

Л.П. Голобокова, Т.А. Ходжер, Т.В. Ходжер

Современная оценка сухих осадений химических веществ на подстилающую поверхность в разных районах азиатской территории России

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 6.02.2007 г.

Сделана современная оценка поступления растворимых веществ с сухими выпадениями (газовые примеси, аэрозоль) в разных районах байкальской природной территории (станции Иркутск, Листвянка, Монды) и Приморского края (ст. Приморская). Показана сезонная и межгодовая динамика этих веществ, зависящая как от физико-географических условий местности, климатических параметров, так и от степени антропогенного влияния. Отмечен положительный тренд поступления веществ на подстилающую поверхность в районе байкальской природной территории по сравнению с поступлениями в 80-х гг. XX в. Проведено исследование байкальского аэрозоля с помощью сканирующей электронной микроскопии, показаны основные типы аэрозольных частиц, встречающиеся в Байкальском регионе.

Введение

Интенсивность сухих осадений химических веществ зависит от метеорологических условий (в основном от турбулентности атмосферы), а также от физических и химических свойств подстилающей поверхности. Прямые измерения сухих осадений чрезвычайно сложны и поэтому крайне немногочисленны. Кроме того, они могут считаться приемлемыми только для тех условий и для того периода времени, в которых они проводились. Ранее на байкальской природной территории (БПТ) такие измерения были осуществлены над водной поверхностью на нескольких станциях в прибрежных районах Байкала [1]. Это позволило оценить соотношение годовых сумм влажных и сухих осадений на всю акваторию озера. В таких случаях для ориентировочных оценок использовались данные по концентрациям примесей в атмосфере и известным оценкам скоростей осадения соответствующих примесей. Этот способ широко применяется в различных математических моделях. Экспериментальные оценки скоростей сухого осадения имеют довольно большой разброс (для сульфатов от 0,1 до 2,0 см/с). Наибольшие скорости обычно присущи шероховатым влажным поверхностям (например, влажный лес), наименьшие — ровным, сухим или замершим поверхностям [2]. Подобных прямых измерений интенсивности сухих осадений на станциях мониторинга атмосферы БПТ (Монды, Листвянка, Иркутск) не проводилось.

Материалы и методы исследования

Основой для расчета послужил экспериментальный материал, полученный для растворимой фракции сухих осадений за период 2000–2006 гг. (ат-

мосферные аэрозоли, газовые примеси). Отбор проб проводился в разных районах Байкальского региона на трех наземных станциях непрерывного мониторинга, отражающих различные условия атмосферы (глобальный или региональный фон, а также антропогенное влияние на состав атмосферы) [3]. Для исследования переноса примесей воздушными потоками из районов Сибири в сторону Тихого океана сухие выпадения отбирались на ст. Приморская, расположенной в Приморском крае.

Станции Приморская, Листвянка и Монды находятся в лесных районах, поэтому здесь можно ожидать высоких скоростей сухого осадения атмосферных примесей. Высокой шероховатостью обладают городские застройки (ст. Иркутск), что также должно способствовать повышению скорости осадения.

Для детальной систематизации индивидуальных аэрозольных частиц, их форм и размеров проведено исследование байкальского аэрозоля с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Philips SEM 505M, который обеспечивает большую глубину фокуса, высокую контрастность изображений и широкий диапазон изменения увеличений (до 10^{-9} м). Для анализа индивидуальных частиц отбор проб производился на фильтры Nuclepore ($d = 0,45$ мкм, средний объем прокачиваемого воздуха $V = 0,225$ м³). Образцы байкальского аэрозоля были исследованы при увеличении от $3,12 \cdot 10^{-2}$ м для крупных биологических образцов, $1,41 \cdot 10^{-4}$ м — для мелких углеродных частиц. Фотографирование образцов осуществлялось с помощью специально разработанного программного обеспечения, преобразующего сигнал со сканирующего электронного микроскопа в цифровое изображение на компьютер IBM-PC. Прямое соединение (микроскоп — автоматизированное рабочее место PC) позволяет получать качественные снимки

с высоким разрешением, а также сокращает общее количество ошибок при переносе изображения в РС. С помощью РЭМ можно установить происхождение аэрозолей, что помогает решать задачи количественной оценки вклада отдельных источников в составе аэрозольного вещества.

Результаты и обсуждение

Осаждение отдельных элементов из атмосферы на подстилающую поверхность может быть определено как произведение концентрации элемента в атмосфере на скорость его осаждения в наблюдаемый отрезок времени. Скорость осаждения элемента – величина, зависящая от размера и плотности частиц, в которых данный элемент находится, от метеорологических условий и характера подстилающей поверхности. В наших расчетах использованы средние значения скоростей осаждения элементов, полученные для территорий умеренных зон бывшего Советского Союза, схожих с физико-географическими условиями станций наблюдения.

Поступление веществ из атмосферы рассчитывали по формуле

$$D = CV\Delta t,$$

где D – поступление веществ; C – средняя концентрация за период Δt ; V – скорость сухих осадений с учетом типа поверхности и определенных климатических условий [4]. Основой для расчетов послужили концентрации веществ (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^-) в растворимой фракции аэрозолей и малых газовых примесей (SO_2 ,

$\text{HNO}_{3\text{газ}}$, $\text{HCl}_{\text{газ}}$, NH_3), отбираемые в приземном слое воздуха на станциях мониторинга. Это дало возможность более корректно рассчитать поступление элементов (S, N, Cl, C, H, Na, K, Ca, Mg) растворимых химических соединений на подстилающую поверхность с сухими осадениями.

На рис. 1 показаны типичные аэрозольные частицы, наблюдавшиеся в атмосфере БПТ. Исследование химического состава растворимой фракции сухих атмосферных выпадений вскрыло как их схожесть, так и принципиальные отличия. В настоящий период в Байкальском регионе прослеживается тенденция к снижению в атмосфере массы растворимых химических соединений на аэрозольных частицах. В течение 2000–2006 гг. в приземной атмосфере станций Иркутск и Листвянка отмечено сокращение абсолютной массы ионов в аэрозолях по сравнению с их массой в 1991–1999 гг. на 25 и 36% соответственно. Уменьшение их массы происходит в основном за счет снижения концентраций ионов NH_4^+ , SO_4^{2-} и HCO_3^- . Наибольшая сумма ионов в химическом составе растворимой фракции атмосферных аэрозолей за период 2000–2006 гг. ($7,05 \text{ мкг/м}^3$) наблюдалась на ст. Иркутск (промышленный центр), наименьшая – на фоновой ст. Монды ($1,25 \text{ мкг/м}^3$). Возможно, значительную роль в изменении качественного и количественного состава аэрозолей играет потепление климата, сопровождающееся увеличением количества атмосферных осадков [5]. Одновременно с понижением количества растворимых ингредиентов в аэрозольном веществе в атмосфере БПТ наблюдается рост концентраций кислотообразующих газов, содержащих серу и азот.

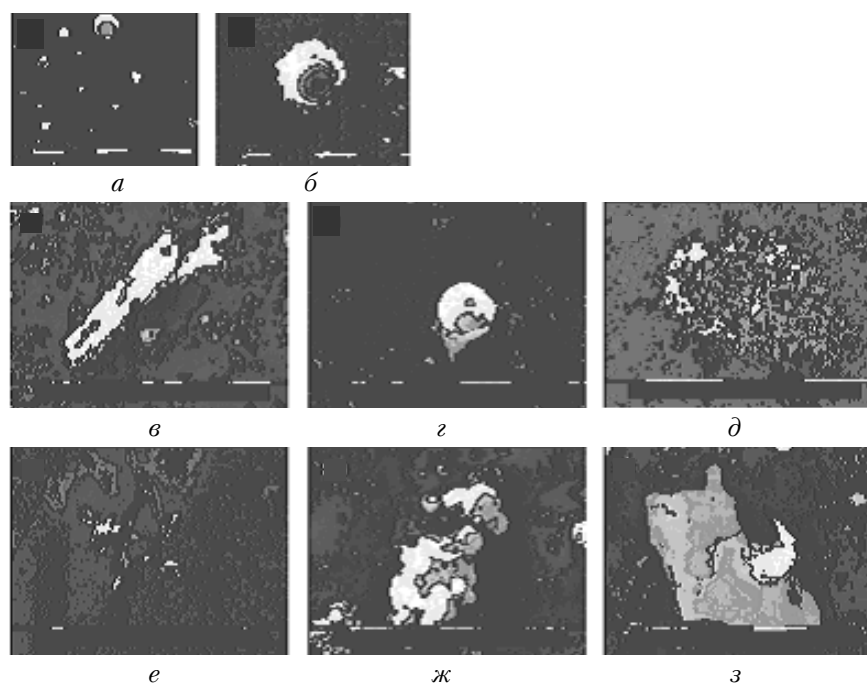


Рис. 1. Индивидуальные аэрозольные частицы в атмосфере БПТ (изображения получены с помощью РЭМ): *а, б* – углеродные частицы, образовавшиеся при горении угля (г. Иркутск); *в* – агрегат минеральных частиц (район Среднего Байкала); *г* – биологический объект (циста) над акваторией оз. Байкал; *д* – конгломерат (остаток целлюлозы) выбросов в р-не БЦБК; *е* – биоаэрозоль; *ж* – скопление минеральных и углеродных частиц (р-н Южного Байкала); *з* – терригенные частицы (ст. Монды)

На ст. Приморская, в отличие от станций мониторинга БПТ, за период 2002–2006 гг. происходит постепенное повышение концентраций растворимых веществ на аэрозольных частицах за счет ионов NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} (рис. 2).

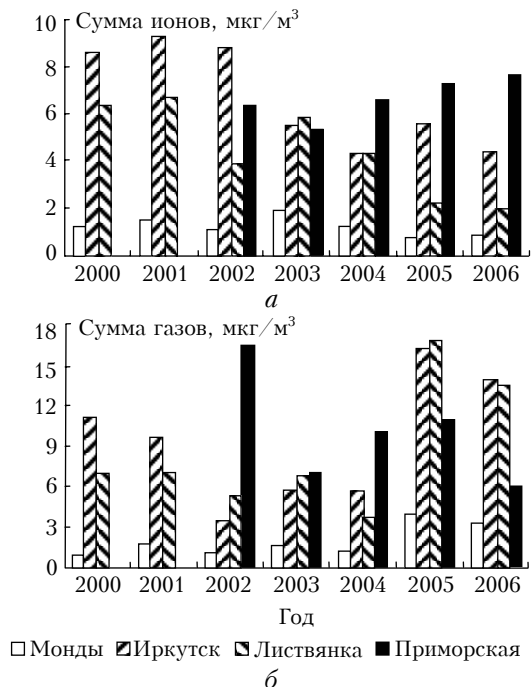


Рис. 2. Среднегодовые значения суммарного содержания ионов (а) и газовых примесей (NH_3 , SO_2 , $\text{HCl}_{\text{газ}}$, $\text{HNO}_{3\text{газ}}$) (б) на станциях мониторинга БПТ и ст. Приморская

Как показали расчеты, наблюдающиеся тенденции в изменении количественных характеристик химического состава растворимых ингредиентов атмосферных сухих выпадений сохраняются и при осаждении веществ на подстилающую поверхность.

С растворимой фракцией атмосферных аэрозолей в районе г. Иркутска осаждается в среднем около 400 мг/м^2 суммарной массы ионов в год при размахе колебаний от 670 мг/м^2 в 2001 г. до 240 мг/м^2 в 2006 г., на ст. Листвянка – 280 мг/м^2 при размахе от 430 мг/м^2 в 2000 г. до 120 мг/м^2 в 2005 г. (рис. 3).

Наименьшие величины потоков ионов зарегистрированы в районе фоновой ст. Монды, где за последние шесть лет при средней величине, равной 81 мг/м^2 в год, за период 2005–2006 гг. их количество сократилось до $46\text{--}61 \text{ мг/м}^2$ в год. Очевидно, что на станциях мониторинга БПТ наблюдается снижение осаждения растворимых веществ на подстилающую поверхность. На ст. Приморская в период 2002–2006 гг.

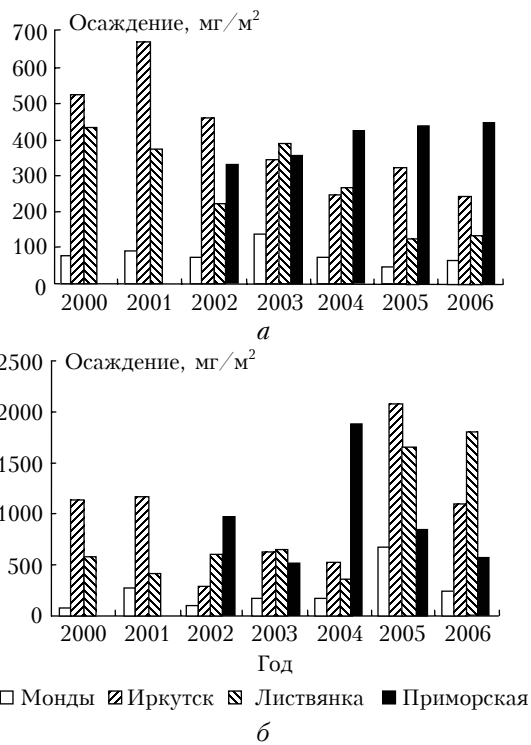


Рис. 3. Среднегодовые значения осаждения суммарного содержания ионов (а) и газовых примесей (NH_3 , SO_2 , $\text{HCl}_{\text{газ}}$, $\text{HNO}_{3\text{газ}}$) (б) на станциях мониторинга БПТ и ст. Приморская

поступает около 400 мг/м^2 в год растворимых соединений при колебании от 330 мг/м^2 в 2002 г. до 450 мг/м^2 в 2006 г.

Общее количество элементов, поступающих на поверхность в районах исследования с растворимыми соединениями на аэрозольных частицах и газовых компонентах, показано в таблице.

Количество элементов, осаждающихся на подстилающую поверхность с растворимой фракцией аэрозолей, на всех станциях составляет около 30% от их суммарного поступления с газовыми примесями и аэрозольным веществом.

Наибольшая доля в общем количестве осаждающихся элементов с растворимыми веществами приходится на окисленные формы серы и азота, их потоки составляют более 80% от общего числа потоков растворимых веществ. Минимальные ежемесячные величины осаждения серы в виде SO_4^{2-} определены на ст. Монды: они варьировали от $0,3$ до $0,8 \text{ мг/м}^2$ зимой и от $0,8$ до $3,1 \text{ мг/м}^2$ летом (рис. 4). Поступление серы в виде SO_2 на этой станции в холодный период было близко к величинам потоков серы,

Среднегодовое количество элементов, поступающих с растворимыми веществами при сухих осадениях на станциях мониторинга, мг/м^2 , за период 2000–2006 гг.

Станция	C	S ($\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ + $\text{S}-\text{SO}_2$)	N ($\text{N}-\text{NO}_3^-$ + $\text{N}-\text{HNO}_{3\text{газ}}$)	Cl ($\text{Cl}-\text{Cl}^-$ + $\text{Cl}-\text{HCl}_{\text{газ}}$)	Na + K + Mg + Ca	H	Сумма
Монды	2,2	89	36	52	11	0,1	190
Иркутск	13,6	455	113	103	56	0,2	741
Листвянка	8,1	368	116	77	31	0,1	600
Приморская	5,4	368	222	122	54	0,3	772
Байкал [4]		290 ± 174	30 ± 18	—	—	—	—

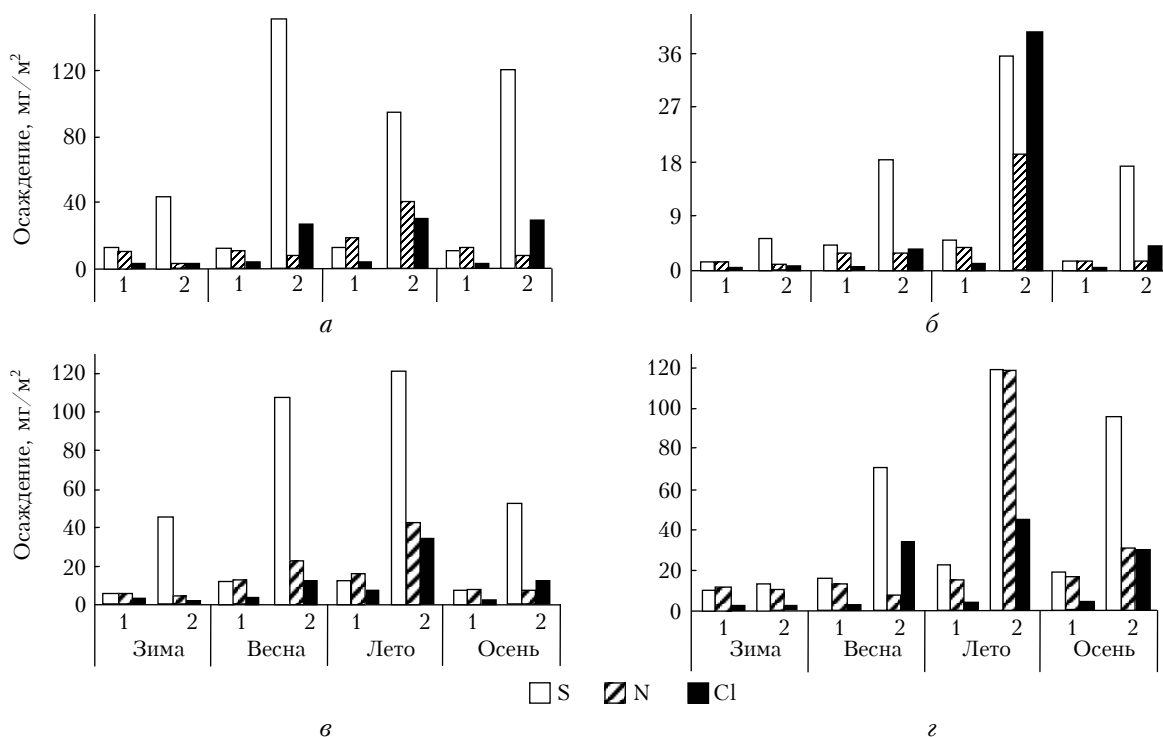


Рис. 4. Среднегодовое осаднение подкисляющих компонентов на поверхность с аэрозольным веществом (1) и газовыми компонентами (2) на ст. Иркутск (а), Монды (б), Листвянка (в), Приморская (г) за период 2000–2006 гг. (Данные просуммированы за 3 мес каждого климатического сезона)

поступающей с $\text{SO}_2^{-,4}$, а в теплый — повышалось от 1,8 до 8,4 мг/м². На ст. Иркутск, Листвянка и Приморская сезонная динамика потоков серы аналогична как для фоновой станции, но в количественном отношении потоки серы выше в 3–4 раза, при этом осаднение серы в виде SO_2 также больше, чем в виде $\text{SO}_2^{-,4}$.

Величина потоков азота, аналогично поступлению серы на ст. Иркутск, Листвянка и Приморская выше с газовыми примесями ($\text{HNO}_3_{\text{газ}}$), чем с аэрозольным веществом (NO_3^-), особенно в теплый период. На ст. Монды осаднение азота в виде $\text{HNO}_3_{\text{газ}}$ меньше, чем на других станциях, но его максимум также наблюдается в теплое время года. Потоки азота с высокими значениями в летний период в виде NO_2 показаны и в работе [4] для западных регионов бывшего СССР и для равнин Центральной Азии.

По сравнению с 1980-ми гг. потоки серы с растворимыми веществами на поверхность БПТ возросли в среднем на 20%, азота — до 70% [4]. Осаднение щелочных и щелочноземельных металлов варьирует в пределах 5–8%, ионов водорода — 0,05% от общего числа осаждающихся элементов с растворимыми веществами.

Заключение

На большом экспериментальном материале, полученном в разных районах азиатской территории России, проведены оценки осаднения элементов растворимых веществ с газовыми и аэрозольными приме-

сями из атмосферы на подстилающую поверхность. Установлена их сезонная и межгодовая динамика, зависящая как от физико-географических условий территорий, так и степени антропогенного влияния.

В настоящий период (2000–2006 гг.) по сравнению с 80-ми гг. XX в. на подстилающую поверхность БПТ возросли потоки серы (до 20%) и азота (до 70%).

Проведенные расчеты важны для определения баланса и круговорота веществ в различных водных и наземных экосистемах.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследовательского фонда министерства окружающей среды Японии.

1. *Оболкин В.А., Ходжер Т.В.* Годовое поступление из атмосферы сульфатов и минерального азота в регионе оз. Байкал // Метеорол. и гидрол. 1990. № 7. С. 71–76.
2. *Summers P.W.* A Global perspective on acid deposition, its sources and atmospheric transport // Water quality bulletin. 1983. V. 8. N 2. P. 81–88.
3. *Ходжер Т.В.* Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. М.: Ин-т географии РАН, 2005. 44 с.
4. *Paramonov S., Ryaboshapko A., Gromov S., Granat L., Rodhe H.* Sulfur and nitrogen compounds in air and precipitation over the former Soviet Union in 1980–1995 // Report CM-95/ International Meteorological Institute. Stockholm, 1999. 42 p.
5. *Состояние и комплексный мониторинг природной среды и климата. Пределы измерений / Под ред. Ю.А. Израэля.* М.: Наука, 2002. 248 с.

L.P. Golobokova, T.A. Khodzher, T.V. Khodzher. **Up-to-date estimate of dry precipitation of chemical matters on the underlying surface in different regions of Asian Russia.**

An up-to-date estimate of the entry of dissoluble substances with dry falls (gas admixtures, aerosol) in different regions of Baikal natural areas (Irkutsk, Listvyanka, Mondy Stations) and Primorsky Region (Primorskaya Station) was fulfilled. A seasonal and interannual dynamic of these substances depending both on physical and geographical conditions of the area, climatic parameters and on the degree of anthropogenic impact was revealed. A positive trend of the entry of the substances on the underlying surface in Baikal natural area in comparison with the 80s of the last century was registered. The Baikal aerosol was studied with the help of scanning electron microscopy, main types of aerosol particles of Baikal region were shown.