

УДК 551.510.411

О временной изменчивости содержания ряда ионов в приземном растворимом аэрозоле в некоторых пунктах Южного Прибайкалья и Приморского края

В.Е. Павлов¹, Л.П. Голобокова², И.В. Хвостов¹, Т.В. Ходжер^{2*}

¹Институт водных и экологических проблем СО РАН

656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1

²Лимнологический институт СО РАН

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

Поступила в редакцию 14.07.2014 г.

Анализируется вопрос о 12-летних изменениях содержания ионов H^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ и SO_4^{2-} в растворимом аэрозоле, пробы которого отобраны в Мондах, в Южном Прибайкалье и на побережье Тихого океана. Несмотря на существенные дисперсии, логарифмы среднегеометрических концентраций ионов без их дифференциации на летние и зимние условия на ст. Монды, в г. Иркутске и на ст. Приморская за периоды 2001–2006 и 2007–2012 гг. в каждом из пунктов хорошо согласуются между собой: коэффициенты линейной корреляции превышают 0,96. Выведены соответствующие уравнения регрессии. Изучен вопрос об изменениях порядка расположения ионов по концентрациям в зависимости от пункта наблюдений. Приводится табличный материал по содержанию ионов, который может быть использован при моделировании химического состава частиц приземного аэрозоля в Юго-Восточной Сибири.

Ключевые слова: мониторинг атмосферы, ионный состав растворимых аэрозолей, нормальный логарифмический закон, корреляционный анализ, статистическое моделирование; atmospheric monitoring, ion content in soluble aerosols, log normal law, correlation analysis, statistical modeling.

Ранее нами уже рассматривался вопрос о содержании ионов в приземном растворимом аэрозоле на территории юго-востока Сибири и Приморского края. Анализу были подвергнуты аэрозольные пробы, отобранные в режиме мониторинга в г. Иркутске, на станциях Листвянка – побережье Южного Байкала, и Приморская, в Монголии, а также на высокогорной станции Монды [1–3]. Методики их отбора, определения концентраций ионов и сведения о погрешностях измерений изложены, помимо перечисленных, в работах [4–7]. Приведены результаты статистических исследований распределений ионов H^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ и SO_4^{2-} в вышеуказанных пунктах.

Начавшееся в 2001 г. и продолжающееся вплоть до настоящего времени систематическое исследование содержания ионов в приземном растворимом аэрозоле позволило оценить в первом приближении временные изменения их концентраций.

Ниже приводятся результаты статистического анализа [8–10] наблюдательных данных в летних (май–август) и зимних (ноябрь–февраль) условиях в течение двух периодов: с 2001 по 2006 и с 2007 по 2012 г. на станциях Монды (51,40° с.ш., 101,0° в.д.,

2005 м над у. м.), Иркутск (52,14° с.ш., 104,15° в.д., 469 м над у. м.), Листвянка (51,51° с.ш., 104,54° в.д., 470 м над у. м.) и Приморская (43,7° с.ш., 132,1° в.д., 85 м над у. м.). Заметим, что учет промежуточных периодов – весеннего и осеннего – практически не вносит каких-либо существенных особенностей в сезонный ход концентраций.

Было установлено, что имеют место значительные временные вариации концентраций исследуемых ионов C ($\mu\text{кг}/\text{м}^3$) в приземном аэрозоле [1, 2]. Даже в смежных пробах, отобранных в одном пункте с минимальным разрывом во времени (обычно около недели), нередки случаи, когда скачки концентраций C_i для отдельных ионов превышают один – два порядка. Эта изменчивость обусловлена целым рядом причин [11, 12]. К ним можно отнести следующие процессы: генерацию аэроионов в нижнюю атмосферу, их последующие преобразования из-за турбулентности приземного слоя при наличии аэрозольных частиц и долевой захват ионов растворимым аэрозоле.

Протекание этих процессов зависит от целого ряда факторов, что приводит к существенным вариациям концентраций. Поэтому при сопоставлении содержания ионов в аэрозольных пробах удобно пользоваться логарифмами значений $\lg C$. На такую необходимость указывает и то обстоятельство, что распределение величин C_i по числу проб чаще всего описывается не гауссовой, а логнормальной

* Владимир Евгеньевич Павлов (pavlov@iwer.ru); Илья Владимирович Хвостов (mikon@iwer.ru); Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru); Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru).

функцией [1]. Именно поэтому средние значения $\overline{\lg C}$ (или, как их эквивалент, среднегеометрические величины $C_{\text{ср}}$) с соответствующими среднеквадратическими отклонениями $\Delta \lg C$ должны составлять основу региональных моделей ионного состава приземного растворимого аэрозоля.

Первоначально рассмотрим результаты определения средних значений логарифмов концентраций $\overline{\lg C}$ со среднеквадратическими отклонениями $\Delta \lg C$ на ст. Монды без их разделения на летний и зимний сезоны в 2001–2006 и 2007–2012 гг. Данные представлены на рис. 1, *a*. Несмотря на большие дисперсии, средние величины хорошо согласуются между собой: коэффициент корреляции R равен 0,96. Уравнение регрессии имеет вид

$$\overline{\lg C}_{2007-2012} = k \overline{\lg C}_{2001-2006} + b, \quad (1)$$

где $k = 0,82 \pm 0,09$ и $b = 0,94 \pm 0,13$.

Для сравнения на рис. 1, *б* показаны результаты определения концентраций ионов в пункте с сильно загрязненным антропогенными выбросами приземным слоем воздуха – г. Иркутске. Здесь также отмечено большое значение коэффициента корреляции $R = 0,98$. Параметры k и b соответственно равны $1,04 \pm 0,05$ и $0,05 \pm 0,06$. Еще более тесная связь величин $\overline{\lg C}$ наблюдается в двух анализируемых периодах на ст. Приморская (рис. 1, *в*), расположенной вблизи побережья Тихого океана: $R = 0,995$. Здесь $k = 0,99 \pm 0,03$ и $b = 0,03 \pm 0,03$.

Близость коэффициентов R и k к единице, а b – к нулю во втором и третьем случаях свидетельствует о том, что средние значения логарифмов концентраций ионов за два периода наблюдений в г. Иркутске и на ст. Приморской практически не изменились. Более значимые, хотя не слишком существенные, различия наблюдаются на ст. Монды.

Особый интерес представляет изучение вопроса: меняется ли порядок расположения ионов по концентрациям в зависимости от пункта наблюдений. Об этом можно судить по данным табл. 1.

Порядок расположения средних значений логарифмов концентраций ионов можно условно представить в виде трех групп. В состав первой группы входят H^+ , Mg^{2+} и SO_4^{2-} . Они занимают неизменное положение в общем списке по вертикали: первую, вторую и девятую строки. Во вторую группу (с третьей по пятую строки) входят Na^+ , K^+ и Cl^- , которые могут по вертикали менять свое положение в зависимости от пункта отбора. То же самое можно сказать и о третьей группе (с шестой по восьмую строки), включающей NO_3^- , Ca^{2+} и NH_4^+ . Вторая и третья группы между собой не перекрываются. Следует акцентировать внимание на том факте, что отмечаемые различия концентраций заметно меньше среднеквадратических отклонений.

В табл. 2 приведены сводные данные по среднегеометрическим концентрациям $C_{\text{ср}}$, средним логарифмам $\overline{\lg C}$ и среднеквадратическим отклонениям

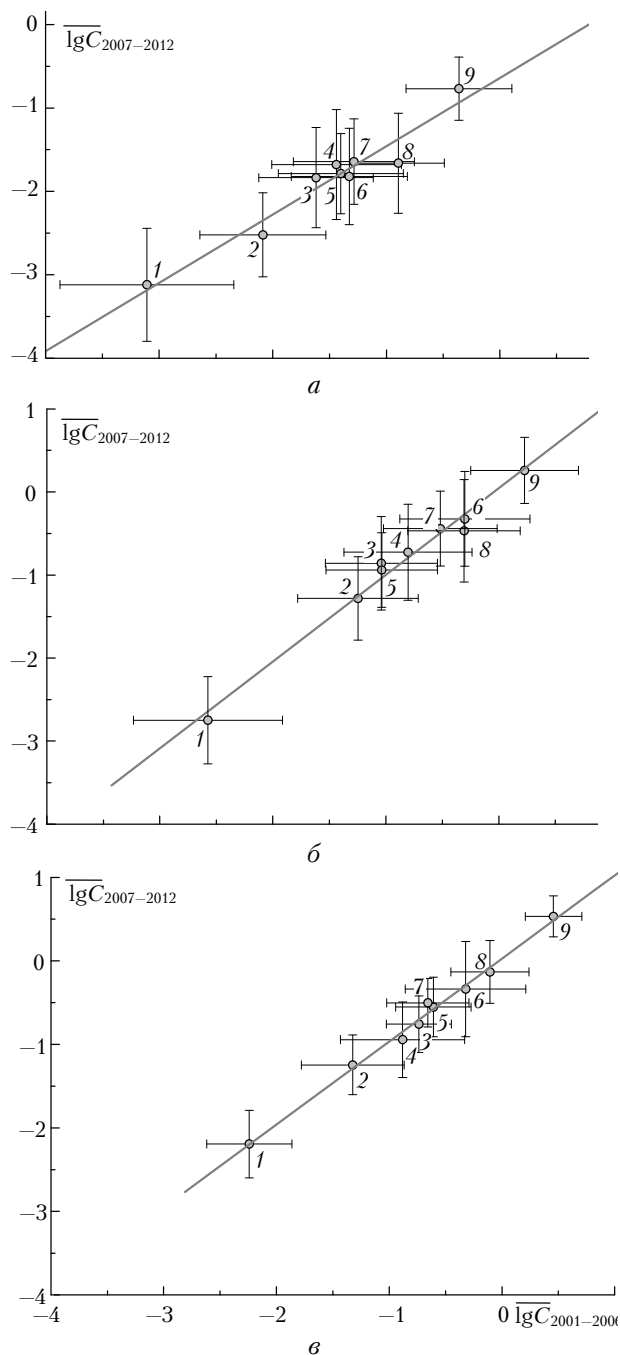


Рис. 1. Связь между средними значениями логарифмов концентраций главных ионов на станциях Монды (*a*), Иркутск (*б*) и Приморская (*в*) в пробах 2001–2006 и 2007–2012 гг.: 1 – H^+ ; 2 – Mg^{2+} ; 3 – Na^+ ; 4 – Cl^- ; 5 – K^+ ; 6 – NO_3^- ; 7 – Ca^{2+} ; 8 – NH_4^+ ; 9 – SO_4^{2-}

$\Delta \lg C$ отдельно в теплые и холодные периоды исследуемых лет, которые могут быть использованы для решения некоторых задач, связанных с электрическими полями, процессами коагуляции и седиментации частиц и т.п. Нами они были использованы для решения вопроса о сезонных изменениях содержания ионов в разных пунктах отбора проб. Речь пойдет об анализе данных за 12-летний период наблюдений.

Таблица 1

**Иерархия ионов по средним логарифмам концентраций C (мкг/л),
вычисленным за 12-летний период на четырех станциях мониторинга**

№ строки	Монды			Иркутск			Листвянка			Приморская		
	Ион	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$	Ион	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$	Ион	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$	Ион	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$
1	H ⁺	-3,11	0,73	H ⁺	-2,66	0,60	H ⁺	-2,29	0,43	H ⁺	-2,22	0,39
2	Mg ²⁺	-2,25	0,58	Mg ²⁺	-1,26	0,52	Mg ²⁺	-1,72	0,45	Mg ²⁺	-1,28	0,41
3	Na ⁺	-1,70	0,55	K ⁺	-0,99	0,47	Na ⁺	-1,14	0,45	Cl ⁻	-0,92	0,50
4	K ⁺	-1,55	0,56	Na ⁺	-0,95	0,54	K ⁺	-1,14	0,46	Na ⁺	-0,75	0,32
5	Cl ⁻	-1,54	0,62	Cl ⁻	-0,76	0,57	Cl ⁻	-1,09	0,62	K ⁺	-0,58	0,35
6	NO ₃ ⁻	-1,50	0,59	Ca ²⁺	-0,48	0,48	Ca ²⁺	-0,95	0,48	Ca ²⁺	-0,58	0,34
7	Ca ²⁺	-1,41	0,55	NH ₄ ⁺	-0,39	0,57	NO ₃ ⁻	-0,80	0,52	NO ₃ ⁻	-0,33	0,55
8	NH ₄ ⁺	-1,15	0,60	NO ₃ ⁻	-0,31	0,57	NH ₄ ⁺	-0,56	0,50	NH ₄ ⁺	-0,12	0,36
9	SO ₄ ²⁻	-0,50	0,48	SO ₄ ²⁻	0,24	0,44	SO ₄ ²⁻	0,05	0,39	SO ₄ ²⁻	0,50	0,25

Таблица 2

**Среднегеометрические значения $C_{ср}$, средние логарифмы $\overline{\lg C}$
и среднеквадратические отклонения логарифмов концентраций $\Delta \lg C$ ионов**

Ион	Ноябрь–февраль						Май–август					
	2001–2006 гг.			2007–2012 гг.			2001–2006 гг.			2007–2012 гг.		
	$C_{ср}$	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$	$C_{ср}$	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$	$C_{ср}$	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$	$C_{ср}$	$\overline{\lg C}$	$\Delta \lg C$
Монды												
H ⁺	0,00062	-3,21	0,56	0,00080	-3,10	0,68	0,00102	-2,99	0,92	0,00085	-3,07	0,51
SO ₄ ²⁻	0,33	-0,48	0,55	0,17	-0,78	0,32	0,54	-0,27	0,37	0,20	-0,70	0,40
NO ₃ ⁻	0,033	-1,48	0,49	0,013	-1,88	0,48	0,075	-1,12	0,41	0,011	-1,94	0,61
Cl ⁻	0,045	-1,35	0,58	0,016	-1,80	0,61	0,035	-1,46	0,54	0,024	-1,62	0,64
NH ₄ ⁺	0,13	-0,90	0,34	0,021	-1,68	0,56	0,12	-0,92	0,42	0,024	-1,62	0,62
Na ⁺	0,018	-1,73	0,45	0,013	-1,88	0,46	0,035	-1,45	0,47	0,011	-1,96	0,59
K ⁺	0,029	-1,53	0,54	0,016	-1,79	0,45	0,055	-1,26	0,49	0,018	-1,76	0,51
Mg ²⁺	0,0050	-2,30	0,57	0,0020	-2,71	0,38	0,013	-1,89	0,42	0,0046	-2,34	0,60
Ca ²⁺	0,039	-1,41	0,50	0,015	-1,81	0,53	0,065	-1,19	0,51	0,034	-1,46	0,53
Иркутск												
H ⁺	0,0026	-2,59	0,50	0,0033	-2,48	0,47	0,0041	-2,39	0,62	0,0011	-2,94	0,57
SO ₄ ²⁻	3,56	0,55	0,40	2,65	0,42	0,41	1,00	0,00	0,48	1,35	0,13	0,35
NO ₃ ⁻	0,99	-0,01	0,50	0,90	-0,04	0,46	0,31	-0,51	0,58	0,25	-0,59	0,59
Cl ⁻	0,24	-0,63	0,57	0,29	-0,54	0,57	0,11	-0,95	0,57	0,10	-1,02	0,55
NH ₄ ⁺	0,96	-0,02	0,46	0,65	-0,19	0,56	0,35	-0,46	0,45	0,15	-0,82	0,66
Na ⁺	0,142	-0,85	0,53	0,189	-0,72	0,56	0,067	-1,17	0,43	0,089	-1,05	0,56
K ⁺	0,118	-0,93	0,49	0,142	-0,85	0,52	0,088	-1,06	0,56	0,102	-0,99	0,43
Mg ²⁺	0,088	-1,06	0,48	0,049	-1,31	0,55	0,046	-1,34	0,54	0,050	-1,30	0,48
Ca ²⁺	0,48	-0,32	0,42	0,33	-0,48	0,49	0,22	-0,65	0,52	0,39	-0,41	0,46
Листвянка												
H ⁺	0,0054	-2,27	0,45	0,0061	-2,21	0,35	0,0066	-2,18	0,55	0,0040	-2,39	0,34
SO ₄ ²⁻	1,62	0,21	0,42	1,09	0,04	0,31	1,08	0,04	0,46	0,84	-0,07	0,31
NO ₃ ⁻	0,33	-0,48	0,48	0,18	-0,74	0,40	0,16	-0,79	0,60	0,07	-1,15	0,53
Cl ⁻	0,14	-0,84	0,68	0,05	-1,28	0,48	0,12	-0,92	0,61	0,04	-1,36	0,56
NH ₄ ⁺	0,55	-0,26	0,33	0,19	-0,73	0,38	0,49	-0,31	0,40	0,12	-0,91	0,53
Na ⁺	0,104	-0,98	0,45	0,069	-1,16	0,39	0,069	-1,16	0,38	0,050	-1,30	0,41
K ⁺	0,095	-1,02	0,39	0,053	-1,28	0,42	0,085	-1,07	0,50	0,069	-1,16	0,40
Mg ²⁺	0,039	-1,41	0,39	0,015	-1,81	0,43	0,022	-1,66	0,43	0,014	-1,87	0,39
Ca ²⁺	0,14	-0,85	0,51	0,11	-0,96	0,43	0,10	-0,98	0,64	0,10	-1,00	0,35
Приморская												
H ⁺	0,0056	-2,25	0,46	0,0086	-2,07	0,48	0,0064	-2,19	0,27	0,0053	-2,28	0,32
SO ₄ ²⁻	3,59	0,56	0,24	4,59	0,66	0,14	2,25	0,35	0,24	2,87	0,46	0,24
NO ₃ ⁻	1,01	0,00	0,50	1,11	0,05	0,42	0,21	-0,68	0,35	0,17	-0,76	0,44
Cl ⁻	0,15	-0,83	0,56	0,14	-0,84	0,46	0,11	-0,97	0,54	0,08	-1,08	0,41
NH ₄ ⁺	1,06	0,02	0,37	1,18	0,07	0,25	0,56	-0,25	0,31	0,54	-0,26	0,29
Na ⁺	0,18	-0,75	0,30	0,18	-0,76	0,29	0,17	-0,78	0,24	0,18	-0,75	0,28
K ⁺	0,43	-0,36	0,24	0,54	-0,27	0,22	0,14	-0,85	0,22	0,15	-0,81	0,27
Mg ²⁺	0,059	-1,23	0,36	0,071	-1,15	0,22	0,030	-1,52	0,51	0,042	-1,37	0,41
Ca ²⁺	0,30	-0,53	0,34	0,40	-0,40	0,23	0,14	-0,86	0,31	0,23	-0,64	0,26

В табл. 3 приведены значения отношения $\eta = C_{\text{ср}}^T / C_{\text{ср}}^X$ среднегеометрических концентраций, определенных по данным наблюдений в теплые C^T (май–август) и в холодные C^X (ноябрь–февраль) периоды года. Звездочкой отмечены случаи, когда во временном ходе величины C намечался тренд, вследствие чего вычисление средних значений за 12-летний период было не вполне корректным.

Таблица 3

Отношения среднегеометрических концентраций ионов, измеренных в теплые и холодные периоды 2001–2011 гг.

Ион	Монды	Иркутск	Листвянка	Приморская
H ⁺	1,40	0,75	0,89	0,83
SO ₄ ²⁻	1,50	0,38	0,74*	0,62*
NO ₃ ⁻	1,79	0,30	0,45	0,18
Cl ⁻	1,10	0,39	0,95*	0,64
NH ₄ ⁺	1,12*	0,30	0,81	0,50
Na ⁺	1,47	0,47	0,71	0,97
K ⁺	1,67	0,73	1,14	0,30
Mg ²⁺	2,63	0,74	0,76	0,56
Ca ²⁺	1,94	0,75	0,83	0,51

Из табл. 2 следует, что на станциях Иркутск, Листвянка и Приморская зимние концентрации ионов в аэрозолях больше летних. Поскольку последние определяются в единицах (мкг/м³), где кубический метр соответствует объему прокачанного воздуха при заборе пробы, то концентрация сорбированных в растворимом аэрозоле ионов C (мкг/м³) зависит как от количества, так и от физико-химических свойств аэрозольных частиц. Роль антропогенного фактора, способствующего накоплению частиц в самом нижнем слое атмосферы, в холодное время года в городах и населенных пунктах вследствие появления инверсионных слоев становится более значимой по сравнению с теплым периодом. Видимо, то же самое можно отнести и к океану, поставляющему в прибрежные районы зимой большее число мелких частиц.

От всех обсуждавшихся выше данных отличаются результаты по высокогорной станции Монды. Скорее всего, здесь роль верхних слоев тропосферы в формировании ионного состава аэрозолей по сравнению с равнинными территориями становится весьма значимой. Высокая прозрачность воздуха, длительная освещенность его нижних слоев при высоком положении Солнца над горизонтом обеспечивают летом большие потоки ионизирующего ультрафиолетового излучения по сравнению с зимними условиями. Это может быть основной причиной того, что коэффициент η превышает единицу.

В заключение отметим, что численные данные табл. 2 могут послужить хорошей основой для модельных построений состава аэрозолей приземного воздуха на юге Восточной Сибири и в Приморье.

1. Golobokova L.P., Pavlov V.E., Khostov I.V., Khodzhher T.V. Distribution of Some Ions and Minor Gaseous Components by Concentrations in the Atmospheric Surface Layer of Some Regions in Eastern Siberia and the Far East // *Izv., Atmos. Ocean. Phys.* 2011. V. 47, iss. 3. P. 329–335. DOI: 10.1134/0001433811030066.
2. Голобокова Л.П., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Филиппова У.Г., Павлов В.Е., Хвостов И.В., Ходжер Т.В. Корреляционные соотношения между концентрациями ряда ионов в растворимых фракциях аэрозолей на Азиатском континенте // *Оптика атмосф. и океана.* Т. 24, № 5. 2011. С. 483–487.
3. Ходжер Т.В., Потемкин В.Л., Голобокова Л.П., Оболкин В.А., Нецветова 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.
4. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 542 с.
5. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. Микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // *Ж. анал. химии.* 1999. Т. 54, № 9. С. 962–965.
6. ICS-3000 Ion Chromatography System Operator's Manual // Document N 065031. 2008. 392 p.
7. Manual for sampling and chemical analysis. ЕМЕР/ССС-Repjrt 1/95/0-7726/June 1995. 176 p.
8. Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В. Мезомасштабная устойчивость в распределении ряда химических элементов в снеговом покрове Алтайского края // *Докл. РАН.* 2006. Т. 406, № 4. С. 544–547.
9. ГОСТ Р 50779 ИСО 5479-2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 30 с.
10. Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В. Вычислительная схема для систематизации распределений химических элементов по концентрациям в антропогенном аэрозоле // *Вычислительные технологии.* Т. 13. Вестн. Казахского национального университета им. Аль-Фараби. Сер. Математика, механика, информатика. № 4(59). Совместный выпуск. Часть 3. 2008. С. 21–26.
11. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н. Динамика ионного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири в 1996–2004 гг. // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19, № 6. С. 492–498.
12. Гаранина И.А. Математическое моделирование вертикальной составляющей напряженности квазистационарного электрического поля для приземного слоя атмосферы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Братск, 2009. 27 с.

V.E. Pavlov, L.P. Golobokova, I.V. Khvostov, T.V. Khodzhher. On temporal variability of ion content in surface soluble aerosol in some sites of the Southern Baikal and Primorsky Krai.

The issue of 12-year changes in the content of H⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, K⁺, NO₃⁻, Ca²⁺, NH₄⁺, and SO₄²⁻ ions in soluble aerosol sampled in Mondy settlement, Southern Baikal, and on the Pacific coast is considered. In 2001–2006 and 2007–2012, despite a pronounced dispersion, the logarithms of geometric mean ion concentrations, without their seasonal differentiation, were in good agreement at Mondy station, Irkutsk, and Primorskaya station. The linear correlation coefficients were more than 0.96. The corresponding regression equations were derived. The issue of changing the ion order by concentration at different observation stations is studied. Tabular material on the content of ions, which can be used in modeling the chemical composition of ground aerosol particles in the South-Eastern Siberia is given.