

Б.Д. Белан, Т.М. Рассказчикова, Д.В. Симоненков, Г.Н. Толмачев

Мезомасштабные различия в химическом составе атмосферного аэрозоля

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 4.04.2001 г.

По данным синхронных измерений в двух пунктах, расположенных на расстоянии 60 км, анализируются различия в химическом составе аэрозоля. Показано, что для отдельных элементов и ионов имеются значимые различия, которые создаются как за счет действия локальных источников, так и за счет разницы в предыстории воздушных масс.

Данные о химическом составе атмосферного аэрозоля необходимы для решения широкого круга задач физики и оптики атмосферы. От химического состава частиц зависят их показатель преломления и, соответственно, закономерности рассеивания и поглощения солнечного излучения в атмосфере. В состав аэрозоля могут входить тяжелые металлы, обладающие канцерогенными свойствами и тем самым определяющие экологическую значимость исследования его химического состава. Растворение в облачных каплях частиц, содержащих сульфаты, приводит к образованию кислотных дождей. Поэтому исследование химического состава аэрозоля осуществляется во всем мире, особенно интенсивно в последние два десятилетия.

Выполненные исследования показывают, что несмотря на очень большую изменчивость химического состава аэрозоля при его переносе и трансформации в атмосфере, эта характеристика все-таки обладает определенной консервативностью и может дать сведения о происхождении воздушной массы, поступившей в пункт наблюдения [1–3]. Вместе с тем из-за сложности организации наблюдений за химическим составом аэрозоля в настоящее время достаточно хорошо исследованы лишь макромасштабные [1–3] или микромасштабные [4, 5] его вариации. Насколько устойчивы мезомасштабные показатели химического состава аэрозоля, обычно отражающие региональные особенности, сведений крайне недостаточно.

Ввиду этого в ИОА СО РАН на протяжении ряда лет проводятся исследования химического состава аэрозоля в двух пунктах: фоновом – расположенном в сельском районе Томской области, и урбанизированном – вблизи г. Томска. В настоящей статье делается попытка оценить различия в химическом составе аэрозоля этих двух пунктов, расположенных на расстоянии 60 км друг от друга, по данным измерений в летние периоды 1997 и 1998 гг.

Для отбора проб атмосферного аэрозоля использовались две идентичные установки: одна в Академгородке, вторая – на полигоне института, вблизи

п. Киреевск Томской области. Пробы аэрозоля в обоих пунктах отбирались синхронно, в течение суток на фильтры АФА-ХП-20 и АФА-ВП-20. При этом в зависимости от скорости аспирации через каждый фильтр прокачивалось от 200 до 600 м³ воздуха в сутки. Затем пробы аэрозоля обрабатывались на кафедре аналитической химии ТГУ группой сотрудников под руководством З.И. Отмаховой. Применяемые при анализе методы, пороги обнаружения и погрешности определения химических элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пределы обнаружения (ПО) и погрешности методов, использованных при анализе проб атмосферного аэрозоля

Компоненты	Метод определения	ПО, мкг/фильтр	Погрешность, %
SO ₄ ²⁻	Ионная хроматография	0,6	4,8
NO ₃ ⁻	» »	0,6	4,1
Cl ⁻	» »	0,1	11,9
F ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	Ионометрия	0,2	10
Na ⁺ , K ⁺	Атомная абсорбция	0,2	4,8
Al, Co, Cr, Mo, Ni, Ti, Zn, B, Si	Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	0,02	20
Ag, Ba, Cu, Pb, Sn, V, Mg, Mn	АЭС	0,01	20
Fe, Ga, W	АЭС	0,1	20
Ca, Cd	АЭС	0,2	20

Важно подчеркнуть, что при данных методах исследования атмосферного аэрозоля кроме погрешностей, приведенных в табл. 1, имелись и другие. Так, прежде чем фильтры поступали в лабораторию на анализ, они в течение суток экспонировались в атмосфере. В ходе аспирации могли возникать ошибки в определении расхода или объема, прошедшего через них воздуха, т. е. в определении веса аэрозольного вещества, осевшего на фильтре. По данным [6], при соблюдении всех необходимых требований возникающие при экспозиции фильтров ошибки не должны

превышать 25%. Следовательно, суммарная относительная ошибка одного определения химического состава аэрозоля не превышает 45–50% и при осреднении n проб уменьшается в \sqrt{n} раз.

На рис. 1 приведен относительный химический состав атмосферного аэрозоля по основным компонентам для Томска и Киреевска. К ним относятся те, чей вклад превышает 1% в суммарной массе аэрозоля. Из этого рисунка видно, что в обоих пунктах по основным соединениям химический состав аэрозоля совпадает, хотя относительный вклад отдельных компонентов не одинаков. В принципе, учитывая близость обоих пунктов, этот результат можно ожидать при отсутствии местных источников каких-то соединений.

В самом составе аэрозоля преобладают элементы и ионы, характерные для терригенного и сульфатного аэрозоля, т. е. такого, который наблюдается над континентальными регионами [7].

В табл. 2 показаны средние абсолютные и относительные различия в химическом составе аэрозоля, осредненные по 54 пробам (25 – в Томске, 29 – в Киреевске) в 1997 г. и по 75 пробам (40 – в Томске, 35 – в Киреевске) в 1998 г.

Описание метеорологических параметров на период эксперимента приведено в [8]. Помимо метеорологических условий на состав аэрозоля также влияют осадки.

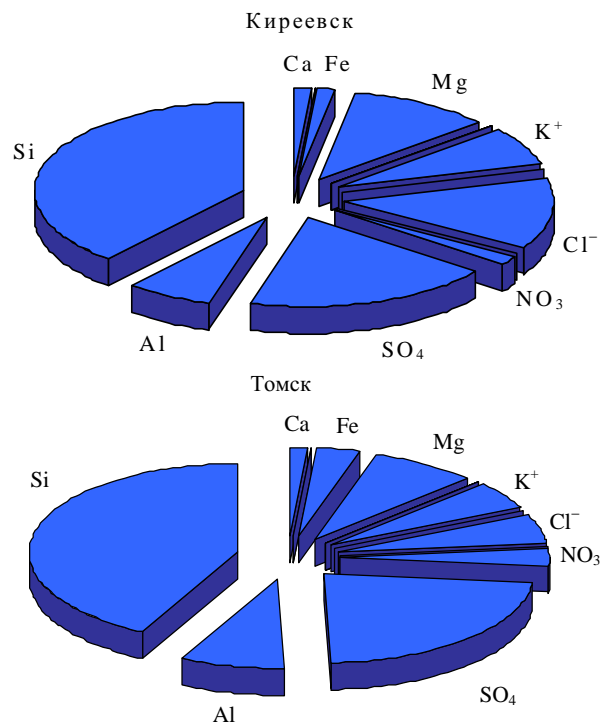


Рис. 1. Относительный химический состав атмосферного аэрозоля в районах п. Киреевск и Академгородка по основным компонентам

Таблица 2

Средние и среднеквадратические отклонения концентраций элементов и ионов ($\text{нг}/\text{м}^3$), их абсолютная и относительная (%) разница в Томске и Киреевске в 1997 и 1998 гг.

Элемент	1997 г.		1998 г.		1997 г.	1998 г.	1997 г.	1998 г.
	Томск	Киреевск	Томск	Киреевск	Разница Томск–Киреевск			
					абсолютная		относительная	
Ca	73,15±34,28	58,66±34,39	39,29±23,23	148,18±241,03	14,49	-108,88	17	-124
Cr	0,62±1,23	4,92±10,75	1,22±1,23	0,40±0,52	-4,30	0,82	-127	24
Cu	10,20±10,18	15,04±14,02	0,81±0,66	17,83±32,72	-4,85	-17,03	-56	-196
Fe	163,88±111,63	60,33±49,43	47,06±18,72	352,33±421,53	103,55	-305,27	60	-177
Mg	423,08±362,50	452,97±290,67	50,49±15,19	21,72±16,20	-29,89	28,78	-15	15
Mn	12,60±11,12	12,48±12,21	7,52±12,23	6,25±12,30	0,12	1,27	1	9
Mo	0,34±0,35	0,55±0,63	0,04±0,17	0,13±0,29	-0,21	-0,08	-92	-36
Ni	0,66±0,96	0,68±1,81	0,12±0,16	0,07±0,29	-0,02	0,06	-3	7
Pb	4,19±3,94	3,39±5,58	1,72±0,85	0,36±0,60	0,81	1,36	42	71
Sn	1,62±2,31	6,99±14,89	0,08±0,02	0,07±0,07	-5,36	0,01	-320	1
Ti	20,40±14,07	9,93±5,40	21,04±11,08	3,56±6,71	10,46	17,48	43	72
V	1,04±0,71	0,47±0,43	0,20±0,09	0,14±0,22	0,57	0,07	168	20
K ⁺	256,00±99,28	288,28±124,42	50,20±35,28	110,19±93,54	-32,28	-59,99	-18	-33
Na ⁺	19,55±21,76	9,72±23,10	17,79±10,16	9,72±10,66	9,83	8,06	36	7
Cl ⁻	265,11±152,39	526,48±933,19	328,93±525,75	94,15±80,86	-261,37	234,78	-120	126
F ⁻	15,74±9,82	7,41±5,67	19,80±24,20	25,66±27,11	8,32	-5,87	50	-35
NO ₃ ⁻	159,37±122,55	71,95±96,63	115,97±62,04	95,58±89,29	87,42	20,39	93	22
SO ₄ ²⁻	1156,2±449,95	791,00±534,20	805,65±443,58	883,60±414,55	365,32	-77,94	23	-5
Al	417,48±251,37	272,83±218,28	-	106,36±132,17	144,65	-	67	-
Si*	2,14±1,49	1,61±1,14	-	-	532,60	-	44	-
B	4,31±2,00	3,08±2,79	-	-	1,22	-	33	-
Br ⁻	2,28±5,68	5,05±10,19	-	-	-2,77	-	-16	-
NH ₄ ⁺	8,56±14,39	0,90±1,86	-	-	7,66	-	18	-
Сумма*	3,02±1,26	2,60±1,59	1,51±0,67	1,88±0,79	414,00	-373,00	14	-13

* Средние и среднеквадратические отклонения выражены в $\text{мкг}/\text{м}^3$.

В 1997 г. 15 из 25 проб в Томске отбирались в дни с осадками (в Киреевске – 18 из 29). 1998 г. оказался менее дождливым. Так, в Томске из 40 суточных проб 11 отбирались в дни с осадками (в Киреевске – 7 из 35).

Из табл. 2 следует, что в 1997 г. суммарная концентрация аэрозоля в Томске была выше, чем в Киреевске. В 1998 г., наоборот, в Киреевске она была выше, чем в Томске. Правда, в 1998 г. по техническим причинам в составе аэрозоля не определялся один из основных элементов – Si. Учитывая небольшую разницу в концентрациях отдельных элементов и соединений, в табл. 2 устойчивых различий не очень много. Так, в составе частиц в районе Академгородка стабильно больше Pb, Ti, V, Na⁺, NO₃⁻, Mn. В Киреевске в обоих измерительных сезонах зафиксировано превышение Cu, Mo, K⁺. По-видимому, здесь сказываются два фактора. Первый – близость Академгородка к Томску, а следовательно, к антропогенным источникам. Второй – различие в химическом составе почв и соответственно в терригенной фракции частиц.

Относительные отклонения (правая часть табл. 2) были получены путем деления абсолютных разностей на средние (для данного региона) значения. С учетом количества проб аэрозоля, вошедших в обработку, а также разовых погрешностей измерений можно считать, что значимыми по уровню 99% будут отклонения, превышающие 55%. Из табл. 2 следует, что превышения такого уровня имелись и в 1997 и в 1998 гг. Из 23 элементов и соединений, вошедших в табл. 2, у 12 имеются значимые различия в один из измерительных периодов, а у некоторых и в обоих.

Возможны три причины, которые приводят к различиям в химическом составе аэрозоля. Две из них, характерные для макро- и микромасштабного уровней, упомянуты выше. И третья, что уже на мезомасштабном уровне, заключается в предыстории воздушных масс, поступающих в пункты измерений [1–3]. А именно, поскольку в районе крупных промышленных центров возникает своя особая циркуляция [9], то воздух в район Академгородка может поступать по различным траекториям.

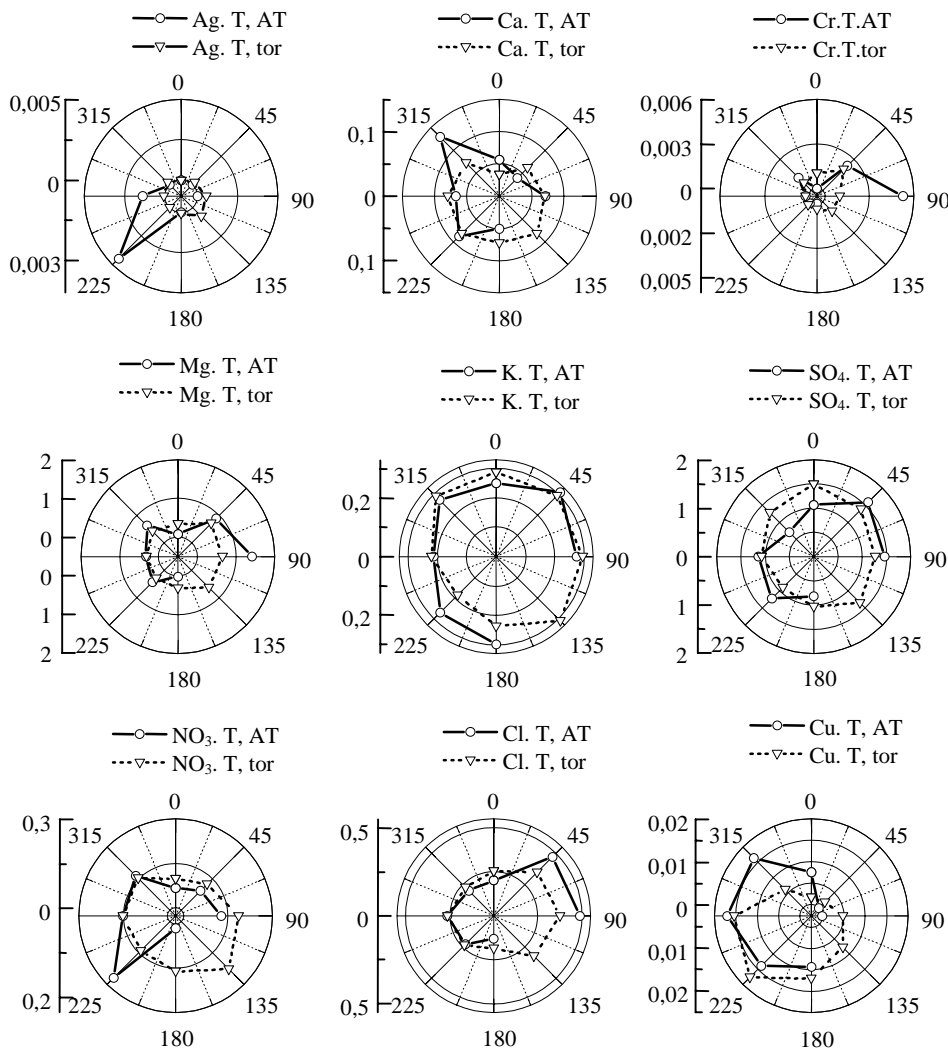


Рис. 2. Средний химический состав аэрозоля (мкг/м³) в районе г. Томска в 1997 г. для разных направлений переноса воздуха, определенный по картам (Т, АТ) и по направлению ветра (Т, tor)

Первые два фактора легко оценить по постоянной разнице, имеющейся у тех или иных соединений, между данными в Томске и Киреевске (см. табл. 2). Третий фактор оценивают либо по направлению ветра в пункте измерений, либо производят расчет обратных траекторий по ведущему потоку с применением карт барической топографии [1–3]. В одних случаях оправдывает себя первый подход. В других, наоборот, когда нет местных источников, лучшие результаты дает расчет обратных траекторий.

Нами были проверены оба подхода (рис. 2 и 3). На этих рисунках видно, что для Томска нет большой разницы, каким из методов определять предысторию воздушных масс. Исключение составляют лишь микроэлементы Ag и Cr, концентрация которых в аэрозоле невысока. Поскольку их содержание в частицах соизмеримо с порогом обнаружения, то уменьшение числа зафиксированных случаев обедняет статистику и повышает разброс средних значений. Для района Киреевска расхождение между химическим составом

воздушных масс, пришедших по разным направлениям, выше. Это, возможно, обусловлено тем, что в летний период вблизи р. Оби сказывается бризовый эффект, затушевывающий основной перенос. Следовательно, для большей надежности при анализе данных в обоих пунктах лучше использовать метод траекторий. Хотя для быстрых оценок возможно определение поступления воздушных масс в пункт измерений и по ветру.

Перейдем к анализу различий в химическом составе частиц в обоих пунктах с учетом предыстории воздушных масс, определенной по картам барической топографии, представленному на рис. 4. При рассмотрении рис. 4 будем считать, что если кривые по направлениям подобны, но отличаются по величине, то это означает, что работают местные источники. Если же кривые отличаются по разным направлениям, то сказывается различие в переносе из других районов.

На рис. 4 видно, что местные различия характерны для большинства из рассмотренных элементов и

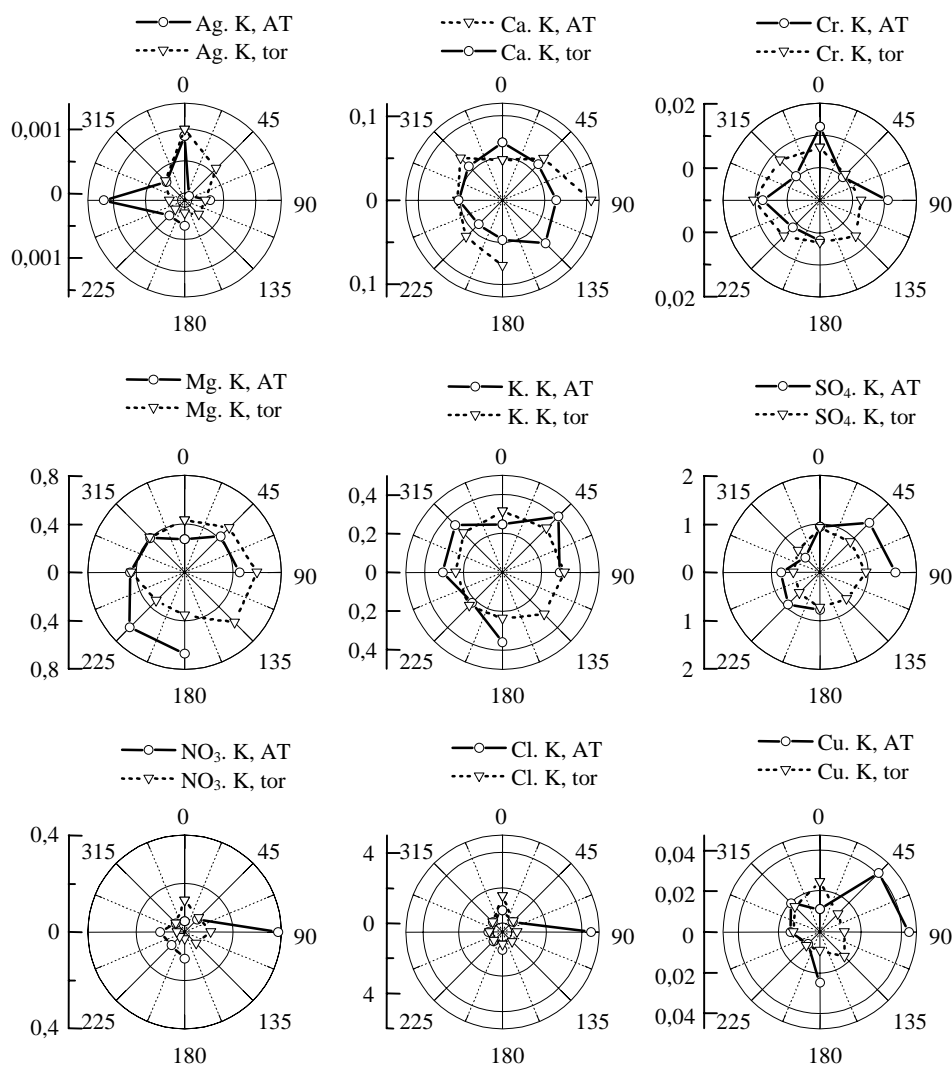


Рис. 3. Средний химический состав аэрозоля ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) в районе п. Киреевска в 1997 г. для разных направлений переноса воздуха, определенный по картам (К, АТ) и по направлению ветра (К, tor)

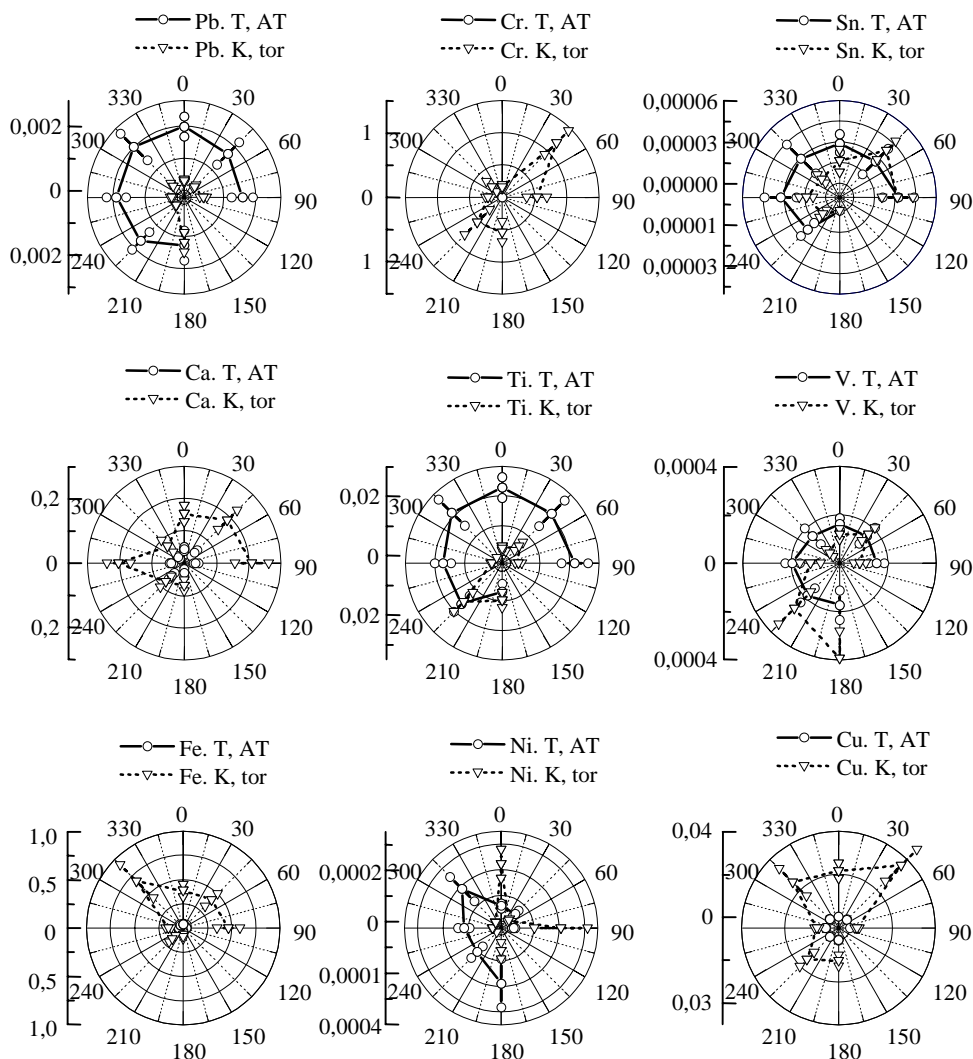


Рис. 4. Средний химический состав аэрозоля ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) в Томске (Т) и Киреевске (К) в 1998 г. для разных направлений переноса воздуха, определенный по синоптических картах, с учетом стандартной ошибки

ионов. Так, в Томске преобладают Mn , Ba , Na^+ , Cl^- , Pb , Cr , Mg , Sn , т.е. элементы и соединения, характерные для терригенных процессов, или антропогенные. В Киреевске больше K^+ , Fe , Ca . Соизмеримые величины зафиксированы в 1998 г. для SO_4^{2-} , NO_3^- , V . Не совпадают розы для микроэлементов и ионов: Ni , Mo , Na^+ , Cu , Ti . Последнее, по-видимому, обусловлено как дальним переносом, так и наличием локальных источников.

Итак, на мезомасштабном уровне имеются значимые различия в химическом составе аэрозоля, которые отражают действие локальных источников, а также обусловлены различиями в предыстории воздушных масс, поступающих в пункты наблюдений.

Работа выполнена на полигонах ЦКП «Атмосфера», грант РФФИ № 00-05-72014.

1. *Виноградова А.А.* // Известия РАН. Сер. ФАО. 1996. Т. 32. № 4. С. 479–486.
2. *Виноградова А.А., Егоров В.А.* // Известия РАН. Сер. ФАО. 1997. Т. 33. № 6. С. 750–757.
3. *Виноградова А.А., Пономарева Т.Я.* // Известия РАН. Сер. ФАО. 1999. Т. 35. № 5. С. 558–595.
4. *Белан Б.Д., Вавер В.И., Ковалевский В.К. и др.* // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 5. С. 559–571.
5. *Белан Б.Д., Вавер В.И., Лукьянов О.Ю. и др.* // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 5. С. 572–585.
6. *Руководство по контролю загрязнения атмосферы.* РД 52.04.186-89. М.: Гидрометеоиздат, 1991. 694 с.
7. *Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А.* Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ, 1999. 258 с.
8. *Белан Б.Д., Рассказчикова Т.М.* // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т. 14. № 4. С. 294–297.
9. *Пененко В.В., Коротков М.Г.* // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 6. С. 567–572.

B.D. Belan, T.M. Rasskazchikova, D.V. Simonenkov, G.N. Tolmachev. Mesoscale differences in chemical composition of atmospheric aerosol.

Analysis of differences in the chemical composition of aerosol is conducted based on the measurements from two 60 km spaced points (Akademgorodok and v. Kireevsk). Significant differences caused by impact of local sources and by differences in origination of air masses are found for some elements and ions.