

Х.ван Малдерен, Р.ван Грикен, Т.В.Ходжер, Н.С. Буфетов, К.П. Куценогий.

АНАЛИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Представлены предварительные результаты анализа количественного и качественного состава атмосферного аэрозоля в ряде регионов Сибири, в частности, в Новосибирской области и над акваторией озера Байкал.

Введение

Сибирь представляет большой научный интерес с точки зрения химии окружающей среды, воздушного загрязнения и атмосферных аэрозолей. Прежде всего, в Сибири имеются малонаселенные и удаленные от промышленных центров районы, где атмосферные аэрозоли по определению относятся к типу глобального фоновых аэрозолей. В последние годы к исследованию такого типа аэрозолей привлекается все большее внимание в связи с проблемой изменения глобального климата. Повышение интереса к фоновым атмосферным аэрозолям связано с тем, что, по мнению ряда специалистов, они могут компенсировать так называемый парниковый эффект, который приводит к потеплению климата из-за роста концентрации ряда газообразных компонентов атмосферы, таких как CO_2 или CH_4 .

По оценкам ученых, воздействие атмосферных аэрозолей на климат проявляется двояко. Во-первых, это прямое влияние аэрозольных частиц на рассеяние и поглощение солнечного излучения и, во-вторых, – это участие в процессах облакообразования, поскольку аэрозоли являются активными ядрами конденсации. Весьма заметна роль атмосферных аэрозолей должна проявиться в полярных районах. В то же время проведенные в последние годы исследования характеристик атмосферных аэрозолей в Арктическом регионе Норвегии и Аляски показали, что их дальний перенос с территории Западной и Центральной Сибири может быть существенным источником загрязнения Арктики. Эти загрязнения во многом определяют состав ее воздушного бассейна (так называемая арктическая дымка). В настоящее время отсутствуют систематические сведения по характеристикам атмосферных аэрозолей Сибири и оценки их влияния на климат.

Как известно, в Сибири находятся мощные индустриальные центры с чрезвычайно высоким загрязнением атмосферы тяжелыми металлами, что создает опасность для здоровья жителей этих регионов. В большинстве случаев – это гигантские локальные источники антропогенной природы, что существенно упрощает задачу исследования их воздействия на окружающую среду и здоровье людей с точки зрения химии атмосферы и проблем химии окружающей среды. Тем не менее до сих пор полностью отсутствуют количественные данные о потоках тяжелых металлов.

Важную роль в загрязнении тяжелыми металлами озера Байкал играют, по-видимому, атмосферные выпадения. В северной части оз. Байкал окружающая среда сохранила свое естественное состояние. Южная же часть озера подвержена значительному антропогенному воздействию. Анализ аэрозолей над различными районами озера позволяет количественно описать атмосферный поток осадка тяжелых металлов и сравнить его с величиной загрязнения от промышленных выбросов и речного стока.

При микроскопическом анализе индивидуальных аэрозольных частиц по методикам, которые развиваются в Центре по микро- и следовому анализу Антверпенского университета в течение многих лет и позволяют получить более детальные сведения по распределенным источникам аэрозолей, чем это возможно с помощью обычных методов анализа, подавляющее количество аэрозолей относится либо к почвенно-эрозионному, либо к морскому типу. Другие источники аэрозольных частиц естественного или антропогенного происхождения, как прави-

ло, не играют существенной роли. Что касается Центральной и Южной части Сибири, то нужно отметить, что эти районы на несколько тысяч километров удалены от мощных источников почвенно-эрозионной пыли и солевых частиц, образующихся над водной поверхностью, кроме того – зимой поверхность земли покрыта снегом, а озера и моря замерзают и причем на территориях, очень удаленных от центра Сибири. При таких ситуациях измеряемые характеристики аэрозолей связаны с наиболее интересной частью атмосферных аэрозолей, а именно с такими частицами, которые могут переноситься на большие расстояния и определять фоновое загрязнение атмосферы.

Поэтому долговременной целью таких исследований является выяснение процессов образования и переноса аэрозолей в Сибирском регионе (на локальном, региональном и глобальном уровнях) как от естественных источников, так и от источников, связанных с человеческой деятельностью, с тем чтобы оценить воздействие осадков тяжелых металлов из атмосферы в загрязненных районах и над оз. Байкал. Кроме того, очень важно определить степень воздействия аэрозолей Сибири на Арктический район и глобальный климат.

2. Экспериментальная часть

2.1. Техника и места отбора проб аэрозолей

На озере Байкал пробы отбирались во время двух экспедиций: в июне 1992 и в сентябре 1993 г.

Для анализа индивидуальных частиц над всей акваторией озера Байкал как в северной невозмущенной части озера, так и в более загрязненной его южной части были собраны более 60 образцов аэрозольных проб. Отбор проводился на исследовательских кораблях <Балхаш> и <Титов>.

В период с 5 февраля по 4 марта 1992 г. аэрозольные пробы отбирались три раза в день в Карасуке (относительно удаленной от промышленных центров точке, типичной для Западной Сибири территории, расположенной примерно в 400 км на запад от Новосибирска). Затем с 20 августа по 3 сентября того же года в том же месте были еще раз отобраны образцы для того, чтобы сравнить сезонные изменения в составе атмосферных аэрозолей. Одновременно отбирались пробы в другом месте Новосибирской области – в окрестностях Новосибирска на геофизической станции в Ключах. Эта точка удалена от Новосибирска на 40 км. В дополнение к этому в зимний период 1993/94 г. на стационаре в Ключах была отобрана четвертая серия для сравнения сезонной динамики. Во время каждой кампании все аэрозольные частицы отбирались на поликарбонатные мембранные фильтры типа нуклепор (Nuclepore) диаметром 47 мм и диаметром пор 0,4 мкм. Фильтры помещались в фильтродержатели (из оргстекла) с шапкообразной крышкой, защищающей фильтр от дождя. Фильтродержатель шлангом подсоединялся к вакуумной помпе, с помощью которой аэрозоли прокачивались через фильтр со скоростью от 20 до 50 л/мин. Время отбора задавалось по таймеру, а отфильтрованный объем контролировался по измерителю расхода газового потока.

Из района Ключей, Карасука и оз. Байкал взято около 200 проб аэрозолей. Состав, размер и форму типичных частиц определяли в Антверпенском университете. Для каждого из образцов анализировалось около 400 индивидуальных частиц.

2.2. Рентгеновский микроанализ с использованием электронного микронзонда (РМЭМЗ)

РМЭМЗ – быстрый и надежный аналитический метод, позволяющий определить химический состав и морфологические особенности частиц микронного размера. В используемой нами установке РМЭМЗ был полностью автоматизирован, что позволяло проанализировать несколько сот индивидуальных частиц в течение 2-х часов.

Анализ примерно 80 000 частиц, доставленных из Сибири (около 400 штук на образец), проводился на приборе типа 733 Superprobe (JEOL, Токио, Япония), оснащенном энергодисперсионным Si(Li) детектором площадью 10 мм², детекторами вторичных электронов и электронов просвечивания для наблюдения образца, а также детектором электронов обратного рассеяния для автоматического определения расположения частиц. Это оборудование подключалось к системе TN-2000 (Tracor Northern, Mountain View, CA, USA), которая проводила

автоматическую обработку аэрозольных проб. Типичные рабочие параметры РМЭМЗ: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток пучка 1 нА, увеличение 1200X. Для каждой из частиц рентгеновский спектр набирался в течение 20 с. Предел обнаружения элементов с помощью РМЭМЗ равен примерно 1000 ppm (0,12%). Для автоматического анализа индивидуальных частиц использовалась самостоятельно разработанная версия программы <обнаружение и идентификация частицы> (PRC, Tractor Northern). В этой программе локализация частицы получалась из последовательного горизонтального сканирования электронным пучком. Где бы ни фиксировался сигнал интенсивности обратного рассеяния, превышающий заранее заданный уровень, контурные пиксели частицы сохранялись в памяти системы. По всем запомненным контурным пикселям вычислялись периметр и диаметр частицы. Затем рентгеновский спектр накапливался и вся эта информация хранилась на диске.

2.3. Сжатие информации о характеристиках аэрозолей

В результате экспериментов накапливается огромный объем данных, поэтому назрела необходимость сжатия полученной информации. Многовариационные методики, такие как анализ главных факторов и иерархический и неиерархический кластерные методы, могут обеспечить более ясную точку зрения на собранную информацию. Таким образом, комбинация автоматизированной РМЭМЗ с многовариационными методиками является эффективным и полезным инструментом для анализа аэрозолей. В данной статье в качестве примера мы приводим результаты анализа ряда данных многовариационными методами. Объективное распознавание типа частиц в образце, а затем описание их поведения и относительной частоты за период всего времени наблюдения в течение нескольких недель не всегда корректно. Каждый образец отбирался при различных внешних условиях не только временных, но также при разных скорости и направлении ветра, относительной влажности и т.д. Следовательно, глобальная интерпретация данных за весь период отбора – очень сложная задача и может быть проведена при сопоставлении результатов, полученных различными многовариантными методами.

3. Первые результаты

3.1. Кампания на оз. Байкал в 1992 году

Полученные в этой экспедиции 37 проб были разделены на три группы в соответствии с местом отбора аэрозолей: верхняя, средняя и нижняя части (зоны или районы) оз. Байкал, с севера на юг. Образцы, отобранные в сентябре 1993 г., не будут рассматриваться в данной статье. Был проведен иерархический кластерный анализ всех индивидуальных проб, чтобы получить средний состав каждой из них. Затем эти данные были также усреднены по трем базовым районам, чтобы получить среднее значение, характеризующее каждый из выделенных районов оз. Байкал, и потом подвергнуты вторичному кластерному анализу для получения среднего состава аэрозолей данного района. Этот средний состав использовался как центр при проведении трех неиерархических кластерных анализов по районам. После полного кластерного анализа была проведена ZAF-коррекция для обращения интенсивности рентгеновских пиков в относительную массовую концентрацию элементов. Результаты такой обработки показаны в табл. 1–3.

Во всех трех таблицах алюмосиликаты представляют одну из наиболее крупных составляющих аэрозольных частиц (45, 61 и 33% соответственно по районам). Как видно из таблиц, наиболее часто этот тип частиц встречается в середине оз. Байкал. Значительная часть атмосферных аэрозолей в северной части Байкала (25% в верхнем районе) представлена частицами органической природы. Этот тип частиц наблюдается и в двух других районах, но реже. Отчасти они маскируются в других группах (кластерах) частиц. Так, процент органического материала в группе N3 для среднего района и группы N6 для южной части достаточно велик (12 и 33% соответственно). В то же время отчетливо уменьшается количество органических частиц при движении с севера на юг (содержание этих частиц 25, 11 и 6% соответственно для верхней, средней и нижней зон). Вклад частиц гипса высок и постоянен для верхней и средней части оз. Байкал (13 и 14% соответственно), но он значительно меньше в южной части (всего 4,7%). Это резко контрастирует с группой частиц, обогащенных серой (более 80% от

общей интенсивности рентгеновского излучения для них обусловлено наличием серы S). S-обогащенная группа частиц наиболее представительна в нижней части озера (6,4%) по сравнению со средней и верхней (3,9 и 3,7% соответственно). Такой профиль концентрации S-содержащих частиц, вероятно, связан с большой эмиссией серосодержащих выбросов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, расположенного на юге озера. Аналогичная картина наблюдается и для Al-содержащих частиц (более 60% излучения приходится на рентгеновский пик от Al).

Содержание таких частиц в нижней части резко повышено (7%) по сравнению с таковым для верхней и средней части (0,4 и 0,6% соответственно). Железосодержащая группа аэрозольных частиц (более чем 80% интенсивности от Fe) равномерно распределена по всей территории Байкала (примерно 5% от общего содержания). Четко выделяющаяся группа кварцевых частиц (96% интенсивности рентгеновского излучения приходится на Si) обнаружена только в нижней части озера. Но здесь эта группа одна из наиболее представительных (25% от общего содержания). На юге озера отсутствует группа K-содержащих частиц (65% интенсивности от K). В верхней зоне, как и в середине, K-обогащенные группы (1,9 и 1,2%) иногда имеют высокие уровни (вплоть до 50% характеристического рентгеновского излучения) по сравнению с P-содержащими частицами (3 и 1,2% соответственно).

К удивлению, во всех трех зонах обнаруживаются частицы антропогенной природы. Пока еще эти частицы составляют очень малую долю от общего содержания. Ни в одном из случаев суммарное содержание таких частиц не превосходило 2% от общей массы. Так, в нижней зоне озера существуют Ti- и Pb-обогащенные группы (0,4 и 0,2% соответственно). Как в верхней, так и в средней части появляются Zn-обогащенные аэрозоли (1,2 и 1,1% соответственно). В средней части обнаружены также Ti-содержащие частицы (1,0% от общего содержания), которые наблюдаются и на юге озера.

Кроме того, следует подчеркнуть, что в полученных данных отчетливо видна разница в составе аэрозольных частиц в каждой из выделенных нами зон, хотя по составу аэрозолей верхняя и средняя зоны очень похожи. В большинстве случаев значительной группы различаются по составу на несколько процентов, что легко можно объяснить суточными колебаниями состава аэрозолей, значительной разницей в растительном покрове (лесистая или гористая местность), а также близостью побережья при отборе проб. Эти условия не оказывают существенного влияния на природу или источник аэрозольных частиц в верхней и средней зонах, чего нельзя сказать при анализе состава аэрозолей в нижней части оз. Байкал. Хотя преобладающие группы одни и те же для всех трех районов (алюмосиликаты) и содержание Fe-обогащенных частиц также одинаково во всех зонах, остальные группы частиц, которые обнаруживаются в верхней и средней зонах, либо совсем отсутствуют на юге озера, либо их количество существенно отличается от того, что наблюдается в нижней его части. Кварц-, S- и Al-обогащенные частицы, а также Ca-обогащенные алюмосиликаты содержались в аэрозольных частицах южной части Байкала в заметно повышенных концентрациях по сравнению с другими частями. В то же время K-обогащенные и гипсовые частицы в этой части территории встречались намного реже. Аэрозольные частицы, содержащие тяжелые металлы (вероятнее всего антропогенного происхождения), наблюдались в любых точках отбора проб, но, как правило, их концентрация не превышала 3% от общего количества аэрозолей.

3.2. Кампания в Карасуке и Ключах в 1992 г.

Прежде всего были проанализированы 118 проб, отобранных в Карасуке в феврале (63 образца) и в августе (27) 1992 г., а также 28 проб, взятых в Ключах в августе 1992 г. Четвертая серия проб была отобрана в зимний период 1993/94 гг. в Ключах для получения полной картины сезонного изменения в составе атмосферных аэрозолей в точках наблюдения.

Чтобы получить глубокое представление о распространенности различных типов частиц в каждом из образцов, отобранных за весь период наблюдения, все серии экспериментальных данных были проанализированы неиерархическим кластерным методом. Эти результаты представлены для всех образцов в процентной доле частиц каждой группы от общего их содержания. Среднее процентное содержание для трех серий образцов дано в табл. 4.

Таблица 1

Результаты иерархического кластерного анализа данных, полученных РМЭМЗ методом, для верхней зоны оз.Байкал

N гр.	Доля данной группы, %	Диаметр частиц, мкм	Химические элементы															
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	Pb	Org
1	45,0	1,8	0,4	1,2	17	58	0	2,0	0,2	3,8	3,0	0,4	0	0	14	0	0	0
2	25,2	1,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
3	13,0	1,6	0	2,7	2,4	4,8	0,9	19	3,0	0,6	58	0,3	0	0,3	6,9	0,6	0	0,3
4	4,4	1,6	0	0,7	2,1	6,1	0	0,9	0,1	0,1	0,9	0,3	0,1	0,4	87	0,7	0	0,1
5	3,9	1,5	1,4	0	0	5,7	0	86	0	0	1,4	0	0	0	1,4	0	0	4,3
6	3,0	2,6	0	0	0	0	55	8,2	9,6	26	0	0	0	0	0	0	0	1,4
7	1,9	2,0	0	0	0	0	0,9	9,1	4,5	82	1,8	0	0	0	0	0	0	1,8
8	1,9	1,6	5,2	0	0	0	0	1,9	84	5,8	0	0	0	0	1,3	0	0,6	0,6
9	1,2	1,3	0	0	1,2	4,3	0	2,2	1,0	0,4	2,7	18	18	0	4,5	35	12	0
10	0,4	1,0	10	0	70	2,0	0	1,3	0	1,3	1,3	0	1,0	0	3,3	0	9,3	0,3

Пр и м е ч а н и е . Все концентрации элементов в пробе выражены в весовых процентах и нормированы на общее содержание элементов, принятое за 100%.

Таблица 2

Результаты иерархического кластерного анализа данных, полученных РМЭМЗ методом, для средней зоны оз.Байкал

N гр.	Доля данной группы, %	Диаметр частиц, мкм	Химические элементы															
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	Pb	Org
1	61,1	1,9	0,4	1,3	19	56	0	1,1	0,1	4,4	3,4	0,3	0	0	14	0	0	0,4
2	14,3	1,6	0	2,8	2,4	7,9	1,0	11	1,2	0,6	67	0	0	0,6	5,9	0	0	0,2
3	10,6	1,1	0	12	12	18	0	12	0	0	18	0	0	0	18	0	0	12
4	5,3	1,5	0	0,4	2,6	6,8	0	1,3	0,5	0,5	1,3	0	0,2	0,6	84	1,3	0,2	0,1
5	3,7	1,1	9,8	0	0	2,4	0	79	0,8	1,6	4,1	0	0	0	0,8	1,6	0	0
6	1,2	1,5	0,8	2,0	0,8	0	4,8	19	3,9	66	2,0	0	0	0	0	0,4	0	1,2
7	1,2	1,9	0	0	0	0	56	10	13	18	2,2	0	0	0	0	0	0	1,2
8	1,1	1,3	0	0	0	0	0	2,1	22	5,3	0	0	0	0	0	46	24	1,0
9	1,0	1,5	0	0	3,1	11	0,1	0,9	0	0,5	3,5	68	0	0,3	12	0,2	0	0,2
10	0,6	1,4	26	0	61	1,8	0	1,7	0,3	1,5	0,5	0,3	0,5	0	4,6	1,5	0	0,6

Таблица 3

Результаты неиерархического кластерного анализа данных, полученных РМЭМЗ методом, для нижней зоны оз.Байкал

N гр.	Доля дан- ной группы, %	Диаметр час- тиц, мкм	Химические элементы																
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	Pb	Org	
1	33,4	1,3	0	0	35	47	0	1,0	0	1,9	2,8	0,1	0	0	11	0	0	0,3	
2	24,5	1,1	0	0	0,5	96	0	0,9	0	0	0,2	0	0	0	1,4	0	0	0,7	
3	11,6	1,4	0,2	1,2	20	35	0	6,0	1,1	0,8	13	1,4	0,3	0,3	20	0,3	0	0,2	
4	7,1	0,8	21	0	70	0,6	0	5,3	0,3	1,3	0	0	0	0	1,6	0	0	0	
5	6,4	1,0	23	0	1,5	0	0	71	0	2,3	0	0	0	0	0,8	0	0	1,6	
6	6,0	1,2	0	0	0	0	11	0	33	22	0	0	0	0	0	0	0	33	
7	5,7	1,2	0,4	0,1	2,0	6,6	0	2,0	0,4	0	0,5	0,2	0	2,9	87	0,9	0	0	
8	4,7	1,4	0,4	1,1	4,8	6,3	0,4	27	1,3	0,2	45	2,0	0,2	0,4	11	0	0	0	
9	0,4	1,2	0	0	4,2	6,4	0	1,3	3,6	0	2,1	71	0	0	12	0	0	0	
10	0,2	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	

Таблица 4

Относительная доля частиц разных типов в образцах аэрозолей, отобранных в Ключах и Карасуке в разные периоды

Карасук, зима		Карасук, лето		Ключи, лето	
Тип частиц	Доля, %	Тип частиц	Доля, %	Тип частиц	Доля, %
Si, Al, Fe	57,4	Si, Al, Fe	64,0	Si, Al, Fe	53,5
Ca, S	11,4	Ca, S	10,4	Ca, S	19,6
Si, S, Fe	11,4	Fe, Si	10,4	Fe, Zn, Ti	8,5
Fe	9,1	Cl, K, P, S	7,1	Fe	8,0
Pb	5,2	Ca, Si	6,8	P, S, K	3,9
S	3,5	Pb	1,3	S	3,5
Zn	1,2	–	–	K, Cl	2,1
Ti	0,7	–	–	Pb	0,9

Из этой таблицы видно, что для указанных районов выделяются от 6 до 8 групп основных типов частиц. Алумосиликаты являются наиболее представительной группой для всех случаев.

Это понятно для летних отборов проб, когда и следовало ожидать появления большого количества частиц, образующихся при эрозии почвы, но немного неожиданно, с первого взгляда, для проб, отобранных в Карасуке в зимний период. Преобладание частиц алумосиликатов в зимних образцах можно объяснить значительным вкладом аэрозолей летучей золы. Доля гипсовых частиц ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в образцах из Ключей (19,6%) выше, чем в пробах, взятых в Карасуке (около 10%). Группа Са-обогащенных частиц, отсутствующая в зимних образцах из Карасука, по-видимому, связана с пылеэрозионным источником. Обогащенные железом частицы по количеству почти постоянны во всех пробах (около 9%). Летом Р-, S- и К-обогащенные группы находятся в аэрозольных пробах как из Карасука, так и из Ключей. Очевидно, эти частицы имеют растительное происхождение. Частицы антропогенного загрязнения часто наблюдаются во всех образцах, но их содержание в зимний период намного выше, чем летом. Так, например, Pb-обогащенные частицы в зимних пробах из Карасука встречаются почти в четыре раза чаще (5,2%), чем в пробах, отобранных летом (1,3%). Небольшое количество аэрозолей других типов, содержащих Zn, Ti, S, наблюдаются только зимой. Такие частицы, возможно, присутствуют и в летних пробах, но они маскируются большим содержанием почвенно-эрозионных частиц.

В ближайшем будущем планируется проанализировать и четвертую серию зимних образцов из Ключей. Будет также сделана попытка связать тип частиц с метеорологическими данными, такими как направление ветра. Мы надеемся, что это поможет нам более точно определить источники всех типов аэрозолей.

Работа была поддержана грантом от Бельгийского национального фонда voor Wetenschappelijk Onderzoek. Статья публикуется от имени Байкальского международного центра экологических исследований.

Химический факультет Антверпенского университета, Бельгия
Лимнологический институт СО РАН, Иркутск
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию
4 июля 1994г.

H. van Malderen, R. van Grieken, T.V. Khodzher, N.S. Bufetov, K.P. Kutsenogii. **Analysis of individual aerosol particles in Siberian region. Provisional results.**

Provisional results of an analysis of qualitative and quantitative content of the atmospheric aerosol in some areas of Siberia, namely, in Novosibirsk region and above Lake Baikal are presented in the paper.