

В.В. Полькин¹, Н.Н. Щелканов¹, Л.П. Голобокова², М.В. Панченко^{1,3}

Сравнение методик оценки вклада континентальных и морских источников в ионный состав приводного аэрозоля Белого моря

¹Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

²Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

³Томский государственный университет

Поступила в редакцию 26.07.2007 г.

На основе экспериментальных данных о химическом составе водорастворимой фракции приводного аэрозоля Белого моря проведено сравнение двух методик оценки вклада континентальных и морских источников в формирование его состава. Показано, что случайная среднеквадратическая погрешность, найденная по методике, предложенной авторами настоящей статьи, в несколько раз меньше погрешности, полученной другими авторами. Анализ эмпирических функций распределения долевых факторов массовой концентрации ионов континентального происхождения, полученных по разным методикам, показал, что даже средние состояния атмосферы следует оценивать по предложенной нами методике.

Введение

В последнее время уделяется огромное внимание изучению окружающей среды северных широт Земли, которая очень чувствительна к различным антропогенным воздействиям. Атмосфера является одним из важных каналов обмена и перераспределения аэрозольного вещества в этих широтах [1].

Для оценки влияния аэрозолей континентального происхождения на атмосферу северных морей на протяжении 2003–2006 гг. в августе выполнялись исследования с борта НИС «Профессор Штокман» микроструктуры и химического состава аэрозоля Белого моря [2–6]. Целью этих исследований является изучение пространственно-временной изменчивости состояния приводного слоя морской атмосферы.

Для оценки вклада в формирование приводного аэрозоля континентальных и морских источников используются различные методики [7–11]. В данной статье проведено качественное и количественное сравнение этих методик, а также сравнение состояний атмосферы по этим методикам.

Общие сведения

Для определения химического состава растворимой фракции аэрозоля производился забор (с периодичностью 1–2 раза в сутки) проб аэрозольного вещества на фильтры Whatman с использованием стандартного аспиратора частиц. Длительность отбора проб аэрозоля на фильтры аспиратора составляла от 4 до 16 ч. (Подробно методика описана в [7, 8]). За четыре года в акватории Белого моря

было проведено 48 заборов аэрозольного вещества на фильтры.

Определение концентраций ионов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} водорастворимой фракции аэрозоля проводилось в лабораторных условиях. Химический состав растворимой фракции аэрозольного вещества определялся с использованием современных аналитических методов: высокоэффективной жидкостной хроматографии, потенциометрического метода, метода атомной абсорбции и спектрофотометрии [7, 8].

Оценки случайных погрешностей долевых факторов по двум методикам

В работах [7–11] предложены две методики, основанные на анализе массовой концентрации ионов континентального и морского происхождения. В методике [7, 8] для определения вклада в ионный состав аэрозоля континентальных источников и моря использовались долевые факторы FM_{cont} и FM_{ocean} . Долевой фактор FM_{cont} понимается как доля массовой концентрации ионов континентального происхождения, а фактор FM_{ocean} как доля массовой концентрации ионов, образовавшихся из морской воды. Эти факторы связаны соотношением $FM_{\text{cont}} + FM_{\text{ocean}} = 1$. Фактор FM_{cont} вычисляется по формуле

$$FM_{\text{cont}} = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i^a - k_i^w M_X^a)}{\sum_{i=1}^n M_i^a}, \quad (1)$$

где $i = 1, \dots, n$ (n – число ионов, используемых для расчета FM_{cont}); M_i^a – массовая концентрация i -го

иона в аэрозоле; M_X^a — концентрация ионов Na^+ или Cl^- аэрозоле; $k_i^w = M_i^w/M_X^w$ — отношение концентраций M_i^w i -го иона к концентрации ионов Na^+ или Cl^- (M_X^w) в морской воде; $\sum_{i=1}^n M_i^a$ — суммарная массовая концентрация всех ионов в аэрозоле, а $\sum_{i=1}^n (M_i^a - k_i^w M_X^a)$ — суммарная массовая концентрация всех ионов в аэрозоле за вычетом массовой концентрации ионов, образовавшихся из морской воды.

В настоящей работе для расчетов использовались концентрации 6 ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}). Следует отметить, что методика расчета FM_{cont} с использованием в формуле (1) концентраций ионов Cl^- или Na^+ дает очень близкие результаты.

Для идентификации континентальных и морских источников происхождения аэрозоля авторы [9–11] используют отношения мольных концентраций катионов NH_4^+ и Na^+ к основному аниону SO_4^{2-} . Первый катион обычно классифицируется как признак континентального происхождения.

Второй катион, как правило, используется для идентификации аэрозоля морского типа. Тогда долевые факторы континентального и морского аэрозоля по данным [9–11] для катионов NH_4^+ и Na^+ запишутся как

$$FM_{\text{cont}} = M_{\text{NH}_4} / (M_{\text{Na}} + M_{\text{NH}_4})$$

и

$$FM_{\text{ocean}} = M_{\text{Na}} / (M_{\text{Na}} + M_{\text{NH}_4}).$$

На рис. 1 точками приведена корреляционная связь между долевыми факторами вклада континентальных источников в ионный состав приводного аэрозоля, полученными по методикам [7, 8] и [9–11], и прямая, с коэффициентом регрессии (наклона), равным 1.

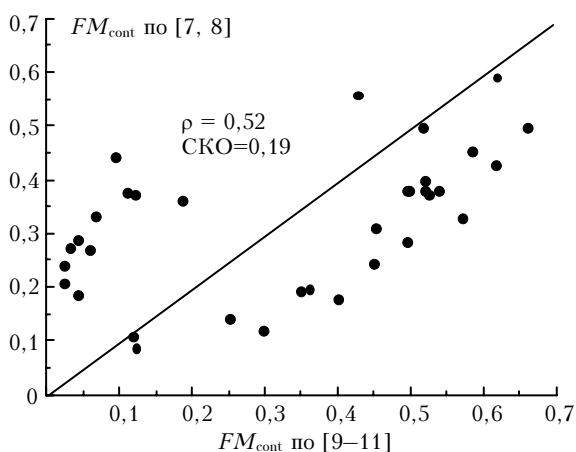


Рис. 1

Нормированный коэффициент корреляции между исследуемыми параметрами оказался невысоким, $\rho = 0,52$, следовательно, они разным образом учитывают вклад континентальных источников ат-

мосферного аэрозоля. Среднеквадратическое отклонение экспериментальных значений FM_{cont} от регрессионной прямой составило 0,19. Из рис. 1 видно, что при фиксированном значении FM_{cont} по методике [7, 8] максимальный разброс FM_{cont} по [9–11] больше и достигает значения 0,55. А при фиксированном значении FM_{cont} по методике [9–11] максимальный разброс FM_{cont} по [7, 8] меньше и не превышает 0,35. Это указывает на то, что погрешность по методике [7, 8] должна быть меньше.

Для количественного сравнения методик оценки вклада континентальных и морских источников в ионный состав приводного аэрозоля нужно рассчитать величины их случайных погрешностей. Это можно сделать с помощью обобщенной формулы линейной регрессии, полученной с учетом случайных погрешностей измеряемых характеристик [12]. Используя тот факт, что коэффициент регрессии между одинаковыми характеристиками, полученными по разным методикам, должен быть равен 1, найдем величины их случайных погрешностей. В результате выполненных расчетов по обобщенной формуле [12] случайные среднеквадратические погрешности долевых факторов FM_{cont} по методике [7, 8] с ионами Na^+ и Cl^- составили $0,02 \div 0,04$ и по методике [9–11] с катионами NH_4^+ и Na^+ — $0,17 \div 0,18$. Их отношение к средним значениям — $6 \div 13$ и $52 \div 56\%$ соответственно. Таким образом, случайная среднеквадратическая погрешность по методике с расчетом долевых факторов [7, 8] оказалась в 4–8 раз меньше, чем в работах с использованием отношения мольных концентраций катионов NH_4^+ и Na^+ к основному аниону SO_4^{2-} [9–11].

Сравнение состояний атмосферы по двум методикам

На рис. 2 приведены эмпирические функции распределения (ω) долевых факторов массовой концентрации ионов континентального происхождения для всего набора экспериментальных данных, полученные по методикам [7, 8] и [9–11].

Эмпирические функции приведены с шагом 0,25, так как случайные среднеквадратические погрешности FM_{cont} по разным методикам изменяются значительно — от 0,02 до 0,18. Цифрами на рис. 2 указаны проценты долевых факторов FM_{cont} массовой концентрации ионов континентального происхождения для интервалов $0 \div 0,25$, $0,25 \div 0,50$ и $0,50 \div 0,75$. Видно, что состояния атмосферы, выделенные по методикам [7, 8] и [9–11], существенно отличаются друг от друга.

Так, по методике авторов данной статьи [7, 8] максимальные значения эмпирической функции наблюдаются для интервала $FM_{\text{cont}} = 0,25 \div 0,50$, средние — для интервала $FM_{\text{cont}} = 0 \div 0,25$, а минимальные — для интервала $FM_{\text{cont}} = 0,50 \div 0,75$. А по методике [9–11] эмпирическая функция слабо уменьшается с ростом FM_{cont} . Для выявления причины такого отличия заметим, что случайные по-

грешности методик [7, 8] и [9–11] с доверительной вероятностью 99% равны 0,11 и 0,5.

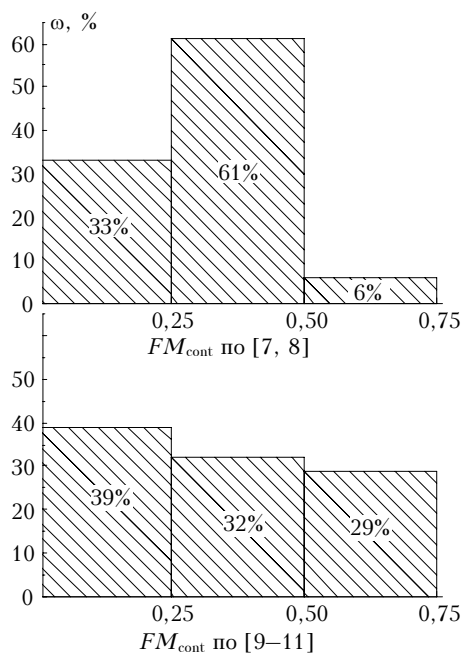


Рис. 2

Следовательно, шага 0,25 по доле фактору FM_{cont} достаточно только для оценок состояний атмосферы с применением методики расчета долевых факторов [7, 8], а для методики с отношением молярных концентраций [9–11] можно рекомендовать шаг не менее 0,5. Действительно, если взять шаг 0,5, то получим значения эмпирической функции по [7, 8] 94 и 6%, а по [9–11] – 71 и 29%. Здесь уже наблюдается общая тенденция уменьшения эмпирической функции, хотя ее значения заметно отличаются друг от друга.

В связи с этим для оценки даже средних состояний атмосферы с шагом меньше 0,5 рекомендуем использовать методику [7, 8].

Заключение

Суммируя результаты различных подходов по оценке вклада континентальных и морских источников в формирование состава приводного аэрозоля Белого моря, можно утверждать, что методика, основанная на анализе массовой концентрации ионов континентального и морского происхождения с расчетом долевых факторов [7, 8], является более точной. Случайная среднеквадратическая погрешность долевого фактора массовой концентрации ионов континентального происхождения по этой методике составила около 0,04. Случайная среднеквадратическая погрешность для долевого фактора FM_{cont} по методике [9–11] составила 0,17±0,18. Таким образом, случайная среднеквадратическая погрешность, полученная по методике [7, 8], в несколько раз меньше, чем погрешность, найденная по методике [9–11]. Это обусловлено тем, что для

оценки вклада источников аэрозоля по методике [7, 8] привлекаются данные с учетом полного состава основных ионов в аэрозольной пробе. А в методике [9–11] используются значения концентраций только двух катионов – NH_4^+ и Na^+ , хотя и характерных для континентального и морского источников.

Анализ эмпирических функций распределения долевых факторов массовой концентрации ионов континентального происхождения, полученных по разным методикам, показал, что даже средние состояния атмосферы с шагом меньше 0,5 следует оценивать по методике [7, 8]. Методика [9–11] дает результаты, заметно отличающиеся от результатов, полученных по методике [7, 8].

Авторы благодарят экипаж НИС «Профессор Штокман» за помощь в экспедициях, В.С. Козлова, А.Б. Тихомирова и Вас.В. Польшкина за участие в отдельных измерениях, Т.В. Погодаеву и И.Н. Доло за обработку фильтров для определения ионного состава, А.П. Лисицына и В.П. Шевченко за организационную работу в экспедициях.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология» и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-05-6439.

1. Шевченко В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.
2. Польшкин В.В., Голобокова Л.П., Козлов В.С., Коробов В.Б., Лисицын А.П., Панченко М.В., Пескова М.А., Шевченко В.П., Ходжер Т.В. Исследования микрофизического и химического составов аэрозоля в 55-м рейсе НИС «Профессор Штокман» // X Рабочая группа «Аэрозоли Сибири»: Тезисы докл. Томск, 2003. С. 17.
3. Польшкин В.В., Польшкин Вас.В., Панченко М.В., Козлов В.С., Лисицын А.П., Шевченко В.П. Аэрозольные исследования в 55-м рейсе НИС «Профессор Штокман» в Белом море // XV Междунар. науч. школа по морской геологии «Геология морей и океанов», 17–21 ноября 2003 г. М.: ГЕОС, 2003. Т. 2. С. 112–113.
4. Польшкин В.В., Голобокова Л.П., Козлов В.С., Коробов В.Б., Лисицын А.П., Панченко М.В., Пескова М.А., Ходжер Т.В., Шевченко В.П. Оценка связи микрофизического и химического состава для приводного аэрозоля Белого моря // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 377–385.
5. Pol'kin V.V., Golobokova L.P., Pogodaeva T.V., Korobov V.B., Lisitzin A.P., Panchenko M.V., Peskova M.A., Khodzher T.V., Shevchenko V.P. Microphysical and chemical composition of near-water aerosol over white sea in august 2004 (investigations in 64-th cruise of research vessel «Professor Shtokman») // XII Joint Int. Symp. «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Tomsk: IAO SB RAS, 2005. P. 158.
6. Panchenko M.V., Kozlov V.S., Pol'kin V.V., Golobokova L.P., Pogodaeva T.V., Khodzher T.V., Lisitzin A.P., Shevchenko V.P. Investigations of microphysical and chemical composition of aerosol in near-water layer of the atmosphere over White Sea // XIII Joint Int. Symp. «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Tomsk: IAO SB RAS, 2006. P. 122.

7. Панченко М.В., Полькин В.В., Голобокова Л.П., Чубаров М.П., Нецветаева О.Г., Домышева В.М. Влияние континента на дисперсный и химический состав приводного аэрозоля Атлантики // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 7. С. 741–750.
8. Полькин 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 приводного слоя атмосферы над Белым морем во второй половине августа 2003 и 2004 гг. // Фундаментальные исследования океанов и морей. Кн. 2. М.: Наука, 2006. С. 413–439.
9. Бримблкумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988, 351 с.
10. Куценогий К.П., Ривин Г.С. Мониторинг, база данных и математическое моделирование переноса аэрозолей в Сибири // Вычислительные технологии. 1998. Т. 3. № 5. С. 51–62.
11. Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н., Смирнова А.И. Мониторинг полного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т. 14. № 6–7. С. 572–577.
12. Щелканов Н.Н. Обобщенный метод построения линейной регрессии и его применение для построения однопараметрических моделей аэрозольного ослабления // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 1–2. С. 86–90.

V.V. Pol'kin, N.N. Shchelkanov, L.P. Golobokova, M.V. Panchenko. **Comparison of the techniques for estimation of the contribution of continental and marine sources into ion composition of near-water aerosol over White Sea.**

Comparison of two techniques for estimation of the contribution of continental and marine sources into the composition of near-water aerosol is carried out based on the experimental data on the chemical composition of the water-soluble fraction of near-water aerosol of White Sea. It is shown that the random root-mean-square error found by the technique developed by the authors of this paper is several times less than found by the known technique. Analysis of the empirical distribution function of the portion factors of the mass concentration of ions of continental origin obtained with different techniques has shown that it is better to estimate even mean states of the atmosphere using the technique proposed in this paper.