

УДК 502.5(203)

Исследование аэрозолей в приводной атмосфере района р. Енисей и шельфа Карского моря в августе – сентябре 2009 г.

Л.П. Голобокова, И.И. Маринайте, У.Г. Филиппова, Е.В. Чипанина, И.Н. Доля-Лопатина, Т.В. Ходжер*

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

Поступила в редакцию 23.01.2012 г.

Приведены результаты исследования химического состава приводного аэрозоля, отобранного в атмосфере района р. Енисей и шельфа Карского моря по маршруту комплексной экспедиции в августе–октябре 2009 г. Показано, что в континентальных районах, несмотря на уровень концентраций, набор ионов в растворимой фракции аэрозолей подобен при различных метеорологических ситуациях. В более высоких (морских) широтах изменение погодных ситуаций влечет изменение химического состава аэрозолей. Влияние континента отражается на возрастании доли ионов в грубодисперсных, океана – в мелкодисперсных частицах аэрозолей. Среди полиароматических углеводородов (ПАУ) в приводном слое шельфа Карского моря не обнаружено присутствие компонентов, указывающих на загрязнение от автомобильного транспорта. До 55% суммы ПАУ ассоциировано с субмикронными частицами.

Ключевые слова: атмосферные аэрозоли, Карское море, ионы, полиароматические углеводороды, размер частиц; atmospheric aerosols, Kara Sea, ions, polyaromatic hydrocarbons, particle size.

Введение

Активное исследование аэрозольного вещества и оценка его влияния на природную среду Арктики проводятся с середины 80-х гг. XX в. [1–3]. Важную информацию о переносе аэрозольного вещества дает его исследование в устьях рек и прибрежных районах морей Арктики [4–6]. Цикл работ посвящен изучению пространственно-временной изменчивости счетной и массовой концентрации субмикронного аэрозоля, дисперсного и ионного состава приводного аэрозоля на прибрежных участках и акватории Белого и Карского морей [7, 8]. В настоящей статье рассматриваются результаты исследования приводного аэрозоля в атмосфере района р. Енисей и над шельфом Карского моря, отобранного по маршруту комплексной экспедиции в августе–октябре 2009 г. (табл. 1).

Материалы и методы

Отбор проб для определения ионного состава растворимой фракции и полиароматических углево-

дородов (ПАУ) атмосферных аэрозолей производили на тефлоновые фильтры (PTFE, Япония) с использованием унифицированного метода, принятого в международных сетях мониторинга EANET и EMEP [9], и на фильтры Whatman высокообъемным импактором (High Volume Cascade Impactor TE-230) с диапазонами размеров частиц $< 0,39$; $0,39–0,69$; $0,69–1,3$; $1,3–2,1$; $2,1–4,2$; $4,2–10,2 > 10,2$ мкм. Определение состава растворимой фракции аэрозольного вещества осуществлялось методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомной абсорбции, рекомендованными для обеспечения сопоставимости с данными в других районах мира [9]. Для определения ПАУ проводили анализ *n*-гексановых экстрактов фильтров с применением метода хромато-масс-спектрометрии [10].

Обсуждение результатов исследования

Суммарное содержание ионов в растворимой фракции аэрозолей зависело от района отбора проб и от метеоусловий данной местности. Так, при отборе проб при следовании судна вниз по течению р. Енисей наблюдалась переменная облачность с преобладанием ветров северных четвертей со скоростью 3–10 м/с. Обратные траектории движения показывают, что в этот период воздушные массы чаще всего формировались на севере Западной Сибири и поступали по

* Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru); Ирина Иозовна Маринайте (marin@lin.irk.ru); Ульяна Геннадьевна Филиппова (ulyana@lin.irk.ru); Елена Владимировна Чипанина; Ирина Николаевна Доля-Лопатина; Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru).

Таблица 1

Описание маршрута при отборе проб атмосферного аэрозоля

Начало отбора		Конец отбора	
Дата	Место отбора проб	Дата	Место отбора проб
24.08	Ермолаевский затон (г. Красноярск, р. Енисей)	26.08	ниже устья р. Подкаменная Тунгуска
27.08	ниже г. Верхнеимбатск	29.08	г. Дудинка
30.08	г. Усть-Порт (Енисейский залив)	06.09	м. Монгаталянгяха (Енисейский залив)
07.09	м. Мамонта – м. Монгаталянгяха – м. Отвесный	10.09	м. Отвесный – м. Паха-Сала – м. Отвесный (Гыданская губа)
10.09	м. Отвесный – о. Олений	12.09	о. Сибирякова – м. Лескино – о. Сибирякова
13.09	о. Сибирякова	15.10	м. Сопочная Карга
16.09	п. Воронцово – м. Гостиный	19.09	м. Гостиный – Ладыгин Яр – м. Каргинский
19.09	м. Каргинский – г. Дудинка	25.09	г. Дудинка – Медвежь о-ва
25.09	Медвежь о-ва	28.09	устье р. Подкаменная Тунгуска
28.09	устье р. Подкаменная Тунгуска	02.10	г. Красноярск

долине реки. Химический состав аэрозолей характеризовался высокими концентрациями ионов с максимальным содержанием на участке до устья р. Ангары. Суммарная концентрация ионов достигала 24,1 мкг/м³.

Вблизи г. Красноярска основная доля ионов (> 40%) была сорбирована на крупных частицах, из них значительная часть (17%) содержалась на гигантских частицах размером более 10,2 мкм. От устья р. Ангары до г. Дудинка (58–69° с.ш.) концентрация ионов была ниже и в сумме изменялась от 6,9 до 13,0 мкг/м³. На обратном пути на этом участке преобладала дождливая погода со слабыми ветрами южного направления, которые приносили воздушные массы с чистых высокогорных районов Саян. Суммарное содержание ионов в аэрозолях снизилось до 2,1 мкг/м³. В составе аэрозолей в обоих случаях преобладали ионы NH₄⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻.

В более высоких северных широтах (71–72° с.ш.), в атмосфере над Енисейским заливом, поверхностью шельфа Карского моря и Гыданской губой, за счет роста концентраций Na⁺ и Cl⁻ в аэрозолях наблюдалось повышение суммарной концентрации ионов. Изменение погодных условий влияло на химический состав частиц в разных диапазонах их раз-

меров. Так, при отборе проб 7–10 сентября в Гыданской губе наблюдалось усиление ветра юго-западной четверти до 10–15 м/с.

Воздушные массы, траектория которых пролегла над Гыданским полуостровом, формировались на высоте около 10 м, переносились с континента и способствовали поднятию в воздух крупных частиц, обогащенных морской солью. В аэрозолях, отобранных в этот период, основная доля ионов содержалась на частицах размером более 10,2 (~ 40%) и менее 0,39 мкм (~ 20%). Преобладающими ионами на этих частицах наряду с Na⁺ и Cl⁻ были NH₄⁺ и SO₄²⁻. С 11 сентября направление ветра изменилось на северо-западное. Его усиление до 10–15 м/с способствовало переносу воздушных масс, сформированных над Северо-Атлантическим океаном. В результате в аэрозолях, отобранных 10–12 сентября над морской поверхностью шельфа Карского моря, максимальная доля ионов присутствовала в субмикронной фракции менее 0,39 мкм и составила 76% от общей суммы ионов. Основными ионами в этом размере частиц явились Na⁺, Cl⁻ и SO₄²⁻. Химический состав водорастворимой фракции аэрозолей представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав в приводном аэрозоле р. Енисей и шельфа Карского моря, мкг/м³, август – сентябрь 2009 г.

Дата отбора	Координаты отбора проб, с.ш./в.д.		H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Σионов
	начало	окончание											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
24.08.09	56°09'/93°09'	57°56'/93°10'	0,01	0,08	0,85	0,30	0,51	0,03	1,13	0,58	2,99	0,83	7,3
24–25.08.09	57°56'/93°10'	58°38'/92°03'	0,01	2,73	2,24	0,90	2,18	0,04	2,28	1,92	6,66	5,21	24,2
26.08.09	58°38'/92°03'	62°04'/89°11'	0,01	0,75	0,30	0,14	0,84	0,01	0,89	1,21	2,95	1,77	8,9
26–27.08.09	62°04'/89°10'	63°40'/87°20'	0,02	0,98	0,26	0,58	1,94	0,06	0,00	1,92	4,08	3,14	13,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
27–28.08.09	63°40′/87°20′	66°34′/87°01′	0,02	0,54	0,08	0,10	0,73	0,02	1,19	0,73	1,95	1,53	6,9
28–29.08.09	66°34′/87°01′	68°20′/86°27′	0,03	0,87	0,16	0,16	1,29	0,03	2,60	1,29	3,16	1,62	11,2
29–31.08.09	68°40′/86°17′	70°37′/83°29′	0,01	0,64	0,41	0,27	0,98	0,03	1,58	1,31	2,21	1,85	9,3
31.08–04.09.09	70°40′/83°29′	72°57′/80°50′	0,01	0,71	0,94	0,12	1,00	0,14	0,89	2,66	2,40	2,35	11,2
05.09.09	72°45′/80°31′	72°22′/76°50′	0,02	0,84	1,85	0,34	1,47	0,30	1,14	4,36	3,09	3,94	17,3
05–06.09.09	72°22′/76°50′	71°47′/75°18′	0,02	0,42	1,21	0,33	1,54	0,20	0,00	3,04	3,52	4,45	14,7
06–07.09.09	71°47′/75°17′	71°46′/75°17′	0,02	0,75	0,72	0,19	1,29	0,11	1,89	2,03	2,79	3,14	13,0
08.09.09	71°46′/75°17′	71°10′/76°36′	0,01	0,85	0,54	0,22	1,57	0,06	1,45	1,57	3,48	3,58	13,3
09–10.09.09	71°20′/75°25′	71°21′/75°25′	0,01	0,58	0,35	0,16	1,13	0,04	1,26	1,21	2,59	2,61	9,9
11.09.09	72°37′/77°32′	72°43′/79°07′	0,46	3,47	0,68	3,24	13,96	0,14	0,00	1,73	70,58	3,57	97,8
11–12.09.09	72°43′/79°07′	72°43′/79°07′	0,05	0,91	10,17	0,49	1,80	1,22	1,19	19,66	2,33	6,11	43,9
13.09.09	72°43′/79°07′	71°53′/82°43′	0,03	0,91	0,97	0,24	1,36	0,12	1,38	3,32	3,35	3,31	15,0
13–15.09.09	71°53′/82°43′	71°45′/82°58′	0,05	1,25	1,92	0,17	4,17	0,05	0,39	2,84	15,41	1,88	28,1
16.09.09	71°45′/82°58′	71°12′/83°10′	0,04	2,16	0,49	0,41	2,46	0,04	1,14	3,28	6,36	5,77	22,2
17–18.09.2009	71°12′/83°10′	70°51′/83°32′	0,03	1,40	0,17	0,17	1,50	0,01	1,50	1,19	3,27	2,46	11,7
18–19.09.09	70°51′/83°31′	70°10′/82°21′	0,02	0,61	0,19	0,29	1,19	0,03	0,42	1,14	3,10	2,87	9,9
19.09.09	70°10′/82°21′	69°57′/83°33′	0,01	0,98	0,41	0,21	2,33	0,02	0,79	2,19	3,96	3,08	14,0
19–20.09.09	69°57′/83°33′	69°57′/83°33′	0,01	0,45	0,21	0,21	1,44	0,02	0,90	1,51	1,41	3,38	9,6
20.09.09	69°57′/83°33′	69°24′/86°08′	0,01	0,58	0,15	0,19	1,12	0,02	1,63	1,40	1,33	2,32	8,7
25–26.09.09	67°07′/86°37′	65°46′/87°58′	0,02	0,57	0,18	0,09	1,59	0,01	1,23	1,49	1,56	4,20	10,9
26–27.09.09	65°46′/87°58′	63°10′/87°55′	0,01	1,06	0,14	0,12	1,10	0,00	0,09	0,81	4,13	2,09	9,6
27–28.09.09	63°10′/87°55′	61°34′/90°11′	0,01	0,40	0,11	0,09	0,75	0,00	0,98	0,79	0,52	1,86	5,5
28–29.09.09	61°34′/90°11′	61°34′/90°11′	0,01	0,30	0,09	0,12	0,69	0,01	0,93	0,77	0,68	1,63	5,2
29–30.09.09	61°34′/90°11′	58°52′/91°59′	0,01	0,27	0,09	0,11	0,57	0,01	0,10	0,76	0,69	1,80	4,4
30.09–01.10.09	58°52′/91°60′	57°35′/93°19′	0,01	0,12	0,04	0,09	0,19	0,01	0,30	0,11	0,20	1,01	2,1
01–02.10.09	57°35′/93°19′	57°35′/93°19′	0,04	1,97	0,30	0,76	1,36	0,06	3,07	0,77	3,22	6,66	18,2

Соотношение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} морского (ss) и континентального (nss) происхождения показывает, что более всего аэрозоли обогащаются ионами с моря в районе шельфа Карского моря (о-ва Олений и Сибирикова). Соотношение концентраций этих ионов детально рассмотрено в аэрозолях разных размерных диапазонов (рис. 1).

На участке до устья р. Ангары преобладала доля ионов неморского происхождения и составила около 75% для сульфатов (рис. 1, а) и 94% для ионов кальция (рис. 1, б). В атмосфере нижнего течения р. Енисей и над поверхностью шельфа Карского моря морские компоненты в составе аэрозолей возрастают и присутствуют на частицах всех размерных фракций с преобладанием кальция в диапазоне 1,3–2,1 мкм. На аэрозолях, отобранных в штормовую погоду, морская составляющая превышает континентальную, особенно в мелкодисперсной фракции менее 1,3 мкм и на частицах более 2,1 мкм.

Среди органических веществ, загрязняющих атмосферу, особое место занимают ПАУ. Содержание суммы десяти ПАУ в приводном аэрозоле изменялось от 0,9 до 3,5 нг/м³ (табл. 3).

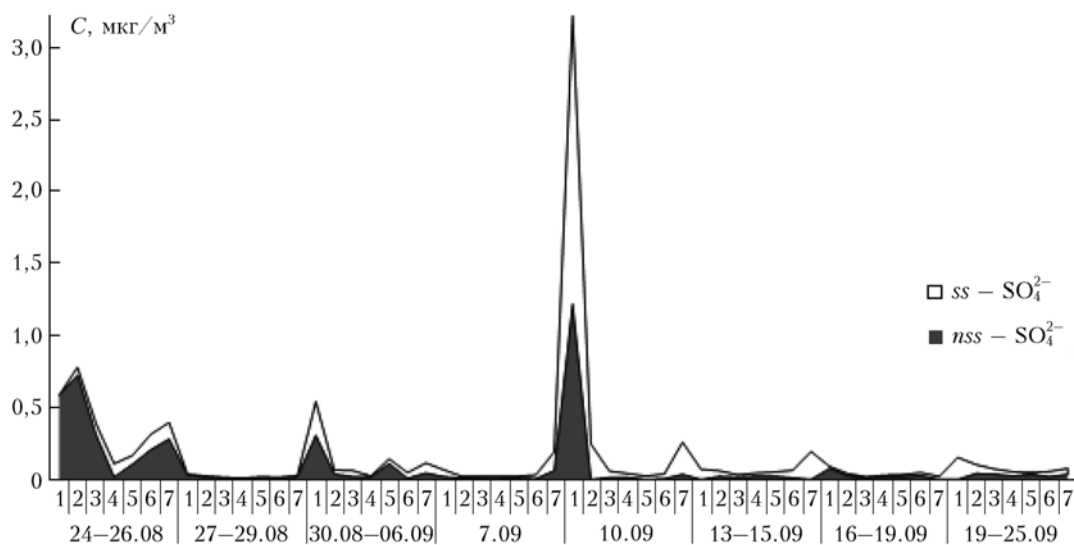
Повышенный уровень исследованных компонентов наблюдался в приводном аэрозоле р. Енисей на участке от г. Красноярска до устья р. Подкаменной Тунгуски. Здесь же отмечено присутствие

бенз(а)пирена (до 6%), его содержание изменялось от 0,08 до 0,19 нг/м³. В аэрозолях атмосферы Енисейского залива преобладали легколетучие фенантрен и антрацен (до 60%), в меньшей степени присутствовали флуорантен и пирен (до 30%), являющиеся индикаторами антропогенного воздействия. В составе аэрозолей не обнаружены бенз(г, h, i)перилен и индено(1,2,3-с, d)пирен, указывающие на загрязнение, поступающее от автомобильного транспорта [11].

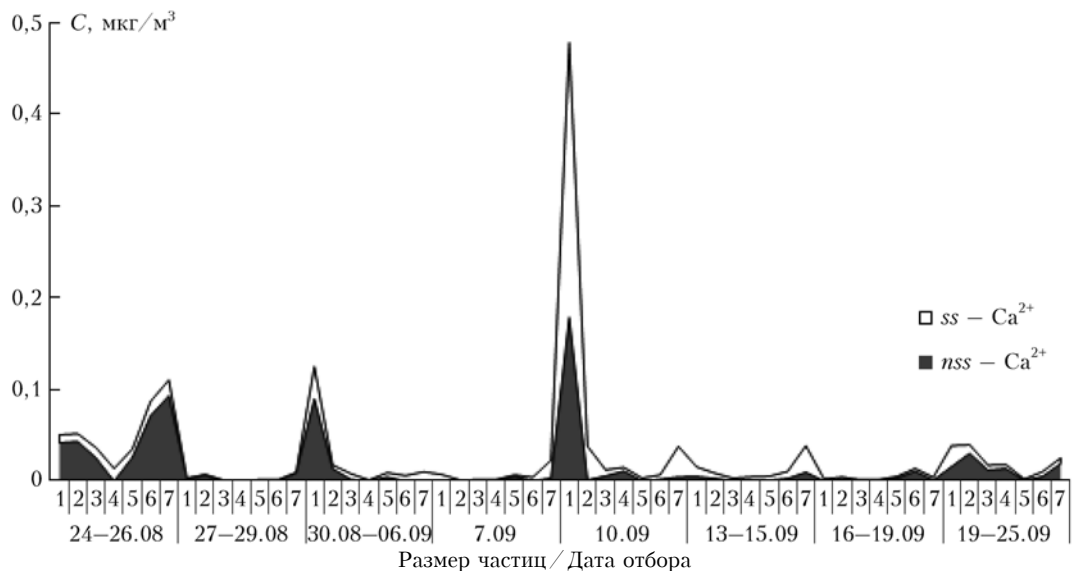
Исследование ПАУ на частицах разных размеров показало, что до 55% их суммы ассоциировано с субмикронными частицами, аэродинамический диаметр которых менее 0,69 мкм. В грубодисперсной фракции аэрозолей повышенные концентрации ПАУ отмечены для частиц диаметром более 10 мкм.

Заключение

Проведенные исследования показывают отсутствие существенного антропогенного влияния на исследуемый регион. В континентальных районах, несмотря на уровень концентраций, набор ионов в растворимой фракции аэрозолей подобен при различных метеорологических ситуациях. В более высоких (морских) широтах изменение погодных ситуаций влечет



а



б

Рис. 1. Соотношение концентраций сульфатов (SO_4^{2-}) (а) и кальция (Ca^{2+}) (б) морского (ss) и континентального (nss) происхождения в аэрозолях разных размерных фракций (1 – $< 0,39$; 2 – $0,39-0,69$; 3 – $0,69-1,3$; 4 – $1,3-2,1$; 5 – $2,1-4,2$; 6 – $4,2-10,2$; 7 – $> 10,2$ мкм)

Таблица 3

Содержание суммы ПАУ в приводном аэрозоле р. Енисей и шельфа Карского моря, $\text{нг}/\text{м}^3$ (август–октябрь 2009 г.)

Дата	Фенан- трен	Антра- цен	Флуоран- тен	Пирен	Бенз[а]- антрацен	Хризен	Бенз[б]- флуорантен + Бенз[к]- флуорантен	Бенз[е]- пирен	Бенз[а]- пирен	Сумма ПАУ
24–26.08	0,9	–	0,38	0,33	0,34	0,47	0,59	0,29	0,16	3,5
27–29.08	0,78	–	0,18	0,16	$< 0,05$	0,14	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	1,3
30.08–6.09	0,52	–	0,39	0,23	0,19	0,26	0,26	0,14	0,08	2,1
7.09	0,81	–	0,23	0,24	$< 0,05$	0,18	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	1,5
10–12.09	0,51	0,31	0,22	0,2	$< 0,05$	0,18	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	1,4
13–15.09	0,47	0,4	0,21	0,27	$< 0,05$	0,27	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	1,6
16–19.09	0,5	0,28	0,29	0,23	$< 0,05$	0,1	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	1,4
19–25.09	0,51	0,26	0,23	0,19	$< 0,05$	0,13	$< 0,05$	$< 0,05$	$< 0,05$	1,3
25–28.09	0,26	0,14	0,13	0,18	$< 0,05$	0,14	0,9	$< 0,05$	$< 0,05$	0,9
28.09–01.10	0,2	0,09	0,13	0,09	0,06	0,08	0,14	$< 0,05$	0,07	0,9
01–02.10	0,88	0,29	0,65	0,5	$< 0,05$	0,31	0,43	0,22	0,19	3,5

изменение химического состава аэрозолей. Среди ПАУ в приводном слое шельфа Карского моря не обнаружено присутствие компонентов, указывающих на загрязнение от автомобильного транспорта. До 55% суммы ПАУ ассоциировано с субмикронными частицами.

Авторы выражают благодарность снс, к.г.н. лаборатории гидрохимии и химии атмосферы Лимнологического института СО РАН И.В. Томберг за отбор проб атмосферных аэрозолей.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН (проект 20.7).

1. *Sirois A., Barrie L.A.* Arctic lower tropospheric aerosol trends and composition at Alert, Canada: 1980–1995 // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104, N 9. P. 11599–11618.
2. *Quinn P.K., Miller T.L., Bates T.S., Ogren J.A., Andrews E., Shaw G.E.* A 3-year record of simultaneously measured aerosol chemical and optical properties at Barrow, Alaska // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107, N 11. 10.1029/2001JD001248.
3. *Шевченко В.П., Лисицын А.П., Виноградова А.А., Серова В.В., Штайн Р.* Поток аэрозолей на поверхность Северного Ледовитого океана и их роль в осадконакоплении и в формировании природной среды Арктики // *Опыт системных океанологических исследований в Арктике* / Под ред. А.П. Лисицына, М.Е. Виноградова, Е.А. Романкевича. М.: Науч. мир, 2001. С. 385–393.
4. *Виноградова А.А., Егоров В.А.* О возможностях дальнего атмосферного переноса загрязнений в Российскую Арктику // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 1996. Т. 32, № 6. С. 796–802.
5. *Gordeev V.* Heavy metals in the Russian Arctic Rivers and some of their estuaries: concentrations and fluxes // *Proc. AMAP Workshop on Sources, Emissions and Discharges* / Ed. by J.M. Pacyna. NILU OR 3/2002. 2002. N 3. P. 79–100.
6. *Шевченко В.П.* Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике / Отв. ред. А.П. Лисицын. М.: Наука, 2006. 226 с.
7. *Полькин В.В., Панченко М.В., Голобокова Л.П.* Ионный состав приводного аэрозоля Белого моря в августе 2003–2006 гг. // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20, № 11. С. 998–1003.
8. *Terpugova S.A., Polkin V.V., Panchenko M.V., Golobokova L.P., Kozlov V.S., Shmargunov V.P., Shevchenko V.P., Lisitzin A.P.* Microphysical and chemical characteristics of near-water aerosol over White and Kara Seas // *J. Geophys. Res.: Abstracts.* 2009. V. 11. EGU2009-11824. EGU General Assembly 2009.
9. *Manual for sampling and chemical analysis.* EMEP Cooperative 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.
10. *Gorshkov A.G., Marinaite I.I., Zhamsueva G.S., Zayakhanov A.S.* Benzopyrene isomer ratio in organic reaction of aerosols over water surface of Lake Baikal // *J. Aerosol Sci.* 2004. V. 35, N 2. P. 1059–1060.
11. *Masclat P., Hoyau V., Jaffrezo J.L., Cachier H.* Polycyclic aromatic hydrocarbons deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34, N 19. P. 3195–3207.

L.P. Golobokova, I.I. Marinaite, U.G. Filippova, E.V. Chipanina, I.N. Dolya-Lopatina, T.V. Hodzher.
Investigation of aerosols in the near-water atmosphere of the Enisey River and Karskoye Sea shelf in August – October, 2009.

Findings of studying surface layer aerosol chemical composition, sampled in the atmosphere of the Enisey River and the Karskoye sea shelf en-route complex expedition in August–October 2009 are described here. It is shown that the continental areas, despite their concentration, the ion sets of the soluble aerosol fractions remain similar under different meteorological conditions. Weather change leads to changes in the aerosol chemical composition in higher (sea) latitudes. Impact of the continent raises ions ratio in the coarse aerosols particles, and the at of the ocean, in fine aerosols particles. PAH in the surface layer of the Karskoye sea shelf don't show the presence of components indicative of motor vehicle pollution. Up to 55% of PAH sum is associated with submicron particles.