

П.К. Куценогий, Х. Ван Малдерен, С. Хоорнаерт, Р. Ван Грикен, К.П. Куценогий, Н.С. Буфетов, В.И. Макаров, Б.С. Смоляков, А.М. Немировский, Л.П. Осипова, Ю.А. Крюков, Е.А. Ивакин, О.Л. Посух, Е.Л. Бронштейн

СИБИРСКАЯ ДЫМКА. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ В СИБИРИ

Излагаются результаты многолетних комплексных исследований атмосферных аэрозолей в Новосибирской области (с 1992 по 1995 г.), а также первые данные измерений в Красноярском крае и на Севере Западной Сибири (1995 г.). Приводятся данные о спектре размеров, счетной и массовой концентрациях аэрозольных частиц, ионном составе, светорассеянии и многоэлементном составе индивидуальных частиц. Описываются методика и аппаратура, используемые в данных исследованиях. Проводится сопоставление пространственно-временных характеристик атмосферных аэрозолей. Делается вывод о том, что комплексное исследование атмосферных аэрозолей позволяет выявить механизмы формирования структуры аэрозолей локального, регионального и глобального масштабов и оценить вклады различных источников.

1. Введение

Методы исследования, использованные авторами на протяжении ряда последних лет для изучения характеристик аэрозолей в Сибири, включали измерение физических свойств аэрозолей, таких как светорассеяние аэрозольными частицами, концентрация частиц (массовая и счетная), ионный состав, определяемый ионной хроматографией, а также многоэлементный состав индивидуальных частиц.

Сравнение результатов определения многоэлементного состава индивидуальных аэрозольных частиц с данными измерений других методик обеспечивает уникальную возможность получения сведений о природе образования и трансформации атмосферных аэрозольных частиц.

В данной статье основное внимание уделяется анализу частиц субмикронного и микронного размера, так как частицы указанного диапазона имеют наибольшее время жизни и могут распространяться от источника на огромные расстояния: до 10 000 и более километров [1]. Обычно значительная часть массовой концентрации фоновых атмосферных аэрозолей находится во фракции частиц микронного размера. Это означает, что частицы данного диапазона определяют дальний перенос и осаждение вещества в аэрозольном состоянии. Даже в том случае, когда локальный источник производит большое количество мелких аэрозольных частиц, менее 0,2 мкм в диаметре, они достаточно быстро коагулируют с частицами субмикронного и микронного размера, формируя аккумуляционную фракцию атмосферных аэрозолей (АА), в которой, как следствие этого процесса, сосредоточена значительная часть многих элементов, формирующих химический состав аэрозольных частиц этой фракции.

2. Место отбора аэрозольных проб

Большая часть наблюдений была проведена в Новосибирской области, которая является южной частью Западно-Сибирской равнины и покрывает площадь около 20 000 км². Исследования аэрозолей в Новосибирской области проводились во время экспедиций 1992 и 1993 гг., комплексной экспедиции летом 1994 г., а также продолжительных наблюдений в Академгородке в 1993–1994 гг. Академгородок расположен в 25 км южнее Новосибирска. В нем отсутствуют промышленные предприятия, число жителей около 100 000 человек.

В пределах Новосибирской области были выбраны три точки отбора аэрозольных проб, соответствующие местам удаленных фоновых территорий.

1. Первая точка расположена в 12 км на восток от Академгородка и в 30 км от Новосибирска, вблизи поселка Ключи.
2. Вторая точка находилась вблизи оз. Чаны в западной части Новосибирской области.
3. Третья точка располагалась в юго-западной части Новосибирской области в 12 км от города Карасук.

Расстояние между точками наблюдений в Карасуке и вблизи оз. Чаны около 100 км. Расстояние от этих мест до Академгородка равно примерно 500 км. Таким образом, наши эксперименты в Новосибирской области проводились в региональном масштабе.

Были проведены специальные отборы аэрозольных проб в северных районах Сибири. Эти измерения выполнялись с целью выяснения влияния сибирской дымки на арктическую дымку [6] в районе, где обе «дымки» перекрываются.

Так как проведение измерений в северных районах Сибири требует больших финансовых затрат, мы располагаем пока единичными пробами из этих мест. Для анализа аэрозолей северных территорий Сибири использовался метод определения многоэлементного состава индивидуальных частиц, ибо техника для отбора аэрозольных проб в этом случае была достаточно простой, малогабаритной и небольшого веса.

Отбор проб на Севере Сибири был осуществлен в марте 1995 г. в двух пунктах. Первый расположен недалеко от поселка городского типа Тарко-Сале (65°с.ш., 78°в.д.) с населением около 20 тыс. человек. В нем расположены небольшой аэропорт и местные котельные. Пробы были отобраны в период с 16 по 21 марта 1995 г. Средняя температура воздуха во время отбора проб была около – 7°С.

Второй пункт находился в 500 м к северу от маленькой деревушки Самбург (67°с.ш., 78°в.д.), в которой проживают около 300 жителей. Она расположена в тундре, и в ней отсутствуют какие-либо промышленные предприятия. Заборные устройства располагались на небольшом холме высотой около 10 м. Средняя температура воздуха в период отбора (с 21 по 27 марта 1995 г.) была около – 5°С.

В дополнение к вышеперечисленному летом 1995 г. во время исследования аэрозолей, образующихся при горении лесных горючих материалов, были взяты образцы проб атмосферных аэрозолей в период отсутствия лесных пожаров. С 4 по 14 июня 1995 г. было отобрано 4 пробы. Место отбора расположено в лесу Красноярского края на стационаре Института леса СО РАН – Погорельский бор (57°с.ш., 93°в.д.). Стационар находится в 100 км севернее Красноярска.

3. Методы измерения характеристик аэрозолей

Общее аэрозольное светорассеяние измерялось с помощью нефелометра ФАН-А, изготовленного промышленным способом. Показания прибора нормировались на суммарное молекулярное светорассеяние от воздуха, очищенного от аэрозольных частиц. Последнее измерялось тем же нефелометром.

Исходя из чувствительности прибора и реального спектра размеров атмосферного аэрозоля, показано [2], что данный метод позволяет следить за изменением концентрации аэрозольных частиц диаметром от 0,2 до 1 мкм и таким образом вести непрерывные наблюдения за изменением концентрации частиц субмикронной фракции.

Массовая концентрация аэрозолей измерялась по привесу аэрозольных фильтров типа АФА-ХА, через которые в течение суток просасывался воздух с объемной скоростью 120 л/мин. Кроме того, в ряде экспериментов суточные пробы аэрозолей отбирались на фильтры Whatman-41 с объемной скоростью около 500 л/мин.

Исходя из определенного ранее спектра размеров атмосферных аэрозолей Сибири [3], можно показать, что основную массу осадков на фильтрах составляют частицы диаметром от 0,2 до 10 мкм.

Концентрация сульфатов, нитратов и хлоридов в пробах, отобранных на фильтры Whatman-41 или АФА-ХА, определялась с помощью ионной хроматографии. Для измерения многоэлементного состава индивидуальных аэрозольных частиц пробы отбирались на нуклеопорные фильтры с диаметром пор 0,4 мкм. Образцы затем анализировались методом электронного микронзонда (Electrone probe X-ray micro-analysis technique (EPXMA)) [4].

4. Результаты анализа и их обсуждение

Исследования показали, что летом характеристики аэрозолей во всех точках наблюдений, за исключением Академгородка, близки между собой. Так, суммарное аэрозольное светорассеяние, суточный ход изменения светорассеяния, ионный состав аэрозолей, измеренные в Ключах, вблизи оз. Чаны и г. Карасука, отличались в пределах точности измерений [2, 5]. В то же время различие между синхронными измерениями в Ключах и Академгородке было значи-

тельным, хотя расстояние между ними не превышало 12 км. При сравнении результатов одновременных измерений во время комплексной экспедиции 1994 г., когда синхронные наблюдения велись в Ключах, Академгородке и вблизи оз. Чаны, оказалось, что данные измерений в Ключах и вблизи оз. Чаны практически совпадают, хотя расстояние между ними около 500 км.

В связи с этим все измерения были разделены на две группы: измерения аэрозоля, подверженного влиянию города (Академгородок), и измерения сибирского фоновых аэрозоля (все другие наблюдения в Новосибирской области).

Зимой, однако, такого распределения сделать не удастся. Это означает, что площади, которые подвергаются влиянию локальных точечных источников загрязнения, в зимнее время увеличиваются до сотен километров. Поэтому в зимний период в радиусе нескольких сотен километров невозможно избавиться от влияния мощных точечных источников, а измерение фоновых аэрозоля возможно только тогда, когда точка наблюдения удалена от локального источника на сотни километров.

Зимой среднее аэрозольное светорассеяние по сравнению с летом увеличивается в несколько раз. Это происходит из-за того, что в зимний период погодные условия способствуют накоплению аэрозолей вблизи земной поверхности. В табл. 1 приведены сведения о содержании основных ионов в аэрозольных частицах. Видно, что среди анионов основной вклад вносят сульфаты, однако их относительная доля в общей массовой концентрации невелика. Эти данные, как будет показано ниже, качественно согласуются и с результатами элементного состава аэрозольных частиц. Так, по итогам исследования элементного состава аэрозольных частиц относительная доля серосодержащих частиц составляет 5–10% от общего числа измеренных частиц. По результатам определения ионного состава на долю сульфатов приходится 2–10% от общей массовой концентрации аэрозолей.

Т а б л и ц а 1

Средние характеристики аэрозолей Новосибирской области

Измеряемые величины	Лето		Зима	
	Фоновый аэрозоль Сибири	Академгородок	Фоновый аэрозоль Сибири	Академгородок
$S-1$	3,4	5,5	9	8
m , массовая концентрация	55	170	39	105
Счетная концентрация ($r > 1$ мкм)	0,13	0,17	0,06	0,06
$m \text{SO}_4^{2-}$	2,3	2,9	8,4	10,5
$m \text{NO}_3^-$	0,6	1,0	3,3	3,8
$m \text{Cl}^-$	0,2	0,2	0,4	0,31
Ионная концентрация, %	2–14	2	21–61	14

П р и м е ч а н и е. $S-1$ – аэрозольное светорассеяние (доли молекулярного светорассеяния); m_i – суммарная массовая и ионная концентрации (мкг/м^3); N ($r > 1$ мкм) – счетная концентрация частиц крупнее 1 мкм (см^{-3}).

Из анализа катионного состава следует [7], что заметный вклад в нейтрализацию аэрозольных частиц вносит входящий в их состав Са. Этот факт также хорошо согласуется с результатами анализа состава индивидуальных частиц, в которых сера обнаруживается либо совместно с биогенными компонентами, либо в сочетании с Са.

Так как образование биогенных, органических и нерастворимых эрозионных аэрозольных частиц зимой замедленно (замерзшая либо покрытая снегом поверхность), то суммарная массовая концентрация аэрозолей уменьшается, а относительное содержание растворимых материалов (анионов) увеличивается по сравнению с летним периодом. Зимой значительная часть (по массе) аэрозольных частиц приходится на растворимые компоненты неорганической природы, вероятно, конденсационного происхождения. Можно предположить, что это сажа, тем не менее нужно экспериментальное подтверждение. В летних пробах большая доля аэрозольных частиц приходится на нерастворимую фракцию. Мы считаем, что это частицы органического, биогенного и почвенно-эрозионного происхождения.

В табл. 2 приведены усредненные результаты по определению многоэлементного состава индивидуальных частиц. Это результаты не только предыдущих опытов [4, 8], но и полученные в последнее время.

Т а б л и ц а 2

Основные группы элементов как результат иерархического кластерного анализа многоэлементного состава индивидуальных аэрозольных частиц методом ЕРХМА

Идентификация группы	Место наблюдения и сезон					
	Зима			Лето		
	Карасук, %	Ключи, %	Самбург, %	Карасук, %	Ключи, %	Красноярск, %
Al, Si	57	57	50	64	54	18
Кварц	12	24	12	–	–	9
Ca, S	11	5	6	10	20	18
Fe, Ti	10	3	9	10	16	2
S	4	–	13	–	4	–
Органика	–	10	9	–	–	13
Биогенные	–	–	–	7	6	33
Не идентифицируются	6	1	1	9	–	7

Данные, приведенные в табл. 2, – это результаты иерархического кластерного анализа (ИКА) многоэлементного состава индивидуальных аэрозольных частиц. Несколько основных групп частиц определяют картину фоновое аэрозоля Сибири. Прежде всего, это алюмосиликаты, которые в основном представляют частицы летучей золы как результат горения минерального топлива – главного источника энергетического комплекса Сибири. Другая группа – Si-содержащие или кварцевые частицы, которые, вероятно, связаны с переносом пустынных аэрозолей с юга. Этот вывод, в частности, основывается на том, что доля таких частиц значительна в зимний период, когда большая часть поверхности земли покрыта снегом.

Из-за некоторых методических трудностей не всегда с помощью иерархического кластерного анализа удастся отделить Si-содержащие частицы от алюмосиликатов (Al-, Si-группа). Общая доля указанных двух групп обычно не менее 50%, и они являются доминирующими в Центральной Сибири.

Еще одна группа частиц, которая наблюдается во всех образцах, отобранных летом, – это биогенные частицы, которые характеризуются одновременно присутствием таких элементов, как K, Cl, P и S. Такие частицы в летних образцах составляют 10–30%.

Частицы, для которых наблюдается фоновое рассеяние электронов, но отсутствуют рентгеновские спектры, идентифицированы как частицы органической природы, основными компонентами которых будут C, O и N. Эти элементы не могут быть зарегистрированы с помощью используемых методов анализа. На долю этих частиц приходится около 10% от общего числа измеренных. Частицы субмикронного и микронного размера, коагулировавшие с частицами, содержащими S и Pb, были выделены нами в специальную группу (S- и Pb-обогащенные частицы).

Последняя большая группа частиц – это Fe-содержащие аэрозоли, которые одновременно содержат элементы, типичные для почвы и земной коры: Ti, Si, S и другие. Эту группу можно отнести к частицам, образованным в результате эрозии почв и земной коры. На долю таких частиц приходится около 10% измеренных аэрозольных частиц. Для изучения содержания следовых элементов в аэрозолях в табл. 3 приведены результаты определения многоэлементного состава индивидуальных частиц. Такое представление связано с тем, что метод ИКА может маскировать классификацию частиц с низким содержанием, выделяя только основные группы с преобладающим содержанием элементов.

Как видно из данных табл. 3, никакой значимой разницы в элементном составе атмосферных аэрозолей, отобранных в один и тот же сезон в различных регионах Западной, Центральной и Северной Сибири, не наблюдается. Это подтверждает наш вывод о том, что аэрозоли хорошо перемешаны на всей территории Сибири и существует глобальная «сибирская дымка». Характерным для «сибирской дымки» за пределами очень локальных точечных источников, которые наблюдаются достаточно редко в Сибири, является следующее.

1) Основное количество частиц микронного и субмикронного размера образовано в результате сгорания угля, кроме того, это частицы минералов от локальных источников или перенесенные с юга, а также частицы биогенного типа.

2) Частицы летучей золы и частицы естественного происхождения служат стоком мелких частиц антропогенного типа и частиц, образующихся в результате химической конверсии газ – дисперсная фаза. Однако эти два процесса вносят незначительный вклад в массовую концентрацию аэрозолей. Такой вывод подтверждается и результатами определения массовой доли водорастворимой части ионной концентрации в составе аэрозолей. Как указывалось выше, этот компонент составляет незначительную часть в атмосферных аэрозолях. Pb-содержащие частицы обнаруживаются главным образом в западной части Сибири в частицах более мелкого размера, что указывает на возможность их появления в результате переноса с прилегающих территорий. Другие элементы, которые также ассоциируются с деятельностью цветной металлургии, такие как Zn и Ti, как правило, присутствуют одновременно с элементами, образующимися при эрозии почв и горных пород (Fe или Al и S). Поэтому мы предполагаем, что эти элементы имеют естественное происхождение.

Таблица 3

Средний процент аэрозольных частиц, содержащих различные элементы, от общего числа измеренных

Элемент	Зима		Лето		
	Карасук	Самбург	Карасук	Ключи	Красноярск*
Na	0,79	0,6	2,5	1,8	1,4
Al	63	55	60	56	25
Si	86	70	83	78	46
P	1,6	0,5	5,3	5,7	37
S	53	60	30	39	42
Cl	3,4	0,7	17	4,6	17
K	38	26	47	45	55
Ca	27	21	31	37	25
Ti	8,4	6,4	6,4	8,2	22
Fe	56	46	62	58	25
Ni	0	0,3	0,14	0,14	0,5
Zn	2,5	2,0	0,7	0,23	0,3
Pb	1,9	2,9	0,55	0,33	0

*Один образец из лесной зоны.

В последнее время постоянно возникает вопрос о путях трансформации серы для выяснения влияния сульфатсодержащих частиц на радиационный баланс в атмосфере и парниковый эффект. Некоторые выводы для Сибирского региона можно также сделать, основываясь на результатах наших исследований. Прежде всего, SO_4 -содержащие частицы, образующиеся в результате конверсии газ – частица, очень малы и не могут привести к значительным радиационным эффектам, так как они слабо рассеивают солнечное излучение. Такие частицы в первую очередь в результате коагуляции должны достичь оптически активного размера в субмикронной области. Но, как было показано выше, в этой области основную массу составляют либо аэрозольные частицы естественного происхождения, либо частицы летучей золы. При коагуляции с такими частицами сульфатсодержащие аэрозоли дают незначительную добавку в массовую концентрацию. Возможно, только частицы, содержащие серу, являются сульфатсодержащими аэрозолями, которые первоначально состоят из органических примесей и, следовательно, не дают другого сигнала, кроме сигнала о наличии S.

В большинстве случаев S определяется одновременно с Ca. Если бы основным механизмом образования сульфатов была конверсия газ – частица, приводящая к возникновению мелких S-содержащих частиц, которые затем коагулируют с более крупными частицами, тогда мы должны были бы видеть распределение S по всем типам частиц. Если же S преобладает в сочетании с Ca, который появляется в результате эрозионных процессов и выветривания, то можно предположить, что основной путь распределения S по аэрозольным частицам – это гетерогенные реакции газообразной SO_2 с Ca-содержащими частицами, которые приводят к образованию в аэрозолях $CaSO_4$.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 94–05–17181) и INTAS (грант 93–01–82).

1. Jaenicke R. Aerosol physics and Chemistry // Landolt & Bernstein. Numerical and Functional Relationships in Science and Technology. New Series Group V: Geophysics and Space Research. V. 4. Meteorology, Subvolume b., G. Fisher (Ed): Physical and Chemical properties of the air, 1988. P. 391–457.
2. Куценогий П. К., Буфетов Н. С., Киров Е. И., Шуйский С. И. // Оптика атмосферы и океана. 1995. V. N 9. С. 13–55.
3. Koutsenogii Peter. Measurement of remote continental aerosol in Siberia: Dissertation zur Erlangung des Grades «Doctor der Naturwissenschaften» an Fachbereich Physik der Johannens–Gutenberg–Universitat in Mainz. Mainz, November, 1992. P. 106 или Koutsenogii P.K., Jaenicke R. // J. Aeros. Sci. 1994. V. 25. P. 377–383.
4. Van Malderen H., Van Grieken R., Bufetov N.S., Koutsenogii K. Chemical characterization of individual aerosol particles in Central Siberia // Envir. Sci. Technol. 1995. V. 30. N 1. P. 312–321.
5. Куценогий К. П., Буфетов Н. С., Киров Е. И., Куценогий П. К., Макаров В. И., Немировский А. М., Смоляков Б. С., Шуйский С. И. // Метеорология и гидрология. 1994. N 8. С. 38–43.
6. Rahn K. A. // Atmosph. Envir. 1985. V. 19. N 12. P. 1987–1994.
7. Koutsenogii P.K., Bufetov N.S., Drozdova V.I., Golobokova L.V., Khodzhher T.B., Koutsenogii K.P., Makarov V.I., Obolkin V.A., Potemkin V.L. // Atmosph. Envir. 1993. V. 27A. N 11. P. 1629–1633.
8. Ван Малдерен Х., ван Грикен Р., Ходжер Т. В., Буфетов Н. С., Куценогий К. П. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1154–1162.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск
 Антверпенский университет, Антверпен, Бельгия
 Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
 Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск
 Пуровская центральная районная больница Тюменской области

Поступила в редакцию
 26 января 1996 г.

P.K. Koutsenogii, Van Malderen H., S. Hoornaert, Van Grieken R.,
 K.P. Koutsenogii, N.S. Bufetov, V.I. Makarov, B.S. Smolyakov, A.M. Nemirovskii,
 L.P. Osipova, Ju. A. Krukov, E. A. Ivakin, O.L. Posukh, E.L. Bronshtein. **Siberian
 Haze. Complex Study of Aerosols in Siberia.**

The results of the long-standing complex investigations of atmospheric aerosols in Novosibirsk region (1992–1995) are described as well as the first measurement data on Krasnoyarsk Territory and the north of West Siberia (1995). The data on the particle size distribution, number and mass concentration of the aerosol particles, ion composition, light scattering and multicomponent composition of an individual particle are presented. The measurement instruments used are described. The comparison of the spatial-temporal characteristics of the atmospheric aerosols is conducted. It is concluded that the integrated study of the atmospheric aerosol allows one to clear the aerosol formation mechanism at local, regional, and global scales and to estimate the various sources contribution.