

Сравнительные исследования химического состава аэрозоля в комплексных экспериментах в Приморье

В.В. Польшкин¹, Л.П. Голобокова^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Лимнологический институт СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 22.04.2011 г.

Проводится сравнительный анализ данных по ионному химическому составу приводного и приземного аэрозоля, полученных в комплексных экспедициях в Приморье в весенний период 2009 г. и в летний период 2010 г. В переходной зоне «материк–океан» исследовались субмикронная и грубодисперсные фракции атмосферного аэрозоля на содержание растворимых в воде ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} и газообразных соединений SO_2 , HCl , HNO_3 , NH_3 . Мощные выносы пылевого, антропогенного и дымового аэрозолей с Азиатского континента весной 2009 г. проявились в увеличении суммарной концентрации ионов до 2–3 раз по сравнению с летними данными 2010 г. главным образом для SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ . Максимальный коэффициент обогащения сульфатов в этот период – 136, ионов K^+ – 60, наибольшее обогащение ионов Ca^{2+} выявлено в летний период 2010 г. – 81 для приземных измерений. Максимальная величина массового долевого фактора континентального аэрозоля принимала значения в весенних измерениях 2009 г. для континента – 0,97, для Японского моря – 0,92, в летних измерениях 2010 г. для континента – 0,91, для Охотского моря – 0,8.

Ключевые слова: ионный химический состав, континентальный и морской аэрозоль, Приморье; ion chemical composition, continental and marine aerosol, Primorje.

Введение

Приморье является одним из наиболее важных и интересных регионов исследования динамики аэрозольных характеристик в переходных зонах «материк–океан». Именно атмосфера этого региона подвержена влиянию источников аэрозоля как континентального, так и морского происхождения. Знание характеристик атмосферного аэрозоля исследуемого региона позволяет продвинуться в понимании процессов современного глобального атмосферного обращения вещества между сушей и морем.

Весной 2009 г. (05.04–10.05) был начат, а летом 2010 г. (07.08–31.08) продолжен комплексный эксперимент по изучению пределов вариаций и особенностей пространственно-временной изменчивости аэрозолей в переходной зоне «материк–океан» [1–6]. В 2009 г. исследования проводились в прибрежной зоне на территории Уссурийской астрофизической обсерватории ДВО РАН в п. Горнотаежное (ГТ) и одновременно над акваторией Японского моря с борта парусного учебного судна (ПУС) «Надежда» («Приморье–2009»). В летней экспедиции 2010 г. такие исследования были проведены на наземной лидарной станции Института автоматизации и процессов управления (ИАиПУ) ДВО РАН и с борта ПУС

«Надежда» в акваториях Японского и Охотского морей («Приморье–2010»). В обеих экспедициях измерялись концентрации и поглощающие свойства аэрозольных частиц. В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований химического состава атмосферных аэрозолей, отобранных в 2009 и 2010 гг.

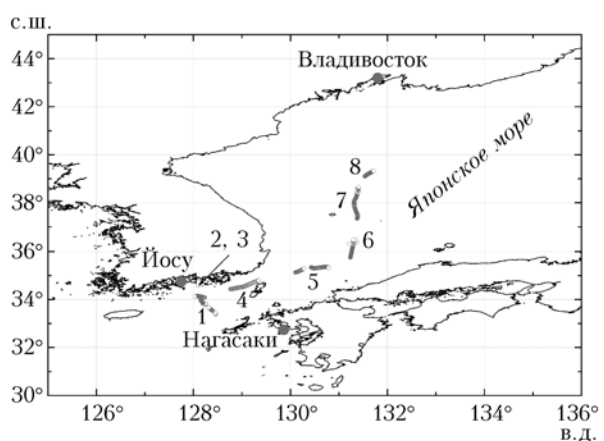
1. Состав аппаратуры, методики исследования и районы забора проб

Отбор проб приземных аэрозолей производился на фильтры RTFE (тефлон) с диаметром пор 0,8 мкм, газовых примесей – на полиамидный фильтр и импрегнированные фильтры «Whatman» со щелочной и кислой основой с использованием унифицированного метода (блок фильтров), принятого в международных сетях мониторинга EANET и EMEP [7]. Параллельно с прямым накоплением морского аэрозоля проводилось его пофракционное разделение с помощью 2-каскадного импактора. Импактор, описанный в работе [8], был модифицирован следующим образом: один канал импактора представлял собой батарею из двух каскадов, позволяющих отсекают частицы более 1 мкм в диаметре и осаждают на фильтр частицы менее 1 мкм, во втором канале каскады отсутствовали и аэрозоль осаждался непосредственно на фильтр без какой-либо отсеки. Для прокачки воздуха через блок

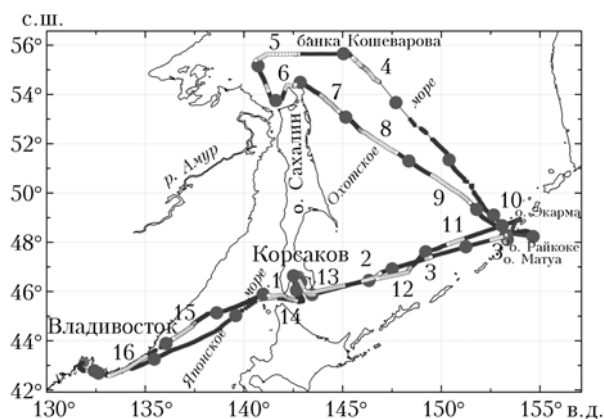
* Виктор Викторович Польшкин (victor@iao.ru); Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru).

фильтров использовался воздушный насос HAILEA-3070 (Китай) со скоростью прокачки $12 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, через фильтры импактора — аспиратор А-01 (ООО «НИКИ МЛТ-Поволжье», Россия) со скоростью $5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Забор аэрозоля на фильтры производился в течение 7–10 ч. В водных вытяжках аэрозольных фильтров методом ионной хроматографии, рекомендованным для обеспечения сопоставимости с данными в других районах мира [7], на приборе ICS-3000 (Dionex, США) определялись концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Содержание газообразных соединений SO_2 , HCl , HNO_3 , NH_3 рассчитывалось исходя из анализа соответствующих им ионов.

Схема маршрутов рейсов ПУС «Надежда» в экспедициях «Приморье–2009» и «Приморье–2010» представлена на рис. 1.



а



б

Рис. 1. Маршруты рейсов ПУС «Надежда» в экспедициях «Приморье–2009» (а) и «Приморье–2010» (б)

Жирными точками на рис. 1, б отмечены моменты перехода суток (конец одних и начало других) во временной шкале GMT. Светлыми кружками отмечены участки забора аэрозоля на блок фильтров и фильтры импактора, цифрами — номера серий фильтров. На рис. 1, а по маршруту судна в 2009 г. отмечены только участки забора привод-

ного аэрозоля на блок фильтров и фильтры импактора. Более подробно отдельные участки забора проб в экспедиции «Приморье–2009» обсуждались в работе [3]. В экспедиции «Приморье–2010» маршрут судна проходил, главным образом, в Охотском море и частично в северной зоне Японского моря. В начале и в конце экспедиции маршрут пролегал вблизи континента (г. Владивосток), в середине рейса — в зонах, близких к действующим вулканам Курильской гряды (острова Экарма, Райкоке, Матуя) и удаленных от материковых источников аэрозоля (банка Кошеварова, центр и северная часть Охотского моря).

На стационарных пунктах и на судне параллельно с отбором проб аэрозолей измерялись температура воздуха $T_{\text{возд}}$, атмосферное давление P и относительная влажность воздуха RH . Аналогичные метеорологические параметры на лидарной станции взяты из архивных данных по метеостанции Владивостока (индекс WMO 31960, <http://meteo.infospace.ru>). С помощью судовой метеостанции Shipboard Weather Station фирмы WEATHERPAK (<http://www.coastalenvironmental.com/weatherpak-shipboard-weather-stations.shtml>) получены метеоданные на ПУС «Надежда». Анализировались обратные трехсуточные траектории переноса воздушных масс, выполненные на основе модели NOAA HYSPLIT (<http://www.ready.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). Для анализа переноса воздушными массами аэрозольного вещества привлекались данные спутникового мониторинга [2].

Расширенный метеорологический и траекторный анализ движения воздушных масс в период экспедиции «Приморье–2010» достаточно подробно был представлен в [6]. Погодные условия на суше и над поверхностью моря в 2010 г. были близки при отборе проб в районе г. Владивосток. Исследования на лидарной станции и по маршруту судна проходили, главным образом, в условиях высокой относительной влажности воздуха (более 80%). На отдельных участках маршрута судна и в отдельные периоды времени приземных измерений высокая относительная влажность воздуха способствовала образованию плотных туманов. Температура воздуха на суше изменялась в пределах $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$, в приземном слое — $10\text{--}15 \text{ }^\circ\text{C}$. Более низкие температуры воздуха над акваторией морей связаны с выходом на поверхность в районах измерений холодных течений.

2. Сравнительный анализ результатов исследования

В 2009 г. отобрано и проанализировано по 8 серий прямого и пофракционного отбора проб аэрозолей на ПУС «Надежда» и 22 серии проб, отобранных в п. Горнотаежное [3]. В 2010 г. проведено 8 серий заборов приземного аэрозоля на наземной лидарной станции ИАиПУ ДВО РАН и по 16 серий заборов прямого и пофракционного отбора проб приводного аэрозоля с борта ПУС «Надежда». Статистические данные (средние значения, СКО,

минимальные и максимальные значения) химического состава приводного и приземного аэрозоля по измерениям на суше и море представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что среднее суммарное содержание ионов в приводном аэрозоле в 2009 г. в 2,6 раза выше, чем в приводном аэрозоле 2010 г. Такое же соотношение получено и для приземного аэрозоля. А соотношение суммарного содержания в приводных и приземных аэрозолях составляло 2,2 раза как в 2009-м, так и в 2010 г. Наибольшие превышения концентраций ионов в аэрозолях моря и суши в оба периода исследований отмечены для Na^+ и Cl^- . Однако в 2010 г. повышенное содержание ионов Ca^{2+} и NO_3^- отмечено в приземном аэрозоле по сравнению с приводным.

В межгодовом сравнении концентраций ионов различий в содержании ионов морского происхождения практически не наблюдается, для ионов же явно континентального происхождения такие различия существенны, особенно над водной поверхностью. Под влиянием континентальных воздушных масс в 2009 г. в приводном аэрозоле концентрации SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- были выше, чем в 2010 г., почти в 3, 12 и 14,5 раза соответственно, а в приземном аэрозоле наибольшие различия наблюдались в концентрации ионов NH_4^+ и NO_3^- — в 6,3 и 3,5 раза. Повышение концентраций K^+ почти в 3 раза для 2009 г. по сравнению с 2010 г. отмечено и в приземном, и в приводном аэрозолях. Следует отметить, что данные по аэрозольной оптической толщине (АОТ) для всей атмосферы [1], спутниковые данные [2] и приземно-приводные интегральные

аэрозольные параметры [3], полученные в эти же периоды, также указывают на высокие значения аэрозольных параметров весной 2009 г. Это обстоятельство объясняется наличием мощных выносов антропогенного и пылевого аэрозоля, продуктов лесных пожаров со стороны Азиатского континента в районы измерений весной 2009 г.

Количественные соотношения между ионами в приводном и приземном аэрозолях, отобранных в разные годы, представлены в табл. 2.

Казалось бы, что частицы, образующиеся над поверхностью морской воды, должны иметь химический состав, близкий к составу сухого остатка морской воды. Однако экспериментальные измерения свидетельствуют о том, что на формирование химического состава аэрозолей значительное влияние оказывают источники с Азиатского континента, особенно в весенний период. Так, в 2009 г. в составе приводных аэрозолей преобладали ионы континентального происхождения NH_4^+ , SO_4^{2-} и NO_3^- , доля которых составляла 29,2; 28,3 и 8,8%-экв. соответственно. Эти же ионы преобладали и в составе приземного аэрозоля. Влияние морских воздушных масс в 2009 г. на формирование состава аэрозолей в приземном слое невелико. Доля ионов, являющихся основными в сухом остатке морской воды — Na^+ , Cl^- и Mg^{2+} , в составе аэрозолей низка — 8,2; 6,9 и 2,2%-экв.

В 2010 г. состав аэрозолей значительно отличается как по абсолютным концентрациям ионов (см. табл. 1), так и по их относительному составу (см. табл. 2).

Таблица 1

Статистические данные по химическому составу приводного и приземного аэрозоля

Химический элемент	«Приморье–2009»						«Приморье–2010»					
	ПУС «Надежда»			п. Горнотаежное			ПУС «Надежда»			Лидарная станция ИАиПУ ДВО РАН, Владивосток		
	Среднее ± СКО, мкг/м ³	min	max	Среднее ± СКО, мкг/м ³	min	max	Среднее ± СКО, мкг/м ³	min	max	Среднее ± СКО, мкг/м ³	min	max
<i>Анионы</i>												
Cl^-	1,17 ± 1,06	0,27	3,57	0,19 ± 0,12	0,05	0,45	1,83 ± 1,5	0,3	4,73	0,25 ± 0,21	0,04	0,55
SO_4^{2-}	6,53 ± 2,83	2,45	12,2	2,70 ± 2,3	0,55	11,2	2,36 ± 2,1	0,63	6,94	1,47 ± 0,56	0,75	2,21
NO_3^-	2,63 ± 1,91	0,47	5,89	1,19 ± 0,85	0,34	3,86	0,18 ± 0,29	0	1,1	0,33 ± 0,22	0	0,77
HCO_3^-	1,81 ± 1,99	0	5,47	1,21 ± 1,05	0	3,32	0	0	0	0	0	0
<i>Катионы</i>												
Na^+	0,91 ± 0,61	0,23	1,84	0,23 ± 0,13	0,08	0,59	1,27 ± 0,92	0,3	3,48	0,23 ± 0,16	0,05	0,55
NH_4^+	2,52 ± 0,99	1,3	4,07	1,19 ± 0,97	0,12	4,85	0,22 ± 0,18	0,07	0,83	0,19 ± 0,08	0,04	0,33
Mg^{2+}	0,13 ± 0,07	0,04	0,26	0,05 ± 0,03	0,01	0,14	0,13 ± 0,09	0,02	0,28	0,03 ± 0,02	0,01	0,07
Ca^{2+}	0,33 ± 0,13	0,16	0,5	0,25 ± 0,16	0	0,77	0,18 ± 0,12	0,04	0,46	0,25 ± 0,11	0,1	0,39
K^+	0,36 ± 0,12	0,2	0,55	0,24 ± 0,11	0,09	0,57	0,13 ± 0,08	0,04	0,34	0,08 ± 0,04	0,04	0,16
H^+	0,02 ± 0,01	0,01	0,02	0,01 ± 0,01	0	0,02	0,02 ± 0,02	0,01	0,06	0,01 ± 0,01	0	0,02
Сумма ионов	16,4 ± 5,51	9,68	26,1	7,35 ± 4,02	3,62	21,9	6,32 ± 4,08	1,88	15,2	2,84 ± 0,95	1,32	3,97
<i>Газовые примеси</i>												
HCl	1,69 ± 0,84	1,04	3,2	0,78 ± 0,42	0,29	1,99	4,33 ± 2,96	1,75	13,1	1,7 ± 0,76	0,98	3,03
HNO_3	0,60 ± 0,27	0,34	1,15	0,29 ± 0,17	0,08	0,89	0,66 ± 1,38	0	5,54	0,52 ± 0,56	0,15	1,88
SO_2	39,7 ± 18,3	22,9	77,7	15,60 ± 6,24	2,75	23,5	10,8 ± 5,5	1,67	22,4	4,47 ± 2,1	2,17	8,04
NH_3	5,55 ± 1,43	3,94	8,04	4,14 ± 1,07	2,99	6,52	11,2 ± 8,39	5,69	40,2	3,58 ± 2,45	1,5	9,24

Таблица 2

Средний химический состав растворимой части аэрозолей, отобранных в комплексных экспериментах «Приморье–2009» и «Приморье–2010», %-экв.

Год	Аэрозоль	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
2009	Приводный	29,2	8,2	1,9	3,5	2,2	4,2	28,3	8,8	6,9	6,2
2010		5,5	25,1	1,6	4,1	4,7	10,9	24,6	1,5	25,8	0,0
2009	Приземный	30,1	4,5	2,8	5,7	1,8	4,5	28,1	9,6	2,7	9,9
2010		13,2	12,5	2,7	15,6	3,4	6,3	38,3	6,7	8,8	0,0
Сухой остаток морской воды [9]		–	39,0	0,8	1,7	8,9	–	4,7	–	45,5	0,2

Преобладающая доля ионов в приводном аэрозоле принадлежит Na⁺ и Cl⁻ – 25,1 и 25,8%-экв. соответственно, что указывает на значительное влияние морской составляющей в формировании его химического состава. Тем не менее доля ионов континентального происхождения в приводном аэрозоле так же высока. Основным ионом является SO₄²⁻, значительный процент приходится на долю NH₄⁺, H⁺ и Ca²⁺. В приземном аэрозоле наряду с ионами континентального происхождения отмечается повышенное содержание ионов, сорбированных на аэрозольных частицах над акваторией моря.

Неоднородность химического состава аэрозолей хорошо отражает рис. 2.

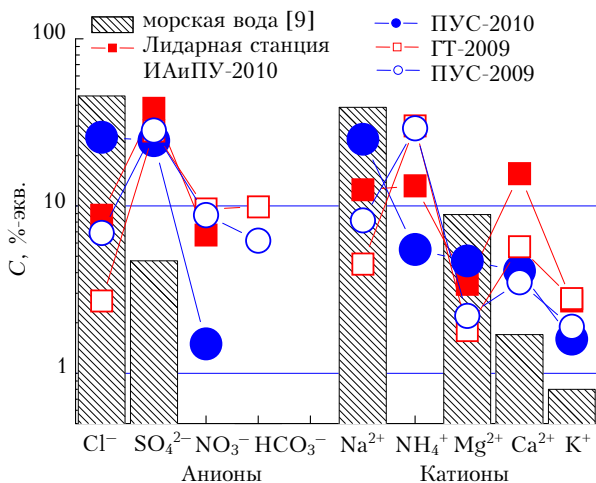


Рис. 2. Относительный ионный состав морской воды [9] и растворимой фракции аэрозолей экспедиций «Приморье–2009», «Приморье–2010»

Наблюдается явное превышение концентраций катионов NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺ и анионов SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻ в приводных и приземных аэрозолях по сравнению с аналогичными ионами морской воды, подтверждающее участие как континентальных, так и морских источников в формировании химического состава аэрозолей.

Для оценки роли морской воды как источника ионов в формировании состава аэрозолей были рассчитаны коэффициенты обогащения аэрозолей (КО) [10] ионами относительно среднего состава морской воды по формуле

$$KO(Na)_x = (C_x/C_{Na})_{\text{аэрозоль}} / (C_x/C_{Na})_{\text{море}},$$

где C_x – концентрация x -го иона, C_{Na} – концентрация иона Na⁺, $(C_x/C_{Na})_{\text{аэрозоль}}$ – отношение концентрации x -го иона к концентрации иона натрия в аэрозоле, $(C_x/C_{Na})_{\text{море}}$ – отношение концентрации x -го иона к концентрации иона натрия в морской воде. Результаты расчетов представлены на рис. 3, из которого следует, что наиболее сильное обогащение аэрозоля ионами неморского происхождения наблюдалось в весеннее время 2009 г.

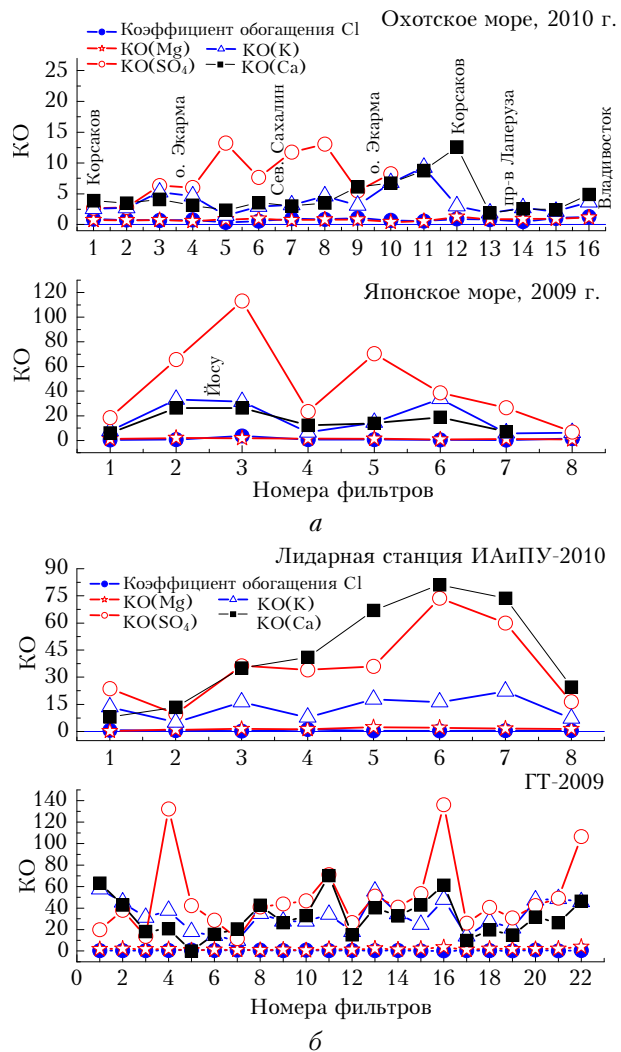


Рис. 3. Коэффициенты обогащения аэрозоля КО относительно среднего состава морской воды: а – приводный аэрозоль – ПУС-2009 (Японское море) и ПУС-2010 (Охотское море); б – приземный аэрозоль – ГТ-2009, лидарная станция ИАиПУ-2010

Коэффициент обогащения ионов SO_4^{2-} приводных аэрозолей составлял 65, 113 (фильтры № 2 и 3, рис. 3, *а*, Японское море, район порта Йосу) и 70 (фильтр № 5, рис. 3, *а*, Японское море). При отборе этих проб визуально наблюдался шлейф пылевого выброса со стороны континента. В момент отбора проб в п. Горнотаежное, когда район исследований был накрыт паловыми дымами, $\text{KO}(\text{SO}_4^{2-})$ достигал 132 (фильтр № 4, рис. 3, *б*). Высокое значение $\text{KO}(\text{SO}_4^{2-})$, равное 136 (фильтр № 16, рис. 3, *б*), также отмечено в период прохождения мощного пылевого выброса аридного аэрозоля из пустынь Такла-Макан и Бадын-Джаран и выносов аридного аэрозоля из пустыни Гоби – $\text{KO}(\text{SO}_4^{2-})$ более 100 (фильтр № 22).

На втором месте по обогащению аэрозолей ионами неморского происхождения в приземном аэрозоле стоят K^+ и Ca^{2+} , пространственно-временной ход KO которых практически синхронен для всех ситуаций. Однако в 2010 г. (фильтры № 4–8, рис. 3, *б*, ИАиПУ) значение $\text{KO}(\text{Ca}^{2+})$ было выше, чем значение $\text{KO}(\text{SO}_4^{2-})$ с максимумом 16–18 августа, когда в период отбора проб наблюдались ветры северо-западного направления, и равнялось 81 (фильтр № 6, рис. 3, *б*). Максимальные значения $\text{KO}(\text{K}^+)$ отмечены в период загрязнения атмосферы палевыми пожарами (57 для фильтра № 1, рис. 3, *б*, ГТ-2009) и выносами пыли с северо-запада Китая (55 для фильтра № 13, рис. 3, *б*, ГТ-2009). Несколько меньшие, но существенные значения коэффициентов обогащения калия и кальция наблюдаются для приводных аэрозолей, особенно в районе портов (рис. 3, *а*, $\text{KO}(\text{K}^+) = 33$, $\text{KO}(\text{Ca}^{2+}) = 26$, п. Йосу, фильтры № 2, 3, Японское море–2009; $\text{KO}(\text{K}^+) = 8,8$, фильтр № 11, $\text{KO}(\text{Ca}^{2+}) = 12,5$, фильтр № 12, п. Корсаков, Охотское море, 2010 г.). Пылевые шлейфы также оказали влияние на KO калия и кальция в районе Японского моря (рис. 3, *а*, $\text{KO}(\text{K}^+)$ составляет 33,7; $\text{KO}(\text{Ca}^{2+}) = 18,8$, фильтр № 6, 2009 г.) и Охотского моря в районе островов Курильской гряды Экарма, Райкоке и Матуа (рис. 3, *а*, фильтры № 3, 4, 9, 10, 2010 г.) с максимумом в пробе № 10 – $\text{KO}(\text{K}^+)$ равно 6,8 и $\text{KO}(\text{Ca}^{2+}) = 6,7$.

Оценка вклада континентальных и морских источников в формирование ионного состава приземных и приводных аэрозолей производилась на основе анализа массовой концентрации ионов континентального и морского происхождения с использованием массовых долевых факторов FM_{cont} и FM_{ocean} [8, 10]. FM_{cont} равен отношению суммарной массы в составе аэрозоля ионов континентального происхождения к полной массе всех ионов. Связь факторов выражается через формулу $\text{FM}_{\text{ocean}} = 1 - \text{FM}_{\text{cont}}$. Результаты расчета массовых долевых факторов представлены на рис. 4.

Кроме того, приводится интегральный параметр $N_{\text{суб}}/N_{\text{гр}}$, представляющий собой отношение концентраций субмикронной фракции частиц к грубодисперсной: $N_{\text{суб}}/N_{\text{гр}} = N_{r=0,2\pm 0,5 \text{ мкм}}/N_{r=0,5\pm 1 \text{ мкм}}$ (r – радиус частицы), рассчитанный для временных отрезков забора на фильтры. Параметр позво-

ляет проводить оценку изменчивости функции распределения частиц по размерам в общем виде в диапазоне размеров частиц, определяющем оптические характеристики аэрозоля в видимой области спектра.

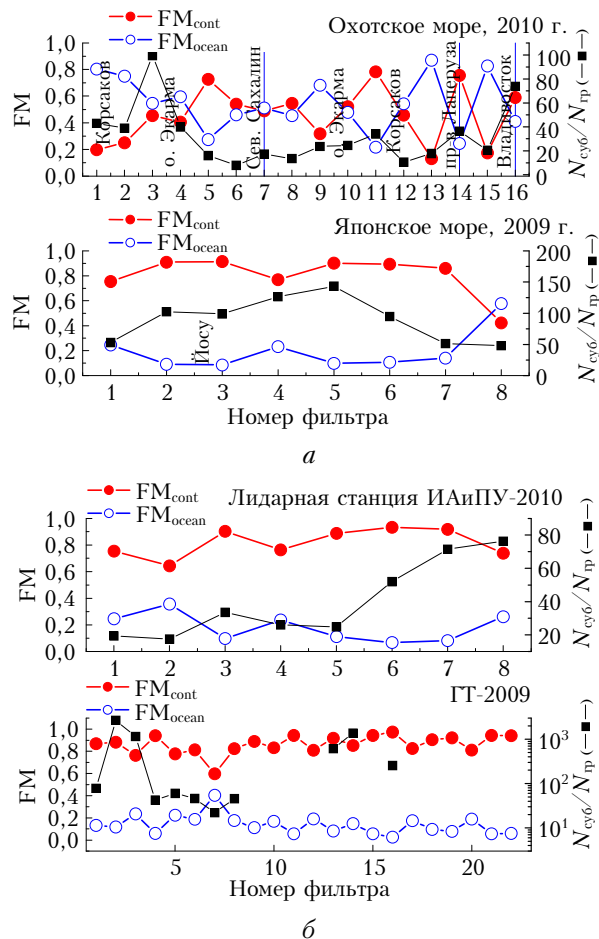


Рис. 4. Массовые долевые факторы FM_{cont} , FM_{ocean} и интегральный параметр $N_{\text{суб}}/N_{\text{гр}} = N_{r=0,2\pm 0,5 \text{ мкм}}/N_{r=0,5\pm 1 \text{ мкм}}$, рассчитанные: *а* – для приводного аэрозоля – ПУС-2009 (Японское море) и ПУС-2010 (Охотское море); *б* – для приземного аэрозоля – ГТ-2009, лидарная станция ИАиПУ-2010

Анализ массовых долевых факторов в весенней экспедиции 2009 г. показал, что ионный состав как приземного, так и приводного аэрозоля в районах измерений подвержен сильному воздействию континентальных источников – в большинстве проб значение $\text{FM}_{\text{cont}} \geq 0,8$. При этом интегральный параметр $N_{\text{суб}}/N_{\text{гр}}$ был высоким и соответствовал 100–150 в пробах, отобранных над акваторией Японского моря в районе влияния пылевых шлейфов (рис. 4, *а*), и 600–2600 для приземных измерений в задымленной атмосфере (рис. 4, *б*, ГТ-2009, фильтры № 2, 3, 13, 14). В относительно чистых от пылевых выбросов районах моря, где следует ожидать повышенный вклад морских источников (рис. 4, *а*, Японское море–2009, фильтр № 8), значение FM_{cont} уменьшилось в 2 раза до 0,4, а отношение $N_{\text{суб}}/N_{\text{гр}}$ снизилось до 48. Для приземных

данных в относительно чистых условиях при отсутствии дымов пожаров и пылевых выносов $FM_{cont} = 0,6$, а $N_{cy6}/N_{rp} = 22$. Этот факт свидетельствует о том, что в пылевых выбросах и в дымах пожаров преобладает субмикронный аэрозоль, содержание которого уменьшается в периоды отсутствия этих явлений.

Величина континентального фактора FM_{cont} для приземных аэрозолей летом 2010 г., как и весной 2009 г., была высока ($\geq 0,8$) (рис. 4, б). Несмотря на высокие значения массового долевого фактора FM_{cont} , значения N_{cy6}/N_{rp} в начальный период измерений 7–15 августа 2010 г. (фильтры № 1–5), когда не были зафиксированы ни мощные выносы континентального аэрозоля, ни лесные пожары, были невысокими и варьировали около 25, что соответствовало состоянию относительно чистой атмосферы 2009 г. Но уже 28–31 августа 2010 г. произошла смена направления прихода воздушных масс (преимущественно со стороны Охотского моря). В результате возросла относительная влажность воздуха, повлиявшая на конденсационный рост субмикронной фракции, а следовательно, на счетную концентрацию этих частиц. В связи с этим отмечен рост отношения N_{cy6}/N_{rp} в пробах № 6–8.

Значительное влияние на вариации FM_{cont} и FM_{ocean} в приводном аэрозоле оказывали близость судна к континенту и приход в этот момент воздушных масс, сформировавшихся над сушей. Так, для ситуаций, когда судно находилось вблизи материка в районе действующих вулканов, а воздушные массы в район измерений приходили со стороны континента, FM_{cont} варьировал в пределах от 0,4 до 0,8 (рис. 4, а, Охотское море, фильтры № 3–8, 10–12, 14). Для ситуаций, когда воздушные массы приходили со стороны моря и были обогащены морскими ионами, значения FM_{cont} существенно уменьшались и изменялись в пределах $0,1 \div 0,4$ (рис. 4, а, Охотское море, фильтры № 1, 2, 9, 13, 15), соответственно FM_{ocean} варьировал в пределах 0,6–0,9. Следовательно, состав приводного аэрозоля формировался в основном под влиянием морских источников. Понижение средней общей концентрации приводного аэрозоля в 2010 г. относительно 2009-го проявилось и в значении N_{cy6}/N_{rp} , практически во всех пробах оно было ниже 40. Влияние выбросов вулканов и жизнедеятельности порта Владивосток сказалось на состоянии атмосферы, которое повлекло превышение концентрации части субмикронной фракции над грубодисперсной в 100 и 73 раза соответственно (рис. 4, а, Охотское море, фильтры № 3, 16).

Для удобства сравнения результатов исследования приводного аэрозоля 2009 и 2010 гг. весь массив данных был разбит на несколько групп по величине FM_{cont} . Для данных 2009 г. (Японское море) была выделена группа с $FM_{cont} > 70\%$ – фильтры № 1–7, с $FM_{cont} < 50\%$ – фильтр № 8, (рис. 4, а), а для данных 2010 г. (Охотское море) с $FM_{cont} > 50\%$ – фильтры № 5, 6, 8, 10, 11, 14, 16; с $FM_{cont} < 50\%$ – фильтры № 1–4, 7, 9, 12, 13, 15 (рис. 4, а). Результаты расчетов для этих групп представлены на рис. 5, а, где катионы и анионы

расположены в порядке убывания их концентраций в морской воде.

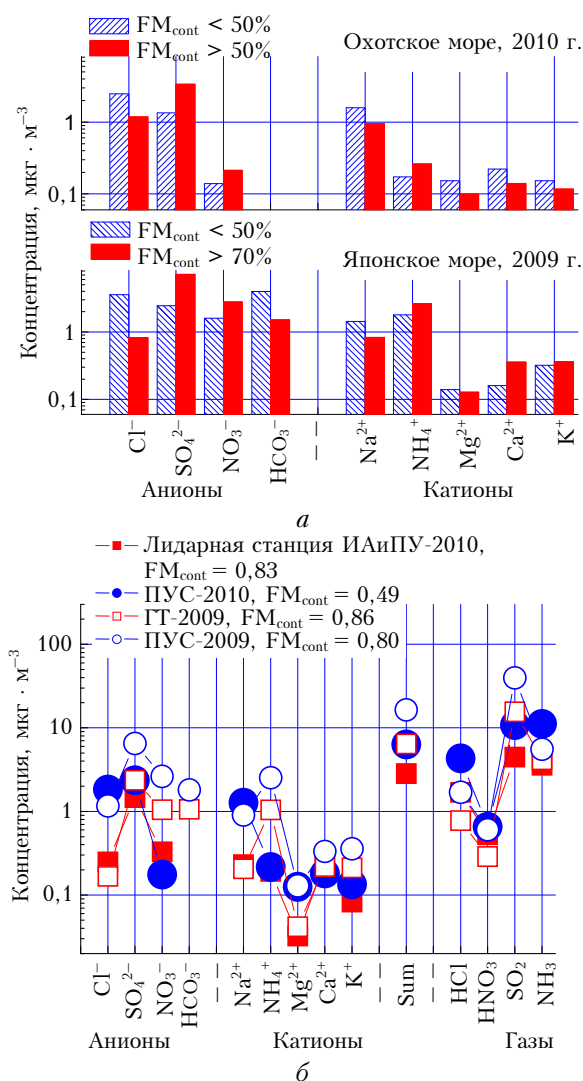


Рис. 5. Средние массовые концентрации ионов и соединений (газов), рассчитанные: а – для приводных измерений в условиях мощных континентальных выносов в Японском море (2009 г.) и слабого влияния континента в Охотском море (2010 г.); б – для приводного и приземного аэрозоля в экспедициях «Приморье–2009» и «Приморье–2010», в легенде для каждого массива приводятся значения массового долевого фактора FM_{cont} , Sum – сумма всех ионов

Сравнивая концентрации ионов 2009 и 2010 гг. в группе с $FM_{cont} < 50\%$, можно сделать вывод, что если в формировании ионного состава преобладают морские источники, то в приводных аэрозолях над Японским морем концентрация всех анионов и ионов аммония и калия выше, чем над Охотским, а если континентальные источники, то выше концентрация ионов преимущественно континентального происхождения – сульфатов, нитратов, аммония, магния, кальция и калия. Над Охотским морем – кроме высокого содержания хлорид-ионов и ионов натрия, отмечается рост концентрации сульфат- и нитрат-анионов и катионов аммония и кальция.

Концентрации газовых компонентов в 2009 и 2010 гг., так же как и ионов над морской поверхностью, в 2–3 раза выше, чем в приземном слое. При их межгодовом сравнении явно прослеживается сезонная изменчивость. Если в весенний, более холодный период в приземной и в приземной атмосфере преобладали концентрации диоксида серы (SO₂), то в летний – концентрации HCl, HNO₃, NH₃ (см. табл. 1). Накопление примесей в атмосфере весной происходило за счет увеличенного объема сжигаемого топлива, летом – в результате биологического разложения органических продуктов при возросшей влажности воздуха. Большое влияние на накопление газов оказывают выбросы вулканов и лесных пожаров.

Повышенный отбор проб позволил оценить химический состав приводных аэрозольных частиц диаметром менее и более 1 мкм. Для сравнения химического состава этих фракций использовались данные только о тех ионах, которые присутствуют в морской воде (табл. 3).

Из табл. 3 и рис. 6, а следует, что в 2009 г. как в грубодисперсной, так и в субмикронной фракциях ионный состав аэрозолей значимо отличается от ионного состава морской воды. На фоне снижения доли ионов Na⁺, Mg²⁺ и Cl⁻ возросла доля ионов

K⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻ и SO₄²⁻. В 2010 г., несмотря на то что состав обоих типов фракций аэрозолей стал близок к составу морской воды по содержанию таких ионов, как Na⁺ и Cl⁻, в них остается завышенной доля ионов K⁺, Ca²⁺ и SO₄²⁻. Соотношение долей аналогичных ионов в аэрозольных частицах разных размеров и морской воде показывает существенное превышение в субмикронной фракции аэрозолей доли ионов Ca²⁺ и HCO₃⁻ в формировании их химического состава в 2009 г. и незначительной доли ионов Na⁺ и Ca²⁺ в 2010 г. Сравнение долей ионов в субмикронной и грубодисперсной фракциях частиц, отобранных в разные годы, свидетельствует о превышении в обеих фракциях ионов континентального происхождения – K⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻ и SO₄²⁻ в 2009 г.

Ниже дан сравнительный анализ абсолютных концентраций ионов для каждой конкретной пробы с учетом массового долевого фактора FM_{cont} и FM_{ocean}. Отдельно рассматривался массив данных, полученных в 2009 г. Ионный состав аэрозолей формировался под влиянием континентальных (среднее значение FM_{cont} = 0,9, фильтры № 2, 3, 5, 6, см. рис. 4, а, Японское море) и морских источников (средние значения FM_{ocean} = 0,6, фильтр 8, см. рис. 4, а, Японское море).

Таблица 3
Средний относительный состав ионов в приводном аэрозоле, отобранном в 2009 и 2010 гг., в сравнении с составом морской воды, %-экв.

Год	Фракция аэрозоля	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
2009	грубодисперсный, R ≥ 1 мкм	32,0	6,0	8,7	3,3	5,2	19,4	25,4
	субмикронный, R < 1 мкм	28,4	5,9	13,6	2,1	8,9	19,7	21,4
2010	грубодисперсный, R ≥ 1 мкм	35,0	2,6	7,1	5,4	0,0	39,2	10,8
	субмикронный, R < 1 мкм	36,5	2,2	7,4	3,9	0,0	39,2	10,8
	морская вода [11]	39,0	0,8	1,7	8,9	0,2	45,5	4,7

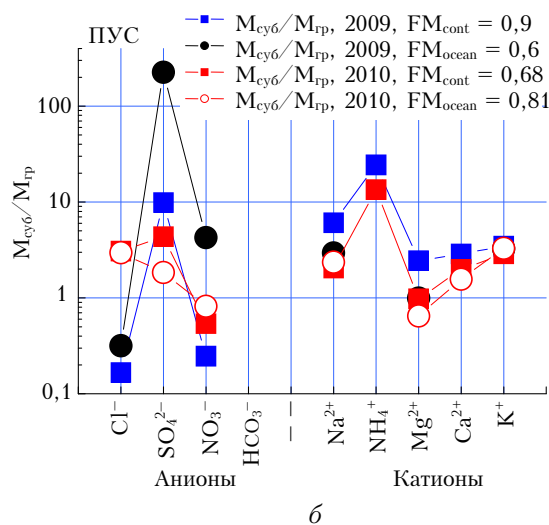
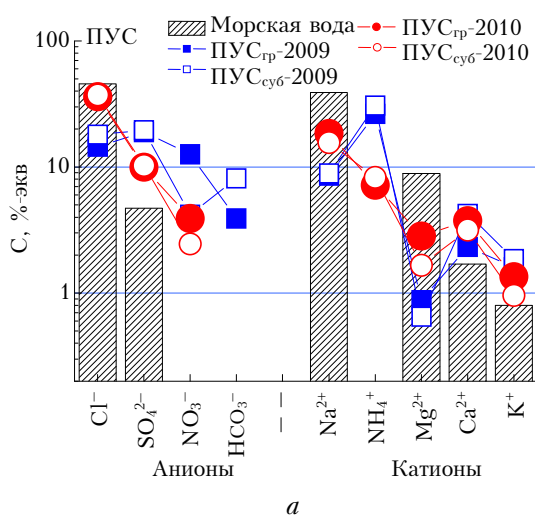


Рис. 6. Относительный ионный состав (а) субмикронной и грубодисперсной фракций частиц аэрозоля и отношение масс ионов (б) субмикронных к грубодисперсным частицам в экспедициях «Приморье–2009» и «Приморье–2010» для приводного аэрозоля

В 2010 г. выделен массив со средним значением FM_{cont} , равным 0,68 (фильтры 5, 6, 11, 16, см. рис. 4, а, Охотское море) и FM_{ocean} , равным 0,81 (фильтры 1, 2, 13, 15, см. рис. 4, а, Охотское море). Расчеты отношений массовых концентраций ионов в субмикронных и грубодисперсных фракциях M_{cy6}/M_{gp} для выделенных массивов представлены на рис. 6, б.

Анализ рис. 6, б показал следующее. В целом для всех массивов данных по приводным аэрозолям максимальные значения M_{cy6}/M_{gp} ионов SO_4^{2-} и NH_4^+ указывают на их преимущественное содержание в субмикронных фракциях. Минимальные значения M_{cy6}/M_{gp} ионов Cl^- , NO_3^- и Mg^{2+} свидетельствуют об их преимуществе в грубодисперсных фракциях. Небольшой разброс значений M_{cy6}/M_{gp} для ионов Ca^{2+} , K^+ , равный примерно 2, говорит о близости массовых концентраций этих ионов в субмикронной и грубодисперсной фракциях. Преобладание ионов SO_4^{2-} и NO_3^- в субмикронных частицах весной 2009 г. указывает на существенное влияние морских источников (FM_{ocean} равно 6), а ионов SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и K^+ — континентальных. Почти для всех ионов значения отношений M_{cy6}/M_{gp} летом 2010 г. были ниже, чем весной 2009-го, что свидетельствует об относительно меньшем содержании ионов в субмикронных частицах. На это же указывает и уменьшение счетных концентраций субмикронных частиц в 2010 г. относительно 2009 г. [6].

Сравнение данных по ионному составу приводного аэрозоля, полученных нами [12], с данными для этого же региона, представленными учеными из Канады и Кореи [13, 14], показало, что неплохое согласие наблюдается как в суммарном содержании ионов, концентрациях отдельных ионов, так и в распределении массы ионов по субмикронным и грубодисперсным фракциям. Так, в исследованиях на южнокорейском острове Джиджу (Jeju) [13] отмечается, что в условиях мощных аэрозольных выносов с Азиатского континента основная масса ионов SO_4^{2-} , NH_4^+ и K^+ обнаруживается в субмикронных частицах, а Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} — в грубодисперсных. При этом отмечается, что основным поставщиком грубодисперсных аэрозолей морского происхождения является морская соль. Однако в отличие от [13] нами показано, что ионы Ca^{2+} находятся преимущественно на субмикронных частицах. Возможно, это объясняется тем, что исследуемый нами район находится дальше от континента, чем о. Джиджу.

Выводы

Сравнительный анализ данных комплексных экспериментов «Приморье–2009» и «Приморье–2010» по изучению пространственно-временной изменчивости аэрозольных характеристик в переходной зоне «материк–океан» позволил выявить ряд особенностей химического ионного состава растворимой части приводного и приземного аэрозоля.

Выявленное максимальное аэрозольное замутнение приводной атмосферы, наблюдавшееся весной в районе Японского моря в эксперименте

«Приморье–2009», обусловленное выносами пылевого, антропогенного и дымового аэрозолей с Азиатского континента, оказало существенное влияние на химический состав частиц. Суммарное содержание ионов в весенний период 2009 г. оказалось выше в среднем в 2–3 раза, чем в летний период 2010 г. Средние суммарные концентрации ионов изменялись от 2,84 мкг/м³ для приземных измерений на лидарной станции ИАиПУ ДВО РАН в 2010 г. до 16,4 мкг/м³ для приводных измерений на ПУС «Надежда» в Японском море 2009 г. Явно преобладающим ионом в составе аэрозолей был ион SO_4^{2-} , средняя концентрация которого на фоне изменения общей суммы ионов менялась от 1,47 до 6,53 мкг/м³.

Мощные континентальные выносы аэрозоля в весенний период 2009 г. хорошо проявились в относительном составе аэрозолей. На фоне высокого содержания ионов морского происхождения Cl^- и Na^+ отмечается повышенная доля таких ионов, как SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ . Наиболее сильное обогащение аэрозоля ионами не морского происхождения наблюдалось в весенний период 2009 г. Максимальный КО сульфатов в этот период достигал 136, K^+ — 60, наибольшее обогащение ионов Ca^{2+} выявлено в летний период 2010 г. — 81 для приземных измерений. КО хлорид-ионов и ионов магния, близкие к единице, свидетельствуют об их морском происхождении.

Анализ массовых долевых факторов, позволяющий оценить вклад континентальных и морских источников в формирование ионного состава аэрозоля, показал, что ионный состав приземного и приводного аэрозоля в районах измерений подвержен сильному воздействию континентальных источников. Максимальное значение FM_{cont} в весенних измерениях 2009 г. для континента составляло 0,97, для Японского моря — 0,92, в летних измерениях 2010 г. для континента — 0,91, для Охотского моря — 0,8. При высоких значениях долевого фактора FM_{cont} над Японским морем в аэрозолях преобладают концентрации ионов преимущественно континентального происхождения — сульфатов, нитратов, аммония, магния, кальция и калия, над Охотским наряду с высоким содержанием хлорид-ионов и ионов натрия отмечается рост концентраций сульфат- и нитрат-анионов и катионов аммония и кальция.

Использование импактора позволило оценить ионный состав субмикронной и грубодисперсной фракций частиц аэрозоля. Преобладающие по массе ионы континентального происхождения SO_4^{2-} и NH_4^+ содержатся преимущественно в субмикронных частицах. В грубодисперсном аэрозоле преобладают ионы Cl^- , Na^+ , NO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Основным поставщиком ионов Cl^- , Na^+ , и Mg^{2+} являются морские источники, NO_3^- и Ca^{2+} — континентальные. Преобладание континентальных источников весной 2009 г. приводит к увеличению содержания в приводных субмикронных частицах концентраций ионов SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и K^+ . Мощное влияние морских источников в летнее время 2010 г. привело к увеличению содержания в крупных частицах приводного аэрозоля ионов Cl^- , Na^+ и Mg^{2+} . Сравнение наших результатов исследований с аналогич-

ными данными других авторов [13, 14] дает удовлетворительное согласие.

Авторы выражают глубокую благодарность замдиректора ИОА СО РАН по научному направлению Михаилу Васильевичу Панченко, координатору интеграционного проекта СО РАН № 75 Сергею Михайловичу Сакерину за постановку задач и организацию экспедиций, непосредственному руководству экспедициями в лице проректора по науке Морского государственного университета им. адм. Г.И. Невельского (г. Владивосток) Олегу Алексеевичу Букину, зав. лабораторией Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН Андрею Николаевичу Павлову, сотрудникам лаборатории Александру Юрьевичу Майору, Константину Александровичу Шмирко, зав. лабораторией Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН Павлу Анатольевичу Салюку, инженерам-электроникам лаборатории оптики аэрозоля ИОА СО РАН Владимиру Петровичу Шмаргунову, Юрию Сергеевичу Турчиновичу и Александру Георгиевичу Тумакову, а также экипажу ПУС «Надежда» за помощь в подготовке и проведении экспедиционных исследований.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 75 и проектов № 20.1 и 20.7 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. Сакерин С.М., Павлов А.Н., Букин О.А., Кабанов Д.М., Корниенко Г.И., Польшкин В.В., Столярчук С.Ю., Турчинович Ю.С., Шмирко К.А., Майор А.Ю. Результаты комплексного аэрозольного эксперимента в переходной зоне «материк–океан» (Приморье и Японское море). Часть 1. Вариации аэрозольной оптической толщи атмосферы и вертикальные профили // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 8. С. 691–699.
2. Афонин С.В., Энгель М.В., Майор А.Ю., Павлов А.Н., Столярчук С.Ю., Шмирко К.А., Букин О.А. Результаты комплексного аэрозольного эксперимента в переходной зоне «материк–океан» (Приморье и Японское море). Часть 2. Анализ пространственной и временной изменчивости характеристик аэрозоля по спутниковым данным и лидарным измерениям // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 9. С. 811–819.
3. Козлов В.С., Польшкин В.В., Панченко М.В., Голобокова Л.П., Турчинович Ю.С., Ходжер Т.В. Результаты комплексного аэрозольного эксперимента в переходной зоне «материк–океан» (Приморье и Японское море). Часть 3. Микрофизические характеристики и ионный состав аэрозоля в приземном и приземном слоях // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 11. С. 967–977.
4. Польшкин В.В., Панченко М.В., Терпугова С.А., Голобокова Л.П., Ходжер Т.В., Филиппова У.Г. Предварительные результаты исследования микрофизического и химического состава приземного аэрозоля в условиях пылевых выносов в Японском море на ПУС «Надежда» // XVI Рабочая группа «Аэрозоли Сибири», Томск: Изд-е ИОА СО РАН, 2009. С. 74.
5. Польшкин В.В., Панченко М.В., Голобокова Л.П., Ходжер Т.В., Филиппова У.Г. Предварительные результаты исследования микрофизического и химического составов приземного аэрозоля в Охотском и Японском морях на ПУС «Надежда» // XVII Рабочая группа «Аэрозоли Сибири»: Тезисы докл. Томск: Изд-е ИОА СО РАН, 2010. С. 105–106.
6. Польшкин В.В., Козлов В.С., Турчинович Ю.С., Шмаргунов В.П. Сравнительный анализ характеристик аэрозоля в приземном слое атмосферы морских и прибрежных районов Приморья // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 6. С. 538–546.
7. Manual for sampling and chemical analysis. EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe. NILU: EMEP/CCC-Report 1/95. Reference: 0-7726. EMEP. 1996. 176 p.
8. Польшкин В.В., Голобокова Л.П., Погодаева Т.В., Козлов В.С., Коробов В.Б., Лисицын А.П., Панченко М.В., Пескова М.А., Ходжер Т.В., Шевченко В.П. Состав аэрозолей приземного слоя атмосферы над Белым морем во второй половине августа 2003 и 2004 гг. // Фундаментальные исследования океанов и морей / Гл. ред. Н.П. Лаверов. Кн. 2. М.: Наука, 2006. С. 413–439.
9. Алевин О.А. Химия океана. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1966. 248 с.
10. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
11. Бруевич С.В. Элементарный состав воды Мирового океана // Тр. института океанологии АН СССР. М., 1948. Т. 11.
12. Польшкин В.В., Щелканов Н.Н., Голобокова Л.П., Панченко М.В. Сравнение методик оценки вклада континентальных и морских источников в ионный состав приземного аэрозоля Белого моря // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21, № 1. С. 23–26.
13. Park S.H., Song C.B., Kim M.C., Kwong S.B., Lee K.W. Study on size distribution of total aerosol and water-soluble ions during an Asian dust storm event at Jeju island, Korea. // Environ. Monit and Assess. 2004. V. 93. P. 157–183.
14. Han J.S., Moon K.J., Anh J.Y., Hong Y.D., Kim Y.J., Ryu S.Y., Cliff S.S. and Cahill T.A. Characteristics of ion components and trace elements of fine particles at Gosan, Korea in spring time from 2001 to 2002 // Environ. Monit. and Assess. 2004. V. 92. P. 73–93.

V.V. Pol'kin, L.P. Golobokova. Comparative analysis of aerosol chemical compositions in complex experiments in Primorje.

Comparative analysis of the ion chemical composition of near-water and near-ground aerosol in complex expeditions in Primorje in spring 2009 and summer 2010 is carried out. Submicron and coarse fractions of atmospheric aerosol were studied in the transitional zone “continent – ocean” in order to obtain the data on water-soluble ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} and gaseous compounds SO_2 , HCl , HNO_3 , NH_3 . Powerful emissions of dust, anthropogenic and smoke aerosol from Asia were observed in spring 2009 increased the total concentrations of ions by 2–3 times in comparison with the data obtained in summer 2010, mainly for SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ . The maximum enrichment coefficient of sulfates in this period is 136, and ions K^+ – 60. The greatest enrichment of the ions Ca^{2+} (81) was observed in summer 2010 in near-ground measurements. The maximum value of mass fraction of continental aerosol was 0.97 over continent and 0.92 over Japan Sea in spring 2009, and 0.91 over continent and 0.8 over Okhotsk Sea in summer 2010.