

В.П. Бутуханов, Г.С. Жамсуева, А.С. Заяханов, Т.В. Ходжер, Ю.Л. Ломухин

Пространственно-временное распределение приземного аэрозоля в Байкальском регионе

*Отдел физических проблем при Президиуме БНЦ СО РАН, г. Улан-Удэ
Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

Поступила в редакцию 29.11.2000 г.

Представлены результаты химического анализа проб аэрозолей, отобранных в приземном слое атмосферы г. Улан-Удэ и в населенных пунктах юго-восточного побережья оз. Байкал в осенний период 1998 г. и в весенне-летний период 1999 г. По результатам химического анализа обсуждается распределение аэрозольных частиц в зависимости от места образования, сезона года, времени суток и метеорологических характеристик атмосферы. Показано, что в прибрежной зоне оз. Байкал в летний период при определенных метеоусловиях возможны процессы образования вторичных аэрозолей.

Введение

Содержание аэрозолей в атмосфере обусловлено интенсивностью поступления аэрозолей от источников разной мощности, местом образования, метеорологическими условиями атмосферы. В свою очередь, источники аэрозольных частиц определяют концентрацию, дисперсность и химический состав аэрозолей в атмосфере.

Особый интерес представляют аэрозольные частицы в приземном слое. В этом слое сосредоточена значительная часть аэрозольных частиц, находящихся в разных фазовых состояниях, которые требуют оперативных наблюдений в пространстве и во времени.

Наиболее сложным и важным процессом при образовании приземного аэрозоля является переход ряда газообразных веществ в диспергированную фазу. Эти процессы образуют вторичные аэрозоли. В атмосфере основными продуцентами вторичного аэрозоля являются окислы азота, серы, аммиак, водяной пар, а также окисленные углеводороды. В качестве сильных основных окислителей выступают озон, атомарный кислород и окислы азота [1].

К настоящему времени получены данные о дисперсном и химическом составе аэрозолей в приземном слое атмосферы в разных пунктах, расположенных в Сибирском регионе [2]. Эти данные подтверждают, что существуют заметные различия в концентрации и химическом составе аэрозолей, отобранных в разные сезоны года и в различных точках наблюдения.

В данной статье приводятся результаты анализа химического состава проб аэрозолей, отобранных в разные сезоны 1998 и 1999 гг. и в различных районах города Улан-Удэ и населенных пунктах юго-восточного побережья оз. Байкал.

Методы отбора и анализа проб

Отбор проб взвешенных частиц с аэродинамическим диаметром, меньшим или равным 10 мкм, осу-

ществлялся на фильтры «Whatman-41» с помощью высокообъемного пробоотборника РМ-10 фирмы General Metal Works Inc. с объемной скоростью потока $0,4 \div 1,7 \text{ м}^3/\text{мин}$ с точностью $\pm 0,03 \text{ м}^3/\text{мин}$ в диапазоне температур $0 \div 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ ионного состава проводился в Лимнологическом институте СО РАН:

– на анионы – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (хроматограф «Миллихром А-02»);

– на катионы – атомно-абсорбционным методом (прибор ААС-30).

Погрешность методов не превышает 7% [2].

Элементный состав определялся рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) в Институте ядерной физики СО РАН. Методика РФА-СИ для измерения многоэлементного состава атмосферных аэрозолей описана в [3].

Отбор проб воздуха проводился в жилых кварталах г. Улан-Удэ. Было выбрано 39 пунктов, подверженных воздействию техногенных выбросов, либо с минимальным влиянием антропогенной нагрузки. Всего было отобрано за осенний период 1998 г. 20 проб, за весенний период 1999 г. 40 проб.

В летний период 1999 г. (июль, август) проводились отборы проб взвешенных частиц в промышленных центрах юго-восточного побережья оз. Байкал (г. Бабушкин, г. Байкальск, пос. Каменск) и в населенных пунктах (пос. Боярск, ст. Култушная), расположенных вдали от источников промышленных выбросов. Одновременно проводились синхронные измерения приземных концентраций газовых примесей (диоксид серы, диоксид азота, оксид азота, оксид углерода и озон). Измерения концентраций SO_2 проводились хемилюминесцентным газоанализатором фирмы Monitor Labs mod. 8850, NO_x – хемилюминесцентным газоанализатором Р-310 НПО «ОПТЭК», CO – электрохимическим газоанализатором «Палла-

дий-3», O₃ – хемилюминесцентным газоанализатором Meloy Labs модели OA-350-2R.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты измерений мелкодисперсного аэрозоля в г. Улан-Удэ. Из таблицы следует, что высокое содержание мелкодисперсных

Таблица 1

Ионный состав атмосферного аэрозоля в районах г. Улан-Удэ

Жилой район	Сумма, мкг/м ³	
	катионов	анионов
<i>Советский район</i>		
Левый берег	1,98	11,6
мкр. Стеклозавод	7,7	18,7
Батарейка	5,05	8,01
<i>Октябрьский район</i>		
мкр. Мелькомбината	4,6	11,17
мкр. Мясокомбината	4,9	13,18
47-й квартал	2,3-7,2	5,3-17,1
мкр. Новая Комушка	8,35	31,72
мкр. Горький, Телецентр	4,42	7,26
БНЦ	1,98	5,72
18-, 19-й кварталы	5,95	16,08
мкр. Энергетик	5,81	7,19
<i>Железнодорожный район</i>		
мкр. Восточный	4,04	25,7
мкр. Загорск	5,69	17,2
мкр. Аршан	4,71	11,09
мкр. Шишковка	5,76	8,9
Центр Железнодорожного района	3,57	9,7
мкр. Кирзавод	8,93	11,99

взвешенных частиц отмечается в воздухе жилых кварталов мкр. Новая Комушка и мкр. Восточный. В мик-

рорайоне Авиазавода (пос. Загорск) концентрация аэрозолей по сумме катионов и анионов в 3 раза выше, чем в наиболее чистом жилом массиве Октябрьского района (см. табл. 1).

Многоэлементный химический состав аэрозолей в различных жилых массивах города в осенний период (ноябрь 1998 г.) представлен в табл. 2.

В районах г. Улан-Удэ распределение аэрозоля неравномерно. По содержанию металлов (Cu, Ca, Fe, Ti) самым чистым районом является жилой массив 46-го квартала, самым грязным – мкр. Восточный, который относится к Железнодорожному району, где сосредоточены основные промышленные предприятия г. Улан-Удэ.

Значения массовых концентраций Fe, Mn, Mg, Ti, Sr имеют специфический и локальный характер, зависящий от близости источника выброса. При сравнении данных элементов в мкр. Восточный и в других районах города их концентрации сильно отличаются. Такое распределение предполагает присутствие в воздухе в этом районе крупных частиц, источниками которых являются предприятия авиационного производственного объединения. Известно, что время жизни таких частиц в атмосфере весьма непродолжительное, порядка нескольких минут [4].

Анализ и распределение химического состава взвешенных частиц в районах г. Улан-Удэ показали, что содержание ионов NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻ также неравномерно. Повышенные концентрации ионов NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺ отмечены в мкр. Восточный и мкр. Загорск. Концентрации ионов SO₄²⁻ и NH₄⁺ в этих пунктах практически равны. Это соотношение объясняется существованием данных ионов в атмосфере только в виде сульфата аммония (NH₄)₂SO₄ [2]. Источником их являются выбросы промышленных печей авиационного завода. Так, например, плавильные печи наряду с пылью, окислами железа выбрасывают в атмосферу

Таблица 2

Химический состав атмосферных аэрозолей в г. Улан-Удэ (ноябрь 1998 г., мкг/м³)

Химический элемент	Место отбора проб					
	ул. Герцена, мкр. Загорск	ул. Чкалова, мкр. Восточный	ул. Московская	ул. Мокрова	ул. Мерещева	ул. Солнечная
1	2	3	4	5	6	7
K	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca	2,32	8,54	1,23	0,53	2,37	0,76
Sc	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ti	0,434	0,931	0,13	0,154	0,512	0,177
V	0,06	0,0	0,0	0,128	0,0	0,0
Cr	0,0	0,126	0,0	0,0	0,025	0,0
Mn	0,0	0,118	0,022	0,0	0,083	0,016
Fe	0,937	4,308	0,803	0,405	1,557	0,326
Ni	0,005	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu	0,021	0,074	0,043	0,016	0,027	0,048
Zn	0,057	0,156	0,076	0,593	0,077	0,041
As	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Br	0,02	0,053	0,042	0,016	0,014	0,009
Rb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sr	0,047	0,117	0,005	0,003	0,078	0,003
Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

1	2	3	4	5	6	7
Zr	0,003	0,003	0,002	0,002	0,058	0,0
Nb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	0,002	0,004	0,0	0,0	0,0	0,0
Pb	0,036	0,068	0,056	0,018	0,028	0,014
<i>Ионно-элементный состав</i>						
			<i>Катионы</i>			
Na ⁺	1,90	1,69	0,73	0,90	1,04	1,23
K ⁺	1,52	0,82	0,63	0,34	0,94	0,75
Ca ²⁺	0,84	1,61	0,15	0,18	1,06	0,11
Mg ²⁺	0,28	0,35	0,08	0,08	0,20	0,09
NH ₄ ⁺	5,45	7,45	2,05	1,27	0,94	0,86
<i>Сумма катионов</i>	5,69	4,04	3,57	2,30	1,98	1,98
			<i>Анионы</i>			
HCO ₃ ⁻	3,57	7,06	0,82	2,05	0,20	2,30
Cl ⁻	1,34	1,58	2,00	0,36	6,33	0,63
NO ₃ ⁻	3,56	8,46	0,93	0,79	2,03	0,00
SO ₄ ²⁻	5,70	7,10	5,07	2,14	3,10	2,45
PO ₄ ³⁻	3,01	1,53	0,86	0,00	0,00	0,34
<i>Сумма анионов</i>	17,17	25,73	9,69	5,34	11,65	5,72

в большом количестве SO₂ и аммиак NH₃ [5]. В дальнейшем процесс окисления SO₂ в водных каплях в присутствии аммиака приводит к образованию сульфата аммония [6]. При отборе проб в осенний период часто наблюдался туман адвективного происхождения. Повышенная влажность воздуха способствовала образованию высокой концентрации ионов SO₄²⁻, NH₄⁺.

Высокий уровень концентрации ионов NO₃⁻ в данных пунктах объясняется суперпозицией выбросов от ТЭЦ-1, промышленных предприятий, котельных мкр. Загорск и мкр. Восточный при юго-западном переносе воздушных масс, в которых, вероятно, в дальнейшем происходят жидкофазное окисление окислов азота и образование нитратов. В то время как в других районах города концентрации NO₃⁻ были почти на порядок меньше.

В табл. 3 приведены средние характеристики ионного состава аэрозолей и их изменчивости в г. Улан-Удэ за холодный период года. В ней для сравнения показаны характеристики ионного состава аэрозолей, полученных на научных станциях – Иркутск, Монды [8]. При рассмотрении их состава установлено, что распределение концентрации ионов SO₄²⁻ и NH₄⁺ в г. Улан-Удэ и на метеостанции «Иркутск» в холодный период практически одинаково. Некоторое превышение ионов сульфата над ионами аммония – в г. Улан-Удэ в 2,3 раза, на ст. «Иркутск» в 3,2 раза – указывает на то, что кроме сульфата аммония вблизи источника выбросов присутствует H₂SO₄ [7, 8].

Относительно высокая концентрация ионов NO₃⁻ предполагает наличие в атмосфере окислов азота, источником которых являются дымовые выбросы отопи-

тельных труб и автотранспорт. На станции Монды, которая относится к категории фоновых станций, концентрации ионов NO₃⁻ незначительны.

В табл. 4 приведены результаты анализа проб аэрозолей в населенных пунктах южного побережья оз. Байкал. Распределение растворимой фракции аэрозолей крайне неоднородно и неравномерно. Общая суммарная концентрация ионов в г. Байкальск значительно выше, чем в других населенных пунктах: по сумме катионов превышает в среднем в 60 раз сумму катионов в г. Улан-Удэ, а по сумме анионов в 17 раз. Высокие концентрации ионов в г. Байкальск связаны с влиянием мощного источника выбросов – Байкальского ЦБК. Концентрации ионов в аэрозолях других населенных пунктах южного побережья оз. Байкал значительно ниже, чем в г. Улан-Удэ и Байкальске.

Особый интерес представляет содержание ионов NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺ в аэрозолях в пос. Боярск, который расположен в относительно чистом районе южного побережья Байкала. Повышенные значения концентрации ионов натрия и сульфатов в пос. Боярск, по-видимому, связаны с процессами дальнего переноса загрязнения, источником которых является БЦБК, где в производстве целлюлозы применяются такие вещества, как NaOH и H₂SO₄.

Сравнение концентраций ионов NO₃⁻ в пос. Боярск, г. Байкальск и г. Бабушкин показало, что их значения близки и равны соответственно 0,73; 0,85 и 0,74 мкг/м³. Поскольку влияние антропогенных источников маловероятно из-за значительной удаленности от промышленных центров, особенности протекания химических и фотохимических реакций в слабо загрязненной атмосфере прибрежной зоны оз. Байкал,

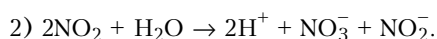
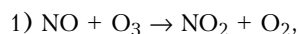
Таблица 3

Средние характеристики ионного состава аэрозолей в различных районах Байкальского региона											
Характеристика	Ионный состав аэрозолей, мкг/м ³										
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
г. Улан-Удэ (ноябрь 1998 г.)											
Средние	1,25	0,83	0,66	0,18	3,0	0,15	2,67	2,04	2,63	4,26	0,96
Max	1,9	1,52	1,61	0,35	7,45	0,21	7,06	6,33	8,46	7,1	3,01
Min	0,73	0,34	0,11	0,08	0,86	0,09	0,2	0,36	0	2,14	0
г. Улан-Удэ (март 1999 г.)											
Средние	1,73	0,57	1,4	0,22	2,11	0,18	2,42	2,32	2,71	6,41	–
Max	2,58	1,09	2,13	0,52	2,97	0,27	3,49	3,72	8,04	17,24	–
Min	1,26	0,25	0,77	0,12	1,01	0,03	1,4	1,5	0,73	2,38	–
«Иркутск» (зима)											
Средние	0,12	0,18	0,44	0,13	2,17	–	0,0	0,2	1,29	3,98	–
Max	0,31	0,36	1,24	0,42	7,0	–	0,0	0,58	5,33	22,46	–
Min	0,0	0,07	0,05	0,04	0,41	–	0,0	0,0	0,23	0,31	–
«Монды» (зима)											
Средние	0,0	0,02	0,02	0,02	0,09	–	0,05	0,0	0,02	0,28	–
Max	0,06	0,03	0,38	0,09	0,18	–	0,29	0,02	0,07	0,71	–
Min	0,0	0,01	0,0	0,0	0,01	–	0,0	0,0	0,0	0,0	–

Таблица 4

Ионный состав аэрозолей, мкг/м ³ , в населенных пунктах юго-восточного побережья оз. Байкал						
Место отбора проб	г. Бабушкин	пос. Боярск	ст. Култушная	пос. Каменск	г. Байкальск	г. Улан-Удэ
<i>Катионы</i>						
Na ⁺	0,55	8,0	0,74	0,47	202,46	1,56
K ⁺	0,36	0,0	0,96	0,02	8,98	0,6
Ca ²⁺	0,25	0,0	0,0	2,77	22,53	1,3
Mg ²⁺	0,11	0,03	0,08	0,58	2,5	0,22
H ⁺	0,02	0,116	0,038	0,107	0,0004	0,2
<i>Сумма катионов</i>	1,29	8,15	1,82	3,95	236,47	3,88
<i>Анионы</i>						
HCO ₃ ⁻	1,45	0,87	0,62	3,62	152,74	2,25
Cl ⁻	0,77	0,0	0,0	0,0	11,34	2,4
NO ₃ ⁻	0,74	0,73	0,62	1,23	0,85	1,94
SO ₄ ²⁻	2,49	2,66	1,34	2,52	27,97	4,75
<i>Сумма анионов</i>	5,45	4,26	2,58	7,37	192,9	11,34

очевидно, в значительной степени определяются радиационным режимом и влажностью воздуха. Наличие коротковолновой радиации приводит к образованию оксидантов, при появлении которых происходят основные процессы образования вторичных аэрозолей [10]. Существенную роль в процессах образования вторичных аэрозолей играют соединения азота. Данную трансформацию аэрозолей из газовой фазы окислов азота можно представить последовательностью реакций:

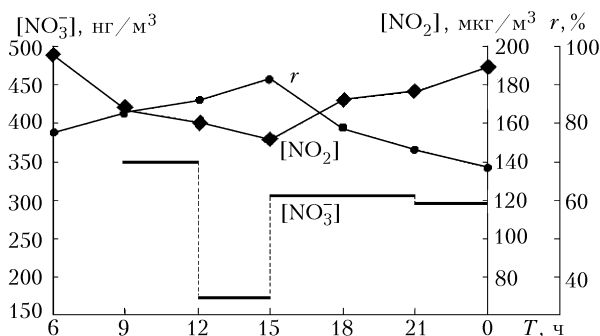


Первая реакция протекает довольно быстро с участием сильного окислителя озона, в результате которого образуется легко конденсирующийся газ NO₂. В дальнейшем при гетерогенных процессах происходят жидкофазное окисление NO₂ и образование нитратов. Вполне возможно и каталитическое жидкофазное окис-

ление с участием ионов кальция, магния, которые ускоряют процесс образования ионов NO₃⁻. Известно, что для процессов трансформации аэрозолей гетерогенные процессы играют первостепенную роль. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные о наличии корреляции между количеством твердых аэрозольных частиц в атмосфере и скоростью превращения окислов азота в нитраты [7].

На рисунке представлены кривые суточных вариаций [NO₂], [NO₃⁻] и значения относительной влажности, осредненные за каждые 3 ч периода наблюдений. Повышенные уровни [NO₃⁻] соответствуют высоким значениям относительной влажности, что можно интерпретировать как рост [NO₃⁻] вследствие адсорбции водяного пара диоксидом азота и его дальнейшего растворения, например, при участии ионов кальция или других металлов. Для нитратов (NO₃⁻) существует некоторая корреляция с NO₂ в утренние часы (8 – 10 ч). Четкой выраженной корреляции нитратов с содержанием озона не наблюдается.

Следовательно, образование нитратов, возможно, обусловлено двумя источниками: из NO_2 утром при высокой относительной влажности воздуха и на частицах за счет гетерогенной реакции в вечернее время.



Суточные вариации приземных концентраций NO_2 , NO_3^- и значения относительной влажности r , %; пос. Боярск, август 1999 г.

В заключение следует отметить, что химический состав аэрозолей в районах г. Улан-Удэ и в населенных пунктах юго-восточного побережья оз. Байкал крайне неравномерен. Концентрации основных ионов в непосредственной близости от промышленных предприятий существенно превышают фоновые уровни.

В слабо загрязненной атмосфере прибрежной зоны оз. Байкал при высоких значениях интенсивности солнечной радиации и относительной влажности возможны фотохимические процессы образования вторичных аэрозолей.

Для детального исследования пространственно-временной динамики химического состава аэрозолей юго-восточного побережья оз. Байкал необходимо про-

ведение непрерывных измерений концентраций как газовых, так и аэрозольных составляющих атмосферы. Полученные данные позволят в дальнейшем установить взаимосвязь аэрозоля и газовых примесей и оценить их вклады в формирование состава атмосферы в регионе.

1. Кабанов М.В. Региональный мониторинг атмосферы. Ч. 1. Научно-методические основы / Под ред. академика В.Е. Зуева. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 211 с.
2. Ходжер Т.В., Потемкин В.Л., Голобокова Л.П., Оболкин В.А., Нецветаева О.Г. Станция «Монды» как фоновая станция для изучения переноса загрязняющих веществ в нижней атмосфере Прибайкалья // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 6. С. 636–639.
3. Куценогий К.П., Ковальская Г.А., Смирнова А.Н., Буфетов А.С., Барышев В.Б. Рентгенофлуоресцентный метод с использованием синхронного излучения для многоэлементного анализа состава аэрозолей // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 7. С. 820–827.
4. Дамбиев Ц.Ц., Легостаев С.М., Дамбиев Ч.Ц. Защита окружающей среды в энергетике Байкальского региона. Улан-Удэ: Бурят. книжн. изд-во, 1997. 125 с.
5. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 423 с.
6. Junge C.E., Ryan T.G. Study of Sulfur dioxide oxidation in solution and its role in atmospheric chemistry // Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 1958. V. 84. № 359. P. 46–55.
7. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 368 с.
8. Ходжер Т.В., Потемкин В.Л., Оболкин В.А. Химический состав аэрозоля и малые газовые примеси в атмосфере над Байкалом // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1059–1065.
9. Довгалик Ю.А., Ивлев Л.С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1998. 321 с.

V.P. Butukhanov, G.S. Zhamsueva, A.S. Zayakhanov, T.V. Khodzher, Yu.L. Lomukhin. Spatial-temporary distribution of ground level aerosol in Baikal region.

In the article, the results of the chemical composition of the aerosols collected in the ground level of the atmosphere over Ulan-Ude city and in populated localities of south-eastern coast of Lake Baikal in autumn 1998 and in spring – summer period of 1999 are presented. From results of chemical analysis of aerosol particles distributions, depending on a formation place, season, time of day, and meteorological characteristics of the atmosphere are discussed. It was shown that in the coastal zone of Lake Baikal a formation of secondary aerosols in summer period is possible.