. 1986. V. 20. N 4. P. 643–663.
14. Eggleston S., Hackman M.P., Heyes C.A. et al. // Atmos. Environ. 1992. V. 26B. N 2. P. 227–239.
15. Kitto A.-M. // Atmos. Environ. 1992. V. 26A. N 13. P. 2389–2399.
16. Galloway J.N., Savoie D.L., Keene W.C. et al. // Atmos. Environ. 1993. V. 27A. N 2. P. 235–250.

Лимнологический институт СО РАН,
Иркутск

Поступила в редакцию
23 марта 1994 г.

T.V. Khodzher, V.L. Potyomkin, V.A. Obolkin. Chemical Composition of Aerosol and Gas Admixtures in the Atmosphere over Lake Baikal.

In this paper we present some results of the study of chemical composition of soluble fraction of aerosols (anions and cations) and contaminating gases (SO₂ and NO₂) in the atmosphere over Lake Baikal in summer. Results of this study showed that, on the whole, the mass densities of ions in aerosol substance and contaminating gases in the atmosphere over the major part of the Lake Baikal are low. Their values are comparable with the background values of these components in other clean regions of the world. However, in the southern part of the lake, near big localities, an essential excess of concentrations against the background values has been detected.

We have also studied the dependence of ion composition of aerosols on particle size and determined the salt composition of the aerosol over Lake Baikal.