

УДК 551.510.4

Комплексный аэрозольный эксперимент на Среднем Урале. Часть 2. Характеристики аэрозоля в приземном слое атмосферы

В.А. Поддубный¹, В.В. Полькин², С.М. Сакерин², Л.П. Голобокова³,
А.П. Лужецкая¹, Ю.И. Маркелов¹, Е.С. Дубинкина¹, О.И. Хуриганова^{3*}

¹Институт промышленной экологии УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

³Лимнологический институт СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 23.02.2016 г.

Проводится сравнительный анализ оптических, микрофизических и химических характеристик аэрозоля, параллельно измеренных в двух районах Среднего Урала: Екатеринбурге и Коуровской астрономической обсерватории (фоновый район). Для большинства характеристик аэрозоля установлено значимое превышение средних значений в городской зоне, в частности: по содержанию «сажи» в 3,4 раза, по счетной концентрации крупных частиц ($r > 0,5$ мкм) в 1,57 раза, по массовой концентрации аэрозоля в 1,36 раза. Исключением является ионный состав аэрозоля: концентрации одних ионов выше в Екатеринбурге, а большинства других — в фоновом районе. Среди основных результатов отмечено различие суточного хода микрофизических характеристик аэрозоля в городе и фоновом районе. Характерной особенностью города является минимум концентраций крупных частиц и «сажи» в середине ночи (04:00), который можно объяснить снижением действия транспорта и других техногенных источников.

Ключевые слова: концентрация, аэрозоль, «сажа», мелкодисперсная и грубодисперсная фракция, ионный состав, газообразные примеси; concentration, aerosol, black carbon, fine and coarse fractions, ionic composition, gaseous impurities.

Введение

В первой части статьи [1] были рассмотрены условия проведения двухточечного («город–фон») аэрозольного эксперимента на Среднем Урале и результаты сравнительного анализа аэрозольных оптических толщ (AOT) атмосферы, измеренных в Екатеринбурге (Институт промышленной экологии (ИПЭ)) и Коуровской астрономической обсерватории (КАО), представляющей фоновый район. Во второй части проанализирована характеристика аэрозоля, измеренных в этих же районах в приземном слое атмосферы: общие счетные концентрации N_A (частицы радиусом $r = 0,15\text{--}5$ мкм), N_f — мелкодисперсная фракция ($r = 0,15\text{--}0,5$ мкм), N_c — грубодисперсная фракция ($r = 0,5\text{--}5$ мкм) аэрозоля, массовая концентрация аэрозоля M_A и «сажи» M_{BC} , ионный состав водорасстворимой фракции аэрозоля и содержание газообразных примесей.

Микрофизические характеристики аэрозоля

За весь период эксперимента в 2014 г. проведено 1149 циклов измерений характеристик приземного аэрозоля в Екатеринбурге и 1485 циклов в КАО (фоновый район).

На рис. 1 представлена временная изменчивость среднесуточных концентраций аэрозоля и «сажи» в приземном слое атмосферы, а также средних за день значений AOT $\tau_{0,5}$ в двух районах эксперимента. Характерной особенностью является одинаковая межсуточная изменчивость всех параметров аэрозоля в городском и фоновом районах. Это проявляется как в короткопериодных «всплесках» концентраций, так и в общей тенденции их изменения в период эксперимента: сначала небольшое уменьшение до конца июля, а затем значительный рост с максимумом 8–9 августа (у AOT максимумы наблюдались 3 и 7 августа). Согласованный характер вариаций характеристик аэрозоля подтверждается достаточно высокими значениями коэффициентов взаимной («город–фон») корреляции, которые анализируются в конце раздела.

* Василий Алексеевич Поддубный (basil@ecko.uran.ru);
Виктор Викторович Полькин (victor@iao.ru); Сергей Михайлович Сакерин (sms@iao.ru); Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru); Анна Павловна Лужецкая (ann@ecko.uran.ru); Юрий Иванович Маркелов (markelov@ecko.uran.ru); Екатерина Сергеевна Дубинкина; Ольга Иннокентьевна Хуриганова.

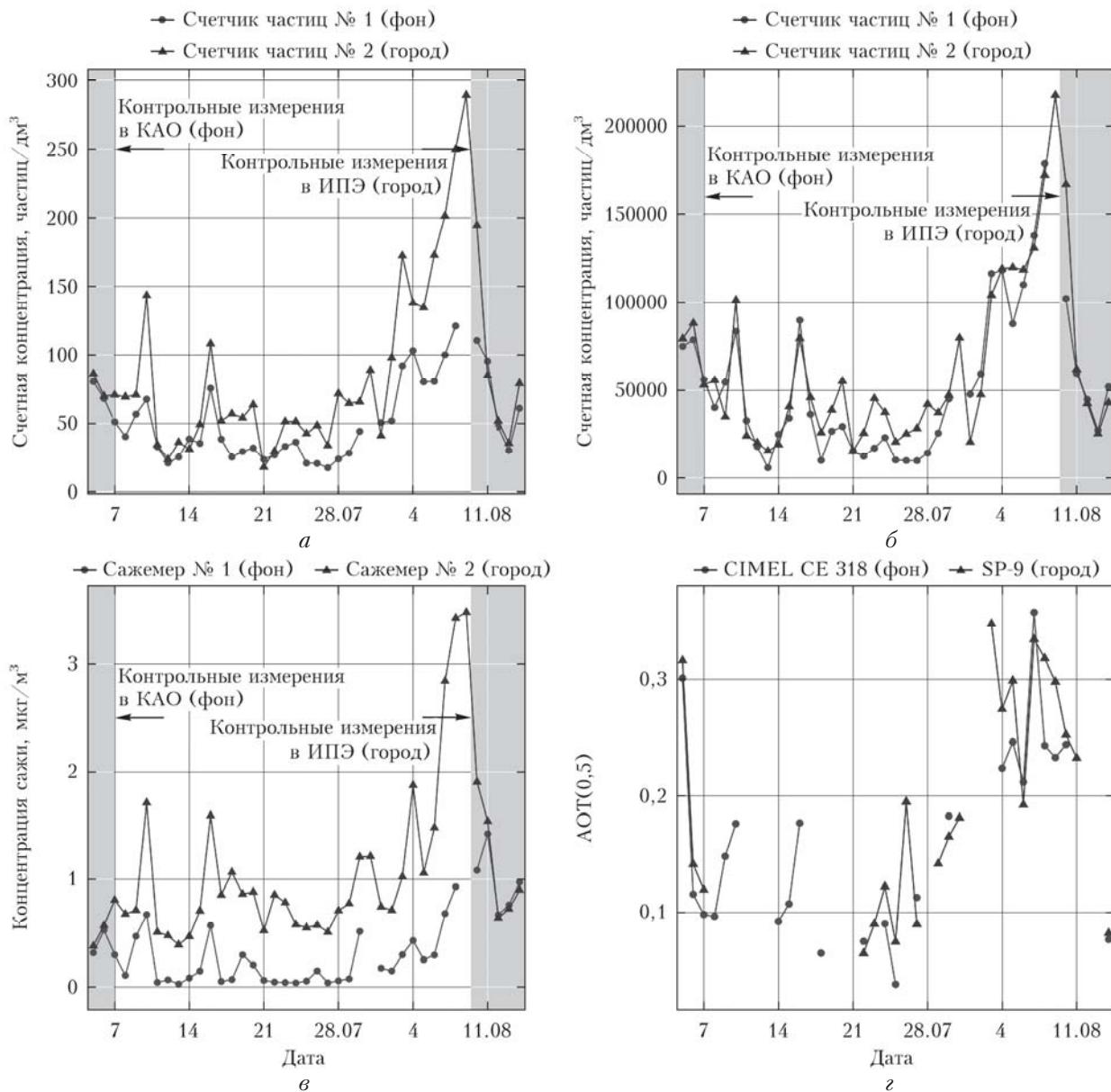


Рис. 1. Изменение во времени и сравнение «город–фон» некоторых среднесуточных характеристик аэрозоля, измеренных в ходе комплексного эксперимента 2014 г.: *a* – приземная концентрация грубодисперсного аэрозоля, частиц/ dm^3 ; *b* – приземная концентрация субмикронного аэрозоля, частиц/ dm^3 ; *c* – содержание «сажи» в приземном аэрозоле, $\mu\text{г}/\text{м}^3$; *г* – аэрозольная оптическая толщина атмосферы на длине волн 0,5 мкм

Схожая изменчивость параметров аэрозоля, как в приземном слое, так и во всей толще атмосферы, является следствием общих для всего региона синоптических процессов и переносов воздушных масс. Связь измеряемых параметров аэрозоля с характером обратных траекторий движения воздушных потоков наглядно показывалась в первой части статьи [1] на рис. 1. В относительно небольшом числе случаев синхронность изменения параметров в городских и фоновых условиях нарушается, что свидетельствует о действии местных источников аэрозоля.

Другой ожидаемой особенностью результатов, представленных на рис. 1, являются более высокие значения параметров аэрозоля в городе в сравнении с фоновым районом. Из рисунка также видно, что

в городе рост аэрозольных параметров (особенно N_c и M_{BC}) происходит более интенсивно, чем на фоновой территории. То есть город выступает как своего рода «усилитель» динамики содержания аэрозоля в атмосфере.

На основе полученных данных рассчитаны статистические характеристики – средние, минимальные, максимальные значения и среднеквадратические отклонения (СКО) параметров аэрозоля (табл. 1), а также функции распределения частиц по объемам dV/dr (рис. 2) в двух районах.

Из сравнения функций распределения частиц видно, что различия «город–фон» более значимо проявились в содержании грубодисперсного ($r > 0,75 \text{ мкм}$) аэрозоля: максимум dV/dr ($r = 3,25 \text{ мкм}$) в городе

Таблица 1

Статистические характеристики параметров аэрозоля в двух районах Среднего Урала: в числителе средние значения (\pm СКО); в знаменателе диапазон изменчивости

Район	$M_A, \text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$	$M_{BC}, \text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$	$N_A, \text{см}^{-3}$	$N_f, \text{см}^{-3}$	$N_c, \text{см}^{-3}$
Екатеринбург	$4,53 \pm 3,90$	$0,98 \pm 0,99$	$51,17 \pm 42,8$	$51,1 \pm 42,7$	$0,074 \pm 0,068$
	$0,44 \div 26,9$	$0,095 \div 7,88$	$5,5 \div 249$	$5,4 \div 248$	$0,007 \div 0,485$
Коуровка	$3,32 \pm 3,17$	$0,29 \pm 0,232$	$47,78 \pm 50,1$	$47,7 \pm 50,07$	$0,047 \pm 0,034$
	$0,36 \div 20,8$	$0,015 \div 2,61$	$0,77 \div 321$	$0,76 \div 320,8$	$0,007 \div 0,209$

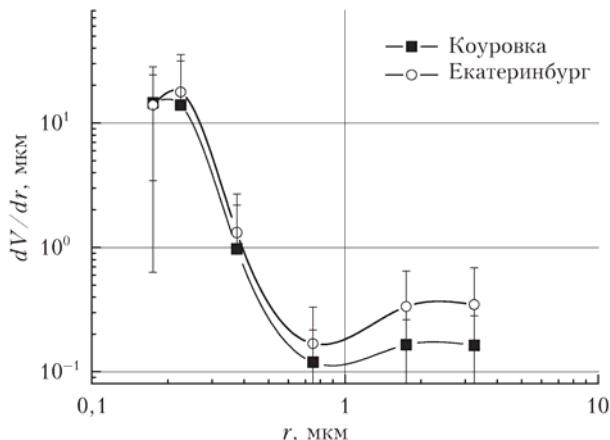


Рис. 2. Функции распределения частиц по объемам dV/dr , усредненные за весь период измерений, в фоновом и городском районе

достоверно отличается от фоновых значений. В диапазоне $r = 0,2\text{--}0,25 \text{ мкм}$ превышение городских значений dV/dr составило в среднем 1,3 раза, а для $r > 1 \text{ мкм}$ около 2 раз. Исключением является диапазон самых мелких частиц $r = 0,15\text{--}0,2 \text{ мкм}$, в котором значения dV/dr в городском районе на 4% меньше, чем в фоновом, но это различие статистически незначимо.

Анализ статистических характеристик выявил следующие основные особенности. Превышение средних концентраций M_A и N_c в городе составляет 1,36 и 1,57 раза, концентрации «сажи» — 3,4 раза, и это различие достоверно с вероятностью 0,99. Минимальные значения всех параметров в городе тоже более высокие, а максимальные распределились по-разному: в фоновом районе более высокие N_A и N_f , все другие параметры выше в городе (см. табл. 1). То есть антропогенное влияние в данном случае проявилось не только в повышенных значениях N_f , M_A и M_{BC} , но и в отсутствии в городе низких (фоновых) концентраций.

Несмотря на различие средних значений и диапазонов изменчивости характеристик аэрозоля, общим для двух районов является примерно одинаковая относительная изменчивость: коэффициенты вариаций (отношение СКО к среднему) всех параметров имеют близкие значения — на уровне 100%. Это объясняется согласованной синоптической изменчивостью аэrozоля в соседних районах и схожим характером суточных колебаний.

Особенности суточной динамики характеристик аэrozоля были рассмотрены в двух вариантах: 1) от-

носительный суточный ход параметров N_f , N_c , M_A и M_{BC} с нормировкой на их среднесуточные значения; 2) средний суточный ход абсолютных значений концентраций аэrozоля и «сажи».

В относительной суточной изменчивости параметров аэrozоля в двух районах проявились как общие свойства, так и различия (рис. 3). Общим и типичным для континентальных условий являются низкие дневные концентрации из-за турбулентного выноса аэrozоля и повышенные значения в ночные время — за счет оседания аэrozоля и высокой относительной влажности воздуха. Отличительной особенностью суточного хода параметров аэrozоля в Екатеринбурге является минимум концентраций

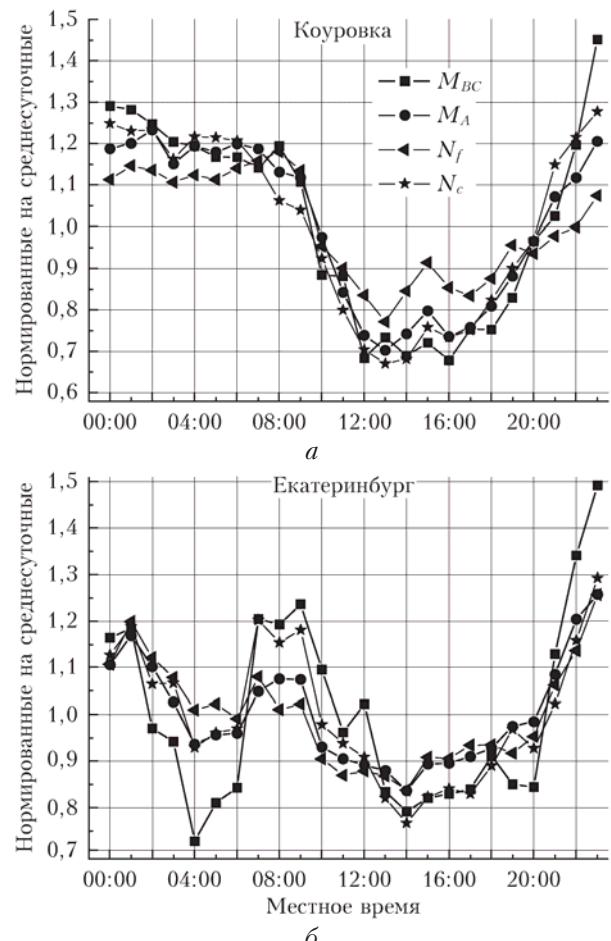


Рис. 3. Нормированный средний суточный ход параметров N_f , N_c , M_A и M_{BC} в фоновом районе и в городских условиях

в середине ночи (04:00), наиболее выраженный в содержании «сажи» и крупных частиц. В фоновом районе ночной минимум отсутствует – все параметры аэрозоля сохраняются на одном уровне.

Похожая картина наблюдается и в суточном ходе абсолютных значений N_f , N_c , M_A и M_{BC} (рис. 4). В городе самые большие концентрации аэрозоля и «сажи» наблюдаются в 07:00 и в полночь. Наряду с дневным минимумом концентраций хорошо проявляется локальный минимум около 04:00. В фоновом районе суточная динамика содержания «сажи» существенно меньше и более простая: низкий дневной уровень M_{BC} ($\sim 0,2 \text{ мкг}/\text{м}^3$) меняется на более высокий ($\sim 0,36 \text{ мкг}/\text{м}^3$) в ночные время. Относительно счетных концентраций отметим, что их суточный ход в фоновом районе близок к городскому, но имеет меньшие значения (N_f примерно одинаковые).

Вследствие согласованной изменчивости концентраций грубодисперсного аэрозоля и «сажи» в Екатеринбурге в ночные время (общий минимум в 04:00) увеличивается и коэффициент взаимной корреляции этих характеристик: в фоновом районе $R(N_c; M_{BC})$ составляет 0,72, а в городе имеет более высокое значение – 0,8. Заметим, что взаимосвязь вариаций концентраций «сажи» и мелких частиц в двух районах одинакова – $R(N_f; M_{BC}) = 0,72$ и 0,73.

Возникает вопрос, почему именно грубодисперсный, а не мелкодисперсный аэрозоль (в основном

содержащий поглощающее вещество [2, 3]) имеет более близкую с M_{BC} ночную изменчивость и повышенную корреляцию $R(N_c; M_{BC})$ в городе? По-видимому, это можно объяснить тем, что в городском воздухе помимо «обычного» для региона мелкодисперсного аэрозоля содержится аддитивная антропогенная составляющая в этом же диапазоне размеров и с большим содержанием «сажи». Динамика этой дополнительной «сажи» (как и N_c) в основном обусловлена транспортом и другими источниками, действие которых снижается в ночные время.

Рассмотрим средний суточный ход антропогенных составляющих аэрозоля (Δ_i на рис. 4), которые можно оценить по разности значений параметров в городском и фоновом районе. Например, для содержания «сажи» $\Delta_{BC} = M_{BC}(\text{город}) - M_{BC}(\text{фон})$. Амплитуда ее суточного хода самая большая – максимальные значения $\Delta_{BC} > 1,0 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ наблюдаются в начале утра и ночи. В 04:00–06:00 и днем Δ_{BC} снижается примерно в 2 раза: в первый период из-за прекращения действия транспорта, во второй за счет турбулентно-конвективного выноса в более высокие слои. Но в любое время $\Delta_{BC} > M_{BC}(\text{фон}) > 0$, т.е. дополнительное содержание *городской* «сажи» существенно больше ее фоновых значений.

Поведение Δ_f свидетельствует о том, что *городская* добавка мелкодисперсного аэрозоля составляет в среднем небольшую величину – около $2,4 \text{ см}^{-3}$ (5%), относительно фоновых значений и практически

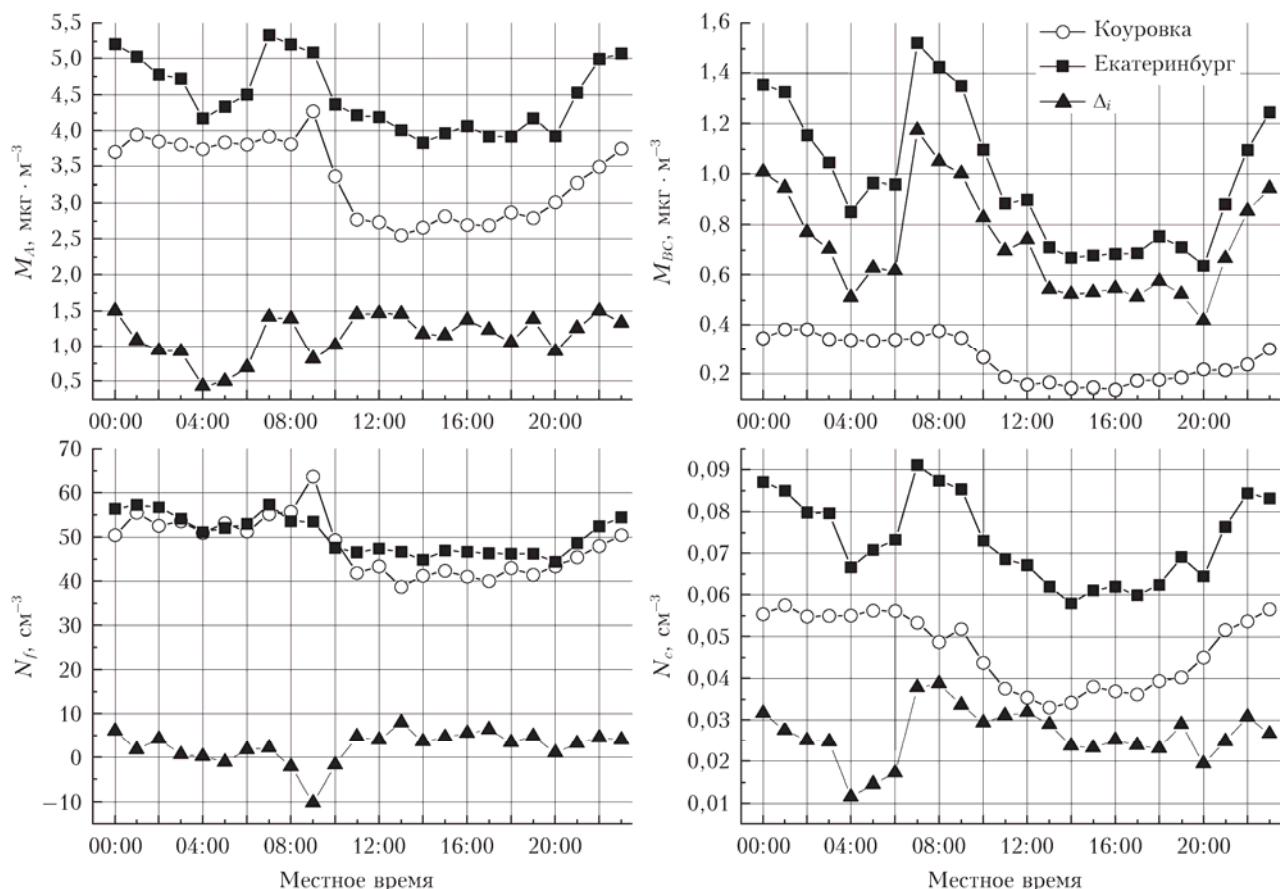


Рис. 4. Средний суточный ход параметров аэрозоля в двух районах и антропогенной составляющей Δ_i

не меняется в течение суток. Существенно больше различается содержание грубодисперсного аэрозоля в двух районах: Δ_c в среднем ($0,026 \pm 0,007$) см^{-3} (55% от фона) при минимальных значениях $0,012 \text{ см}^{-3}$ на 04:00 и максимальных $0,039 \text{ см}^{-3}$ на 08:00. При этом суточный ход Δ_c практически повторяет форму суточного хода N_c .

Заметим, что на различие суточной динамики рассмотренных характеристик в какой-то степени могли повлиять разная высота забора воздуха (в Коуровке 1,5 м, в Екатеринбурге более 10 м) и, соответственно, разное время осаждения аэрозоля. Однако основная и более вероятная причина появления ночных минимумов параметров аэрозоля в городе связана, как уже отмечалось, с прекращением действия транспорта.

Таким образом, в суточном ходе параметров аэрозоля в двух районах выделяются следующие главные особенности (табл. 2):

1) в Екатеринбурге за сутки проходят две волны изменений параметров M_{BC} , N_c и M_A с двумя минимумами (03:00–06:00 и 10:00–21:00) и двумя максимумами (07:00–09:00 и 22:00–02:00);

2) в фоновом районе суточное колебание всех параметров аэрозоля более простое: низкий уровень значений днем (10:00–21:00) и повышенный – ночью (22:00–09:00).

Полученные результаты в целом согласуются с аналогичными двухточечными и многоточечными экспериментами других авторов [4–9]. Например, сравнительный анализ дисперсного состава аэрозоля в районе Томска [4, 5] показал, что город вносит дополнительный вклад в концентрацию частиц всех размеров ($r = 0,2\text{--}10 \text{ мкм}$), но более значимый в диапазоне крупных частиц. В работе [6] отмечается, что средняя массовая концентрация субмикронного аэрозоля в пригороде Томска (Академгородок) больше фонового уровня (обсерватория «Фоновая») в 1,1 раза осенью и в 1,7 раза весной. Среднее превышение по массовой концентрации «сажи» составляет от 1,8 до 2 раз соответственно.

Качественно аналогичный Екатеринбургу суточный ход концентрации аэрозоля (PM_{10}) приводится для Московского мегаполиса и Мюнхена [7, 8], а именно: утренний (08:00–09:00) и вечерний (22:00–23:00) максимумы с минимумами в проме-

жуточные периоды. Такой же суточный ход отмечен в Томске по содержанию «сажи» [6, 9], но есть отличие по массовой концентрации аэrozоля — ночной минимум (~04:00 ч) у M_A практически не проявляется.

В заключение данного раздела рассмотрим взаимосвязь исследуемых характеристик в двух пунктах измерений. В табл. 3 приведена матрица парных корреляций характеристик аэrozоля и метеопараметров приземного слоя: t — температура воздуха; a и RH — абсолютная и относительная влажность, v — модуль горизонтальной скорости ветра, $\tau_{0,5}$ — АОТ (0,5 мкм) и W — влагосодержание атмосферы по данным фотометрических измерений. Жирным шрифтом отмечены наиболее сильные корреляционные связи ($R > 0,5$), курсивом — статистически незначимые коэффициенты корреляции (величина $p > 0,05$, доверительный интервал 95%). На сером фоне по диагонали таблицы приведены коэффициенты корреляций однотипных параметров, измеренных в двух районах.

Самый высокий уровень корреляции наблюдается между параметрами аэrozоля в приземном слое — от 0,74 до 0,99. Достаточно хорошо приземные концентрации аэrozоля (за исключением M_{BC}) коррелируют и с АОТ атмосферы. Поскольку АОТ на разных длинах волн взаимосвязаны между собой, то в таблице приведены коэффициенты корреляции только для одной длины волны — 0,5 мкм. Тем не менее отметим, что более высокая статистическая связь приземных концентраций с АОТ проявляется в коротковолновой части спектра, т.е. за счет мелкодисперсного аэrozоля.

Коэффициенты корреляции между однотипными характеристиками аэrozоля в двух районах (приведены на сером фоне в табл. 3) находятся в диапазоне от 0,71 до 0,88. Примерно такой же уровень взаимосвязи наблюдается между метеопараметрами — от 0,7 до 0,97. Как уже отмечалось в начале раздела, высокая корреляция метеорологических и аэrozольных параметров «город—фон» обусловлена общими синоптическими процессами.

У некоторых характеристик аэrozоля проявилась статистически значимая связь с метеорологическими параметрами, в частности, положительная корреляция с a и отрицательная со скоростью ветра.

Таблица 2

Средние характеристики аэrozоля в двух районах в характерные периоды суток

Характерный период	M_{BC} , $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$	N_c , см^{-3}	N_f , см^{-3}	M_A , $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$
<i>Городской район</i>				
Утренний максимум (07:00–09:00)	$1,43 \pm 0,09$	$0,088 \pm 0,003$	$54,8 \pm 2,2$	$5,20 \pm 0,12$
Дневной минимум (10:00–21:00)	$0,77 \pm 0,14$	$0,065 \pm 0,006$	$46,5 \pm 1,1$	$4,90 \pm 0,21$
Вечерний максимум (22:00–01:00)	$1,38 \pm 0,08$	$0,085 \pm 0,002$	$55,1 \pm 2,2$	$5,07 \pm 0,09$
Ночной минимум (02:00–06:00)	$0,86 \pm 0,10$	$0,074 \pm 0,006$	$53,4 \pm 2,2$	$4,50 \pm 0,26$
<i>Фоновый район</i>				
Низкий дневной уровень (10:00–21:00)	$0,18 \pm 0,04$	$0,039 \pm 0,005$	$42,6 \pm 2,7$	$2,85 \pm 0,25$
Высокий ночной уровень (22:00–09:00)	$0,34 \pm 0,04$	$0,054 \pm 0,002$	$53,4 \pm 4,0$	$3,83 \pm 0,18$

Таблица 3

Корреляционная матрица среднечасовых значений характеристик аэрозоля и основных метеопараметров в период комплексного эксперимента в КАО (числитель) и ИПЭ (знаменатель)

	$\tau_{0,5}$	W	N_f	N_c	M_A	M_{BC}	t	a	RH	v
$\tau_{0,5}$	0,88	0,69 0,67	0,64 0,71	0,65 0,64	0,63 0,69	0,28 0,43	0,68 0,51	0,69 0,56	-0,15 -0,14	-0,11 -0,45
		0,97 0,66	0,59 0,48	0,56 0,57	0,55 0,76	0,19 0,23	0,69 0,78	0,87 0,82	0 -0,24	0,06 -0,46
N_f			0,86 0,92	0,93 0,97	0,99 0,76	0,74 0,59	0,41 0,73	0,66 0,73	0,06 -0,09	-0,37 -0,58
				0,76 0,98	0,97 0,84	0,75 0,84	0,36 0,46	0,63 0,66	0,10 -0,03	-0,43 -0,58
M_A					0,83 0,84	0,77 0,53	0,38 0,69	0,64 0,69	0,08 -0,08	-0,40 -0,58
						0,71 0,29	0,12 0,52	0,35 0,05	0,18 -0,51	-0,44
M_{BC}							0,95 0,47	0,66 0,71	-0,72 -0,71	0,15 -0,37
								0,85 0,26	0,03 -0,22	-0,22 -0,44
t									0,87 0,09	-0,44 0,09
										0,70
RH										
v										

Однако в данном случае мы воздержимся от комментариев по этим вопросам. Сложность и многофакторность динамики аэрозоля под влиянием метеорологических условий требует отдельного анализа на более представительном статистическом материале. Отметим лишь, что в анализируемом коротком массиве корреляции определялись, прежде всего, не *внутренними* связями или зависимостями, а общим для всех характеристик фактором — сменой воздушных масс и синоптических условий. Например, вторжение более холодного и чистого арктического воздуха приводит к согласованному снижению в обоих районах температуры, содержания водяного пара (a и W) и аэрозоля. Как следствие, появляются соответствующие статистические связи.

Химический состав аэрозоля и газообразных примесей

В первой части статьи [1] была кратко представлена методика отбора проб атмосферного аэрозоля и последующего лабораторного анализа. Всего было отобрано 25 проб в Екатеринбурге (включая две пробы контрольных измерений) и 32 пробы в Коуровке (27 дневных и 5очных измерений), из них 18 проб отбирались в двух районах синхронно. Лабораторный химический анализ проб выполнялся на ионном хроматографе ICS-3000 (Dionex, США) [10, 11]. Расхождение баланса ионов не превышало 20% [11].

Межсуточная изменчивость суммарных концентраций ионов в фоновом и городском районах имеет схожую динамику (рис. 5), которая согласуется

с изменением оптических и микрофизических характеристик аэрозоля (см. рис. 1). Повышенные концентрации суммы ионов в обоих пунктах наблюдались в начальный (8–11 июля) и конечный (2–8 августа) периоды измерений, а минимальные концентрации ионов зафиксированы с 15 по 29 июля.

По результатам химического анализа проб, отобранных в двух районах, были рассчитаны средние концентрации ионов в аэрозоле и газообразных примесях. Сравнительный анализ ионного состава дал неожиданный результат — средние концентрации Na^+ , NH_4^+ , Cl^- и SO_4^{2-} и, соответственно, суммарные концентрации ионов в фоновом районе оказались выше, чем в Екатеринбурге. Причинами такого результата могут быть: 1) возможное влияние разной высоты забора проб в двух районах или неудачный выбор места установки оборудования; 2) методические ошибки, допущенные при заборе проб в одном из районов; 3) какие-то местные источники вблизи КАО. В любом случае необходимо проведение повторного более тщательного эксперимента.

В связи с вышеотмеченным рассмотрим далее не абсолютные, а эквивалентные концентрации различных ионов (относительно их суммы). Анализ долевого соотношения ионов показал следующее. Преобладающий вклад в ионный состав аэрозоля обоих районов среди катионов вносили NH_4^+ , Na^+ и Ca^{2+} , среди анионов — SO_4^{2-} и Cl^- (табл. 4). В начальный период эксперимента повышенные суммы ионов формировались за счет ионов как преимущественно морского (Na^+ и Cl^-), так и континентального (Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-}) происхождения. В августе максимальный вклад в химический состав аэрозоля вносили

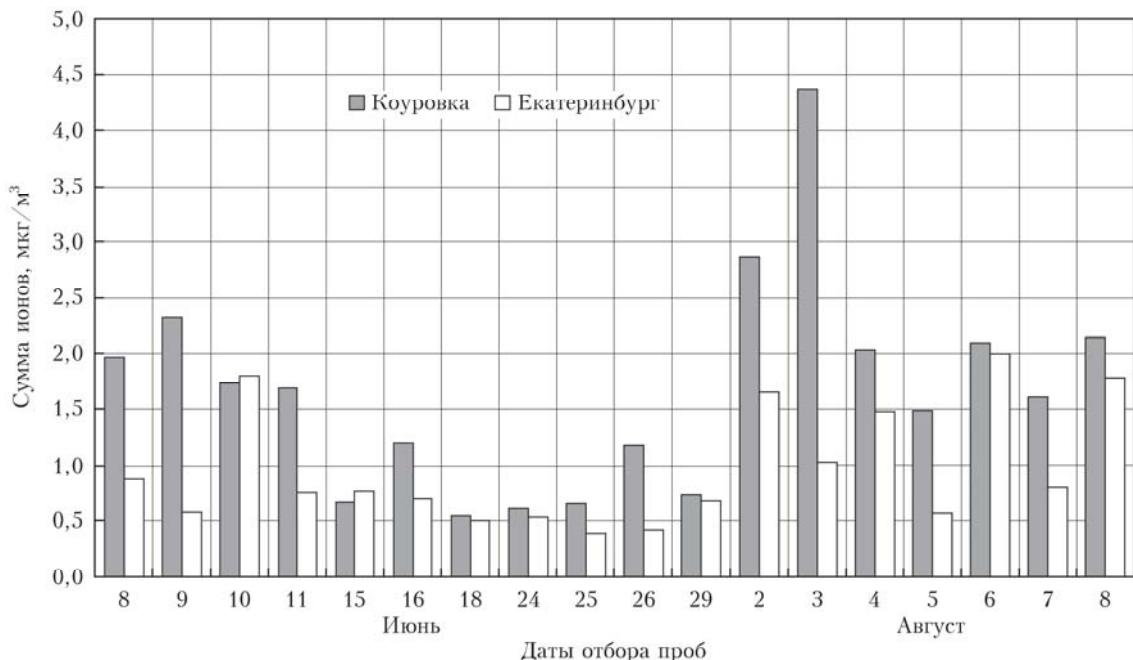


Рис. 5. Динамика концентраций суммы ионов в составе аэрозоля в период комплексного эксперимента в КАО и Екатеринбурге

Таблица 4
Средние концентрации ионов в приземном аэрозоле и газообразных примесях в период комплексного эксперимента в КАО и Екатеринбурге

Ингредиент	КАО	Екатеринбург
Концентрации ионов, %		
Na^+	13,5	10,3
NH_4^+	21,8	20,9
K^+	3,3	3,7
Mg^{2+}	1,8	2,0
Ca^{2+}	9,6	13,2
Cl^-	14,4	9,5
NO_3^-	1,9	3,6
SO_4^{2-}	33,7	32,6
PO_4^{3-}	0,1	4,3
Br^-	0,0	0,0
Концентрации газообразных примесей, $\mu\text{г}/\text{м}^3$		
HCl	11,5	46,3
HNO_3	0,22	0,35
SO_2	0,55	0,99
NH_3	1,44	2,22

континентальные ионы — Ca^{2+} , NH_4^+ и SO_4^{2-} . Это различие хорошо согласуется с изменением преобладающих траекторий движения воздушных масс в июле и августе [1].

Наиболее высокая доля морских ионов в фоновом районе зарегистрирована 8–9 июля — 16–22% (Na^+) и 19–27% (Cl^-), а также в период минимального содержания суммы ионов с 16 июля по 2 августа — 12–38 и 13–44% соответственно. Максимальный вклад ионов Ca^{2+} , NH_4^+ и SO_4^{2-} наблюдался 10–15 июля и 6–8 августа. Доля SO_4^{2-} в эти периоды достигала 44%.

В Екатеринбурге долевое соотношение ионов в составе аэрозоля несколько отличается: средний

вклад основных ионов Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} и Cl^- в городе ниже, чем в фоновом районе (табл. 4). По всем другим ионам соотношение противоположное: в городской атмосфере значительное превышение долевого вклада PO_4^{3-} и небольшое (1–3%) — Ca^{2+} , K^+ и NO_3^- . В период минимального содержания ионов (16 июля — 2 августа) в Екатеринбурге, в отличие от КАО, не отмечено повышения вклада ионов Cl^- , зато наблюдался значительный рост доли ионов преимущественно антропогенного происхождения (NO_3^- до 14%, Ca^{2+} до 19%, SO_4^{2-} до 40%), что свидетельствует о большей техногенной нагрузке.

Изменение вклада морских и эрозионных источников в формирование химического состава аэрозоля анализировалось ранее по данным одновременного отбора проб в разных точках Западной Сибири [12]. Отмечалось, что в летний период влияние морского фактора закономерно снижается с севера (54° с.ш.) на юг с 64 до 35%, в то время как роль эрозионных источников увеличивается. Однако суммы абсолютных концентраций ионов в исследованных районах, несмотря на их удаленность от промышленных центров, в среднем были в разы выше, чем в Екатеринбурге и КАО.

Кроме того, высокий вклад ионов морского происхождения — Na^+ и Cl^- , полученный в КАО и Екатеринбурге, плохо согласуется с данными аналогичных исследований, выполненных на станциях мониторинга Байкальского региона [13] (рис. 6). Большее сходство с нашими данными наблюдается в долевом соотношении ионов SO_4^{2-} , которое в Байкальском регионе в среднем составляет 36–40%. Суммарные концентрации ионов, полученные в КАО, близки к средним данным в п. Листвянка, удаленном на 70 км от промышленного Иркутска. Но различие

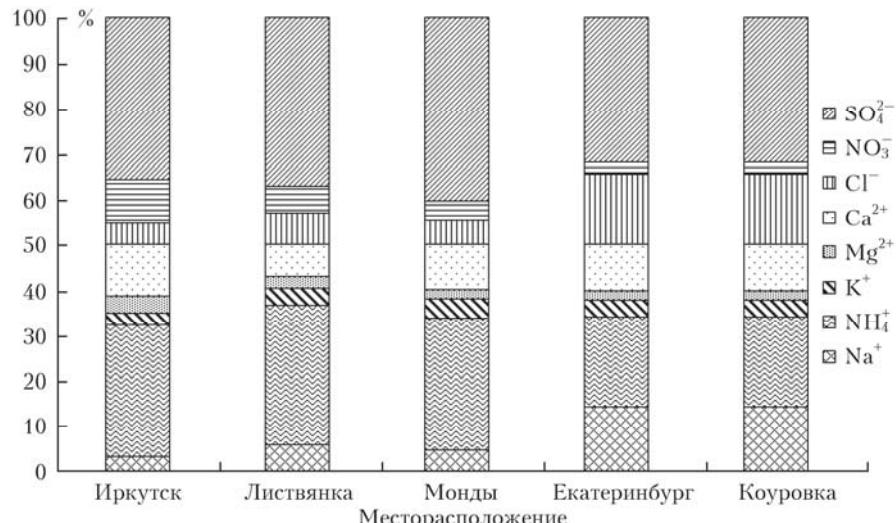


Рис. 6. Сравнение относительного ионного состава С аэрозоля в разных районах (данные для ст. Иркутск, Листвянка, Монды пересчитаны из [12])

«город–фон» в этом регионе проявилось более определенно: суммарные концентрации ионов в Иркутске в среднем в 1,3 раза больше, чем в п. Листвянка и почти в 5 раз больше, чем на фоновой станции Монды [13]. По среднему долевому вкладу SO_4^{2-} аэрозоль в районах КАО и Екатеринбурга (см. табл. 4) находится в середине диапазона значений (от 10 до 67%) на 37 городских, сельских и фоновых станций Европы и Северной Америки [14], испытывающих разную техногенную нагрузку. Однако по среднему долевому вкладу других ионов наблюдается отличие: на станциях мониторинга [14] хлоридов существенно меньше (0,0–4,8%), а нитратов (1,2–28%) больше, чем в атмосфере Среднего Урала.

В отличие от ионного состава среднее содержание газовых примесей (см. табл. 4) и их относительная изменчивость в Екатеринбурге были значительно выше, чем в фоновом районе. Максимальное превышение концентраций наблюдалось для HCl – в среднем в 4 раза. Экстремальное содержание HCl в Екатеринбурге было зарегистрировано во второй декаде июля – в 4 и 16 раз больше среднего уровня в городе и фоновом районе соответственно (рис. 7). 16 июля в том и другом районах отмечены всплеск концентраций HNO_3 , SO_2 , NH_3 и снижение HCl .

Далее проанализируем корреляционные связи между концентрациями различных ионов. Матрица коэффициентов взаимной корреляции представлена в табл. 5: высокие коэффициенты выделены жирным шрифтом, а статистически незначимые – курсивом (величина $p > 0,05$, доверительный интервал 95%). На диагонали таблицы (на сером фоне) приведены коэффициенты корреляции, которые характеризуют согласованную изменчивость одинаковых ионов в двух районах.

Корреляционный анализ позволил выявить общие для городского и фонового районов ассоциации ионов с высокими взаимосвязями их концентраций. В аэрозоле фонового района выделяется отчетливая

корреляция пар ионов $[\text{Na}^+]$ – $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{Na}^+]$ – $[\text{K}^+]$, свидетельствующая об общем – морском источнике происхождения. Вклад эрозионных источников хорошо проявился в высокой взаимосвязи ионов $[\text{SO}_4^{2-}]$ с $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$, а также $[\text{Ca}^{2+}]$ с $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$.

В составе аэрозоля, отобранного в городской зоне, прослеживаются аналогичные корреляционные связи концентраций ионов: $[\text{Na}^+]$ с $[\text{K}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$; $[\text{NH}_4^+]$ с $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$. В отличие от фонового района здесь дополнительно выявлены высокие коэффициенты корреляции в парах ионов $[\text{NO}_3^-]$ с $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$. Как и в фоновом районе, ассоциации ионов $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-)$ и $(\text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$ поступают от разных источников.

Для оценки совместной изменчивости химического состава атмосферы в КАО и Екатеринбурге рассмотрим «межрайонные» корреляционные связи концентраций ионов и связанных с ними газовых примесей – HCl , HNO_3 , SO_2 , NH_3 , которые в основном обусловлены антропогенными источниками (сжигание топлива, транспорт, промышленность, сельское хозяйство) [15–18]. Среди ионов (см. диагональ табл. 5) взаимосвязь проявилась в концентрациях SO_4^{2-} , NH_4^+ и NO_3^- ($R = 0,43$ – $0,52$), что указывает на общий источник и изменчивость в регионе. Статистически незначимые коэффициенты корреляции других ионов свидетельствуют о преобладании действия в каждом районе не региональных, а местных источников или факторов.

Среди газообразных компонентов значимая корреляция ($R = 0,56$) между городом и фоновым районом выявлена только в содержании NH_3 . В Екатеринбурге проявились также взаимосвязи концентраций HNO_3 с SO_2 ($R = 0,68$) и слабее – с NH_3 ($R = 0,37$), которые отсутствуют в фоновом районе. Учитывая преимущественно техногенное происхождение этих газов, можно сделать вывод о большем влиянии в городском районе антропогенного фактора.

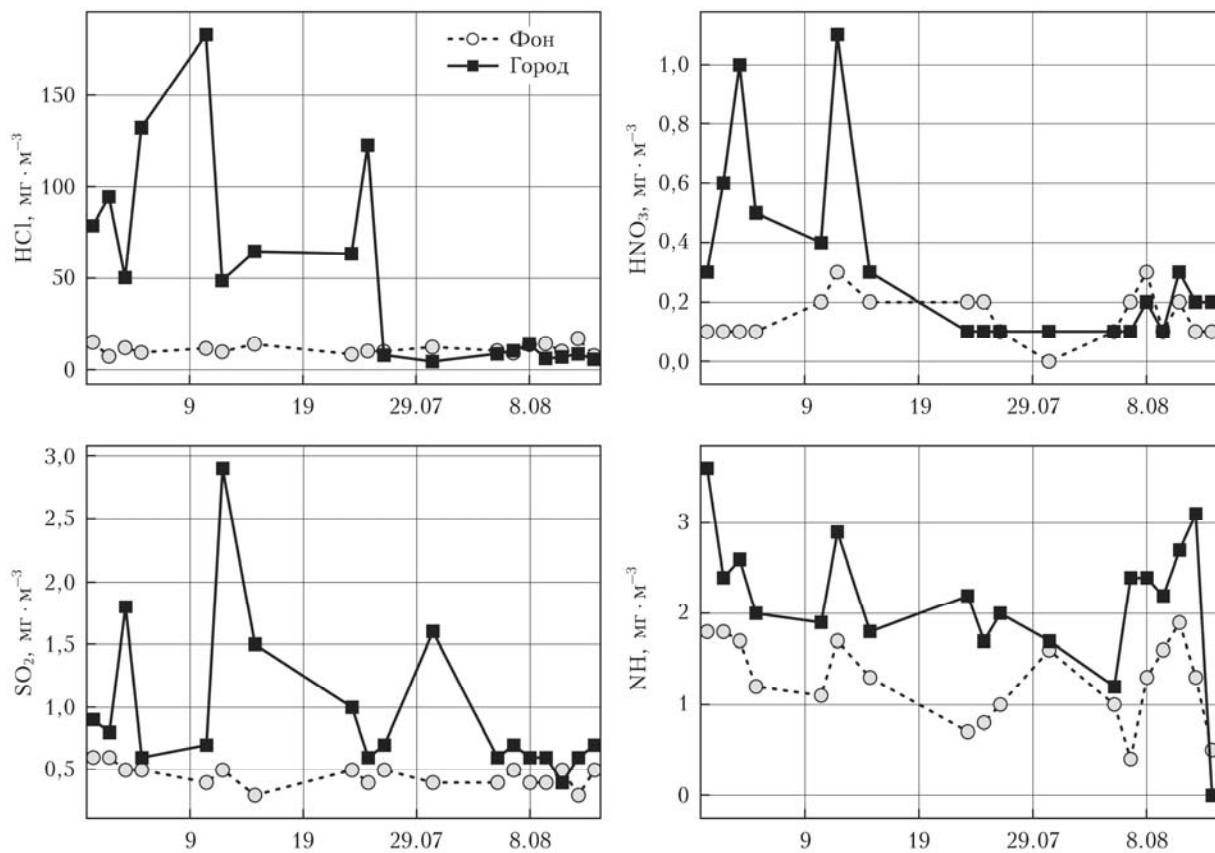


Рис. 7. Динамика концентраций газообразных примесей в атмосфере КАО и Екатеринбурга в период эксперимента

Таблица 5

Корреляционная матрица концентраций ионов в приземном аэрозоле в КАО (числитель)
и Екатеринбурге (знаменатель), на диагонали приведены коэффициенты корреляции
между одинаковыми ионами в двух районах

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Br^-
Na^+	0,34	-0,01 0,05	0,67 0,69	0,18 -0,05	0,09 -0,04	0,98 0,98	-0,03 -0,01	-0,11 -0,01	-0,05 -0,14	0,41 -0,11
NH_4^+		0,43 0,08	0,10 0,91	0,71 0,80	0,82 0,01	-0,05 0,13	0,13 0,73	0,96 0,93	-0,15 -0,11	0,02 -0,08
K^+			0,15 0,07	0,34 0,04	0,24 0,78	0,60 0,78	0,36 -0,04	0,05 0,10	-0,10 0,00	0,08 0,17
Mg^{2+}				0,36 0,94	0,95 0,80	0,11 -0,10	0,46 0,80	0,77 0,92	-0,14 -0,18	0,07 0,01
Ca^{2+}					0,24 -0,12	0,02 0,84	0,34 0,90	0,88 -0,13	-0,13 -0,28	-0,04 -0,05
Cl^-						0,37 -0,18	-0,07 -0,06	-0,15 -0,06	-0,10 -0,06	0,47 -0,05
NO_3^-							0,48 0,76	0,17 -0,24	-0,10 -0,26	-0,09 -0,26
SO_4^{2-}								0,52 -0,31	-0,15 -0,04	-0,04 -0,04
PO_4^{3-}									0,00 -0,33	-0,04 -0,12
Br^-										

Таким образом, результаты сравнительного анализа ионного состава аэрозоля в двух районах эксперимента, отличия от других регионов [14] по содержанию хлоридов и нитратов, а также специфика корреляционных взаимосвязей не позволили пока однозначно оценить характер и величину антропогенного влияния Екатеринбурга. Возможно, по ионному составу район КАО нельзя рассматривать в качестве фонового. То есть проведенное сравнение может отражать не различие «город–фон», как по другим параметрам аэрозоля, а пространственные неоднородности ионного состава аэрозоля внутри Екатеринбургской агломерации, включающей до 10 промышленных городов в радиусе 70 км с населением более 2 млн человек. Проведение повторного эксперимента позволит прояснить этот вопрос.

Заключение

Летом 2014 г. проведены одновременные измерения комплекса характеристик аэрозоля в двух районах Среднего Урала: Екатеринбурге и на территории Коуровской астрономической обсерватории, которая рассматривалась в качестве фоновой. По совокупности оптических, микрофизических и химических характеристик такое исследование на Урале выполнено впервые. Результаты комплексного двухточечного эксперимента (см. также [1]) показали, что значения большинства характеристик аэрозоля в городской зоне превышают уровень регионального фона. Соответственно, величина различия позволила определить антропогенную составляющую аэрозоля. Кроме этой аддитивной добавки в городской зоне проявились некоторые отличия характеристик, связанные с динамическими процессами в суточном ходе и корреляционных связях некоторых параметров. Приведем основные выводы сравнительного анализа параметров аэрозоля в городском и фоновом районах.

1. Сравнение результатов измерений фотометров в двух районах для отдельных периодов показало, что во всех случаях в Екатеринбурге наблюдаются более высокие значения АОТ, чем в КАО. Однако величина различий АОТ (0,01–0,04) в зависимости от анализируемого периода или на отдельных длинах волн может быть статистически незначимой. Дневной ход АОТ в городе, в сравнении с фоновым районом, проявляется более резко и имеет два локальных максимума в 11:00 и 18:00.

2. Более существенное различие «город–фон» отмечено по микрофизическими параметрам аэрозоля в приземном слое: среднее превышение городских концентраций над фоновым уровнем составляет по «саже» 3,4 раза, по N_c – 1,57 раза, по M_A – 1,36 раза. Отличие двух районов проявляется также в суточном ходе параметров аэрозоля: в Екатеринбурге M_{BC} , N_c и M_A имеют два минимума (03:00–06:00 и 10:00–21:00) и два максимума (07:00–09:00 и 22:00–02:00); в фоновом районе суточная динамика более простая – низкий днев-

ной уровень (10:00–21:00) и повышенный ночной (22:00–09:00). Характерной особенностью города является минимум концентраций в середине ночи (04:00) наиболее выраженный в содержании крупных частиц и «сажи», который мы связываем со снижением действия транспорта и других техногенных источников.

3. Достаточно определенно влияние города проявилось и в концентрациях малых газовых примесей (HCl , HNO_3 , SO_2 , NH_3) – их среднее содержание и вариабельность в Екатеринбурге значительно больше, чем в фоновом районе. Самое большое превышение концентраций в городской зоне отмечено для HCl : в среднем в 4 раза, а максимальное зарегистрировано во второй декаде июля – в 16 раз.

4. Главными компонентами растворимой фракции аэрозоля в обоих районах являются SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Из них Na^+ и Cl^- обычно отражают влияние морских источников (в основном из-за июльских данных), а SO_4^{2-} , NH_4^+ и Ca^{2+} указывают на преимущественно антропогенное происхождение. В условиях города выявлена еще одна ассоциация – NO_3^- , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , также свидетельствующая о техногенных источниках примесей.

5. При сравнении среднего ионного состава аэрозоля в двух районах получен следующий результат: концентрации только двух ионов (PO_4^{3-} и NO_3^-) в Екатеринбурге больше, чем в КАО; по большинству других ионов (Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) и суммарной концентрации меньшие значения наблюдались в городе. Для выяснения причин такого результата отмечена необходимость проведения повторного эксперимента. Возможно, по ионному составу район КАО нельзя считать фоновым и зарегистрированные различия отражают не антропогенную составляющую, а пространственные неоднородности ионного состава внутри Екатеринбургской агломерации.

6. Корреляционный анализ показал хорошую взаимосвязь АОТ (в коротковолновой области) с объемными концентрациями мелкодисперсного аэрозоля в приземном слое и столбе атмосферы. Причем более высокими коэффициентами корреляции (до 0,79) отличается городская атмосфера. Наличие этих взаимосвязей дает возможность получать экспрессоценки концентраций приземного аэрозоля по данным наземных или спутниковых измерений АОТ.

7. Для всех характеристик аэрозоля, включая химический состав, отмечена согласованная (в разной степени) изменчивость в двух районах, что обусловлено общими для всего региона синоптическими процессами и источниками аэрозольных эмиссий. Выявлены также другие корреляционные связи между отдельными параметрами аэрозоля и ассоциациями ионов, но для обоснованных выводов необходимо подтверждение этих результатов на более представительном массиве данных. С этой целью летом 2015 г. в этих же районах был проведен повторный аэрозольный эксперимент, результаты которого будут обсуждены в нашей следующей работе.

Авторы работы выражают благодарность С.А. Бересневу, С.Ю. Горде (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия); П.Е. Захаровой, Д.В. Гламазде (Коуровская астрономическая обсерватория, Россия), М.В. Панченко, Д.М. Кабанову (Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия); В.Н. Holben, A.V. Smirnov (Центр космических полетов Годдарда (GSFC/NASA), Greenbelt, USA).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фундаментальных исследований ИПЭ УрО РАН № 15-ИПЭ-03, проекта № 14-921-1-10 фундаментальных и поисковых научных исследований, выполняемого в рамках соглашения о сотрудничестве УрФУ и УрО РАН, «Моделирование процессов переноса атмосферного аэрозоля», проекта № 15.4 Программы президиума РАН и ЦКП «Ультрамикроанализ»; Программы РАН № 0345 2015 0033 «Комплексные исследования различных геосистем Сибири в условиях меняющегося климата и техногенных воздействий».

1. Поддубный В.А., Полькин В.В., Сакерин С.М., Голобокова Л.П., Лужецкая А.П., Маркелов Ю.И., Дубинкина Е.С., Хуриганова О.И. Комплексный аэрозольный эксперимент на Среднем Урале. Часть 1. Условия проведения и результаты фотометрических измерений // Оптика атмосф. и океана. 2016. Т. 29, № 12. С. 1003–1010.
2. Hitzenberger R., Tohno S. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas (Uji, Japan and Vienna, Austria) – concentrations and size distributions // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 2153–2167.
3. Козлов В.С., Шмаргунов В.П., Панченко М.В., Чернов Д.Г., Козлов А.С., Малышкин С.Б. Сезонная изменчивость распределения сажи по размерам в атмосферном аэрозоле // Изв. вузов. Физ. 2015. № 12. С. 111–118.
4. Узегова Н.В., Антохин П.Н., Белан Б.Д., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Фофонов А.В. Выделение антропогенного вклада в изменение температуры, влажности, газового и аэрозольного состава городского воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 7. С. 589–596.
5. Таловская А.В., Симоненков Д.В., Филимоненко Е.А., Белан Б.Д., Язиков Е.Г., Рычкова Д.А., Ильинок С.С. Исследование состава пылевого аэрозоля на фоновой и городской станциях наблюдения в Томском регионе зимой 2012/13 г. // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 11. С. 999–1005.
6. Яушева Е.П., Панченко М.В., Козлов В.С., Терпугова С.А., Чернов Д.Г. Влияние города на аэрозольные характеристики атмосферы Академгородка г. Томска в переходные сезоны // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 11. С. 981–988.
7. Глазкова А.А., Кузнецова И.Н., Шалыгина И.Ю., Семутникова Е.Г. Суточный ход концентрации аэрозоля (PM_{10}) летом в Московском регионе // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 6. С. 495–500.
8. Кузнецова И.Н., Глазкова А.А., Шалыгина И.Ю., Нахаев М.И., Архангельская А.А., Звягинцев А.М., Семутникова Е.Г., Захарова П.В., Лезина Е.А. Сезонная и суточная изменчивость концентраций взвешенных частиц в приземном воздухе жилых районов Москвы // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 6. С. 473–482.
9. Козлов В.С., Панченко М.В., Яушева Е.П. Субмикронный аэрозоль и сажа приземного слоя в суточном ходе // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 7. С. 561–569; Kozlov V.S., Panchenko M.V., Yausheva E.P. Diurnal variations of the submicron aerosol and black carbon in the near-ground layer // Atmos. Ocean. Opt. 2011. V. 24, N 1. P. 30–38.
10. 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, 176. P. 1996.
11. Quality Assurance / Quality Control (QA/AC) Program for Wet Deposition Monitoring in East Asia. March 2000. 29 p.
12. Голобокова Л.П., Латышева И.В., Мордвинов В.И., Ходжер Т.В., Оболкин В.А., Потемкин В.Л. Особенности химического состава атмосферного аэрозоля на фоне экстремальных погодных условий на юге Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, № 8. С. 688–693.
13. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П. Сопоставление ионного состава атмосферных аэрозолей, отбираемых одновременно в разных точках Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15, № 5–6. С. 441–449.
14. Zhang Q., Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Allan J.D., Coe H., Ulbrich I.M., Alfarra M.R., Takami A., Middlebrook A.M., Sun Y.L., Dzepina K., Dunlea E.A., Docherty K.S., DeCarlo P.F., Salcedo D., Onasch T., Jayne J.T., Miyoshi T., Shimojo A., Hatakeyama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R.J., Rautiainen J., Sun J.Y., Zhang Y.M., Worsnop D.R. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes // Geophys. Res. Lett. 2007. V. 34. L13801. DOI: 10.1029/2007GL029979.
15. Behera S.N., Sharma M., Aneja V.P., Balasubramanian R. Ammonia in the atmosphere: A review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies // Environment Sci. Pollution Res. Int. 2013. V. 20, N 11. P. 8092–8131. DOI: 10.1007/s11356-013-2051-9.
16. Оболкин В.А., Нецовтаева О.Г., Голобокова Л.П., Потемкин В.Л., Зимник Е.А., Филиппова У.Г., Ходжер Т.В. Результаты многолетних исследований кислотных выпадений в районе Южного Байкала // Геогр. и природ. ресурсы. 2013. № 2. С. 66–73.
17. Shi Y., Xia Y., Lu B., Liu N., Zhang L., Li S.-J., Li W. Emission inventory and trends of NO_x for China, 2000–2020 // J. Zhejiang Univ. Sci. A. 2014. V. 15, N 6. P. 454–464. DOI: 10.1631/jzus.A1300379.
18. Lu Z., Zhang Q., Streets D. Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996–2010 // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 9839–9864.

V.A. Poddubnyi, V.V. Pol'kin, S.M. Sakerin, L.P. Golobokova, A.P. Luhzetskaya, Yu.I. Markelov, E.S. Dubinkina, O.I. Khuriganova. Complex aerosol experiment at the Middle Urals. Part 2. Aerosol characteristics in the near-ground atmospheric layer.

We carry out a comparative analysis of optical, microphysical, and chemical characteristics of aerosol, measured simultaneously in two Middle Ural regions: Yekaterinburg and Kaurovka astronomical observatory (background region). For most aerosol characteristics, the average values in urban zone are found to significantly exceed those in the background region; in particular, black carbon content is higher by a factor of 3.4, number concentration of large particles ($r > 0.5 \mu\text{m}$) is higher by a factor of 1.57, and aerosol mass concentration is higher by a factor of 1.36. An exception is ion composition of aerosol: concentrations of some ions are higher in Yekaterinburg, while concentrations of most other ions are higher in the background region. Among the main results, there is an identified "city–background" difference in the diurnal behavior of aerosol microphysical characteristics. A characteristic urban feature is minimal concentration of large particles and black carbon at midnight (04:00 LT), which can be explained by reduced effect of traffic and other technogenic sources.