

Б.Д. Белан, Г.А. Ивлев, Т.М. Рассказчикова,
Д.В. Симоненков, А.В. Фофонов

Исследование химического состава атмосферного аэрозоля в городах Сибири. Ч. 2. Микромасштабная и сезонная изменчивость приземного аэрозоля в г. Новосибирске

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 11.07.2005 г.

Продолжает цикл исследований, выполняемых авторами по междисциплинарному проекту СО РАН «Экология промышленных городов Сибири». В первой части приводилась сравнительная характеристика состава воздуха ряда городов Сибири в зимний период. Во второй части рассматривается сезонная динамика химического состава аэрозоля в Новосибирске. В ходе исследования выявлены особенности формирования аэрозоля в городе за счет как природных, так и антропогенных источников.

Первая часть нашего исследования [1] была посвящена описанию методов и средств эксперимента по изучению экологии промышленных городов Сибири. Описывались синоптические условия его проведения, общая динамика неорганической компоненты приземного аэрозоля в городах Восточной Сибири, подробно рассматривались результаты определения химического состава частиц, как ионно-элементного (до 22 элементов, 8 ионов), так и микрокомпонентного (14 приоритетных ПАУ) состава на примере трех городов Иркутско-Черемховского промышленного района. В настоящем сообщении акцент сделан на сезонной изменчивости аэрозоля в одном городе — Новосибирске.

Место, время, условия проведения эксперимента

Отбор проб аэрозоля с целью последующего анализа его химического состава проводился в дневные часы 19 марта и 30 июля 2004 г. в г.Новосибирске во время движения автомобиля и на остановках. На рис. 1 представлен непрерывный ход концентрации окиси углерода в течение первого дня измерений, которые начинались в 9:50 в северной точке маршрута, в районе городского аэропорта «Северный», и заканчивались в 15:50 в южной точке в Академгородке.

Участки пиковых концентраций СО соответствовали маршрутам передвижения мобильной станции между пунктами пробоотбора аэрозоля (рис. 2). Три первых переезда мобильной станции проходили по оживленным трассам внутри города; последний участок маршрута пролегал по хорошо продуваемой объездной дороге между городом и Академгородком.

Пункты пробоотбора аэрозоля выбирались на максимально возможном в городской черте удалении от автотрасс. Однако во время пробоотбора 19 марта, проводившегося с 15:10 до 15:50 возле корпуса ИВМиМГ в Академгородке, не удалось изолировать или эффективно сгладить влияние местного транспорта с ближайшей автодороги.

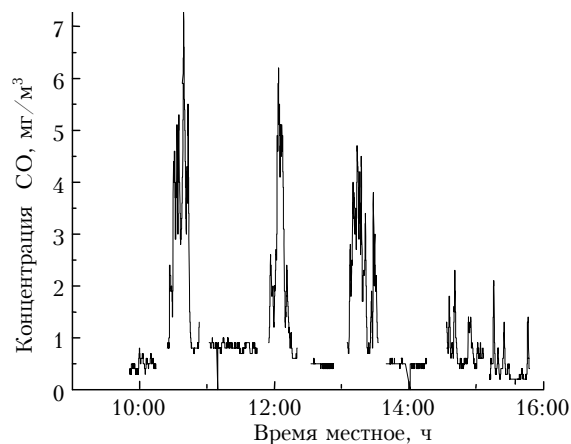


Рис. 1. Пространственно-временной профиль концентрации окиси углерода во время измерений 19 марта 2004 г.

Синоптические условия в период эксперимента были следующие.

19 марта 2004 г. погоду Новосибирска определяла северная периферия азиатского антициклона с центром в районе г. Кызыла. В течение дня антициклон несколько ослабевал, менял свою конфигурацию и местоположение ядер высокого давления, имевшихся в его центральной части. Температурно-влажностный режим исследуемого региона определялся континентальной умеренной воздушной массой.

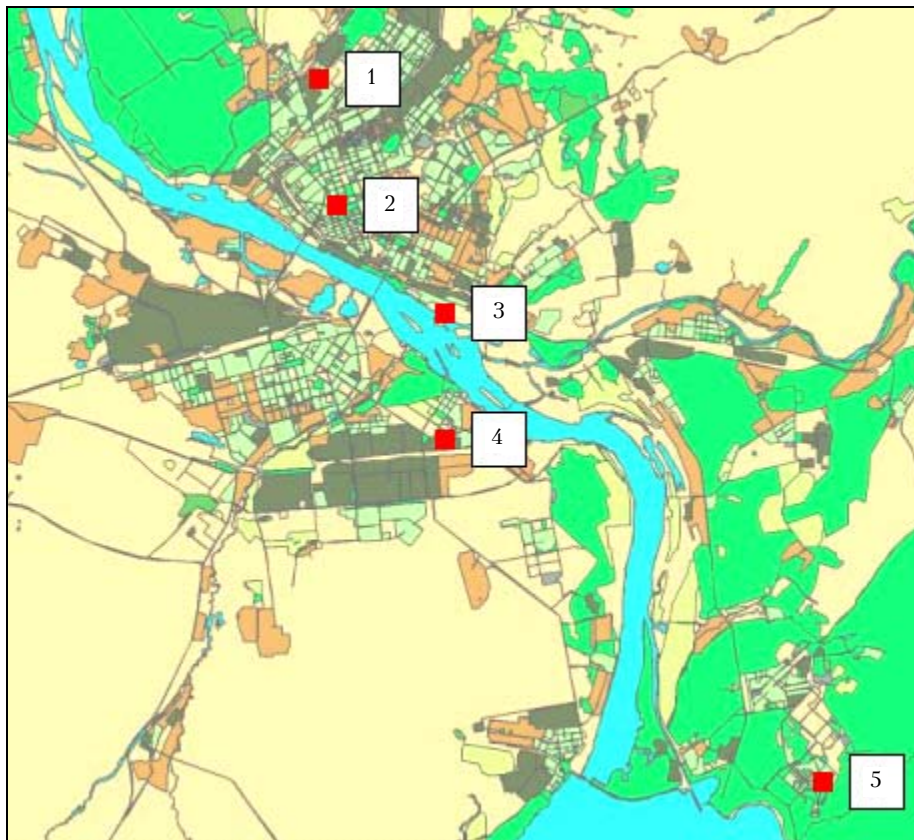


Рис. 2. Схема расположения пяти пунктов отбора проб на стоянках во время измерений на мобильной станции 19 марта и 30 июля 2004 г.

30 июля 2004 г. погода определялась контрастной зоной между заполняющимся циклоном на юге Омской области и антициклоном с центром, расположенным над Кольским п-вом. Воздушная масса во время измерений – старая континентальная арктическая. В обоих случаях в ведущем потоке доминировал западный перенос.

Обсуждение результатов

Демонстрация условий проведения серии измерений в Новосибирске на примере пространственно-временного профиля концентрации окиси углерода сделана нами неслучайно. Общеизвестно, что СО является одним из первых индикаторов интенсивности воздействия выбросов автотранспорта. Новосибирск в силу своего положения является крупнейшим транспортным узлом за Уралом. Согласно последним оформленным на сегодняшний день статистическим данным [2], Новосибирский регион среди областей и краев Сибирского федерального округа по проценту выбросов всех загрязняющих веществ в атмосферу, приходящихся на передвижные источники, занимает первое место. На стационарные источники в 2003 г. в области приходился 31% выбросов в атмосферу.

В самом областном центре ситуация еще более критическая. Валовой выброс загрязняющих веществ от стационарных источников в 2003 г. по Новосибирску составил 100 тыс. т, от передвижных ис-

точников – 459,4 тыс. т, т.е. более 80% всех выбросов в атмосферу этого мегаполиса приходится на транспорт, из которого наиболее отрицательное влияние на природу и городскую среду оказывает автотранспорт. Помимо него основными источниками загрязнения атмосферного воздуха Новосибирска называются также предприятия теплоэнергетики, коммунальные котельные (ЖКХ) и печное отопление в частном секторе, электродный завод.

Некоторые сопутствующие пробоотбору аэрозоля измеренные параметры атмосферы представлены в табл. 1. В предпоследней строке приводится результат измерения фотоэлектрическим счетчиком частиц АЗ-6 счетной концентрации аэрозоля NS в диапазоне размеров $0,4 \leq d \leq 10$ мкм. Последняя строка содержит данные по суммарной концентрации определявшихся ионов и элементов.

Расположение пунктов пробоотбора в городе имело почти меридиональное направление (рис. 2). Первый и последний пункты находились фактически на периферии города. Если рассматривать суммарные концентрации как счетной концентрации частиц NS , так и ионно-элементной суммы Sum , то можно отметить, что наиболее отчетливо тенденция накопления аэрозольных загрязнений в центральной части города проявляется в холодный период. Летом мы имеем несколько разнородную и не столь четкую картину: счетная концентрация как бы повторяет, с некоторым перераспределением, зимние показатели, но корреляция суммы ионов и элементов с ними менее значима.

Таблица 1

Данные параметров приземной атмосферы, измеренные в пяти точках г. Новосибирска на мобильной станции мониторинга воздуха АКВ-2

Параметр	19.03.2004					30.07.2004				
	Аэропорт «Северный»	ЦПК	Речпорт	Район олово-комбината	Академ-городок	Аэропорт «Северный»	ЦПК	Речпорт	Район олово-комбината	Академ-городок
$t, ^\circ\text{C}$	-6,44	-8,34	-6,37	-5,35	-10,04	23,48	22,77	24,63	23,91	19,29
$rH, \%$	64,00	74,03	62,50	58,54	74,21	40,46	40,81	36,65	38,06	48,73
$P, \text{мм рт. ст}$	751,14	758,66	763,92	761,29	758,06	744,17	744,09	748,35	747,05	741,91
$Q, \text{Вт/м}^2$	—	—	568,39	490,32	168,35	210,52	43,04	675,93	699,64	658,97
$V, \text{м/с}$	1,00	1,52	9,33	5,12	1,95	5,14	2,12	2,72	1,33	4,87
$wd, \text{град}$	137,6	277,5	210,7	234,0	134,4	64,1	55,9	62,5	79,8	63,9
$\text{CO}, \text{мг/м}^3$	0,22	0,84	0,48	0,49	0,47	0,40	0,56	0,84	0,30	0,36
$\text{O}_3, \text{мкг/м}^3$	82,34	31,36	93,35	87,21	71,46	47,48	35,37	33,45	48,40	40,10
$\text{SO}_2, \text{мкг/м}^3$	57,54	118,58	16,26	24,63	46,58	0,94	3,98	3,09	0,00	0,57
$\text{NO}_2, \text{мкг/м}^3$	29,62	53,52	12,17	18,54	26,58	10,59	19,28	30,26	5,72	14,06
$\text{NO}, \text{мкг/м}^3$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,83	0,0	0,73
$NS, \text{см}^{-3}$	1,56	3,88	2,37	2,04	0,75	1,68	1,79	2,94	2,62	2,11
$Sum, \text{мкг/м}^3$	53,1	159,8	66,0	74,8	57,3	56,0	34,3	57,3	34,3	66,9

В этой связи следует обратить внимание в обоих сезонах на распределение поля скоростей приземного ветра V , которые измерялись телескопической мачтой мобильной станции в точках пробоотбора на высоте 10 м. Так, 19 марта наблюдались почти полное безветрие на окраинах (1–2 м/с) и нарастание скорости приземного потока к центру города (до 9–10 м/с). При этом в центре города по сравнению с окраинами зафиксирован поворот направления ветра wd до 140° . В летний день поворот ветра незначителен и не превышает нескольких десятков градусов, что может быть обусловлено влиянием городской застройки, а по скоростям ветра наблюдается почти обратная зимней картина – слабый ветер в центральной части и нарастание скорости приземного потока к периферии.

Чтобы выяснить природу аэрозольных загрязнений в различных частях города и в разные периоды, обратимся к рассмотрению относительного химического состава (рис. 3) и геохимических коэффициентов обогащения компонентов аэрозоля (табл. 2).

Рассмотрение относительного состава аэрозоля с точки зрения микромасштабной изменчивости показывает некоторое возрастание к окраинам, особенно в зимний период, относительного содержания сульфатной компоненты и микроэлементного состава. Сезонная динамика относительного состава более существенна. Содержание макрокомпонентов – алюминия, кальция и кремния, которым обычно приписывается почвенно-эрозионное происхождение, – находится на одном уровне. Содержание железа, которое также считается почвенным репером, действительно возрастает летом и более чем на порядок, что подтверждает его преимущественно природное происхождение. Именно это обстоятельство позволило нам принять его опорным элементом при

оценке происхождения других компонентов в составе городского аэрозоля.

Содержание сульфата в летний период несколько снижается (рис. 3). В то же время значительно возрастают концентрации азотсодержащих компонентов. Это сильно отличает поведение городского аэрозоля от фоновое.

Как было отмечено по результатам многолетних исследований ионного состава приземного атмосферного аэрозоля в фоновых пунктах Новосибирской области [3], динамика кислотообразующих ионов – сульфата, нитрата и нейтрализующих их катионов аммония – имеет зимний сезонный максимум. В нашем случае это оказалось лишь отчасти справедливо для сульфатной компоненты, а максимум нитрата и аммония пришелся на летний период. Вероятно, это связано с достаточно активной всезонной генерацией газов-предшественников азотной компоненты в городских условиях (см. табл. 1), но для активного образования фотохимического компонента аэрозоля требуется прохождение фотохимических процессов, которые в зимний период в городе тормозятся не столько сезонным минимумом поступающей солнечной радиации, сколько поглощением ультрафиолетовой радиации «шапкой» загрязнений в пограничном слое над городом. Возможно также, что в зимний период возрастает сток азотсодержащих газов-предшественников на снеговой покров.

Рассмотрение геохимических коэффициентов обогащения показывает, что антропогенный вклад в аэрозоль в зимний период является доминирующим практически по всем элементам, за редким исключением: вероятно, само железо, калий и отчасти магний. По всей видимости, большинство элементов в аэрозоле Новосибирска зимой имеет зольное происхождение выбросов ТЭЦ, работающих на угле.

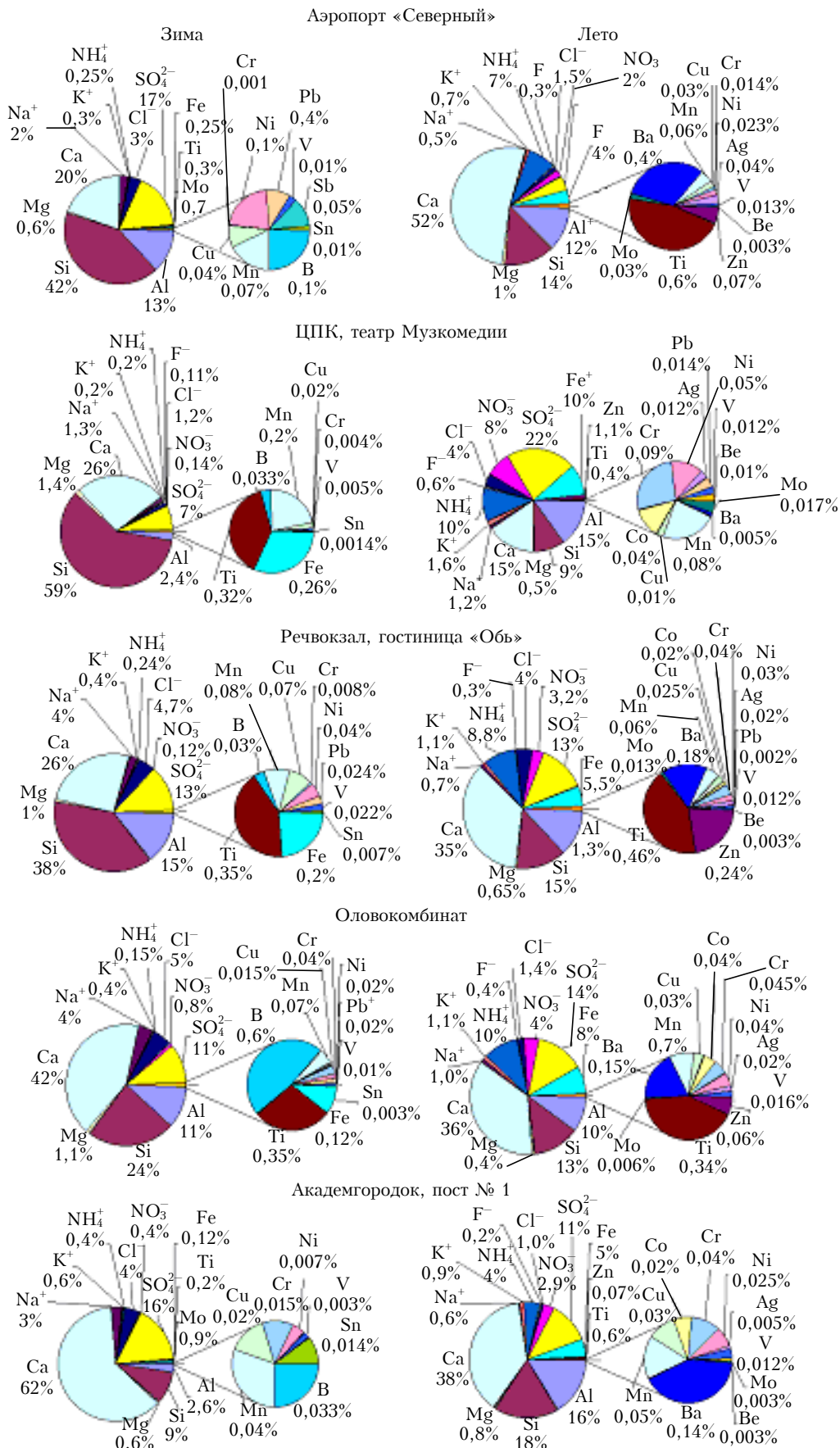


Рис. 3. Относительный поэлементный состав приземного аэрозоля в разные периоды наблюдений

**Геохимические коэффициенты обогащения компонентов аэрозоля
(опорный элемент – Fe, кларки элементов и комплексообразователей ионов, по Беусу)**

Химический компонент	19.03.2004					30.07.2004				
	Аэропорт «Северный»	ЦПК	Речпорт	Район олово-комбината	Академ-городок	Аэропорт «Северный»	ЦПК	Речпорт	Район олово-комбината	Академ-городок
Al	24,0	4,2	34,0	42,0	9,9	1,5	0,7	1,0	0,6	1,4
Si	23,0	30,0	26,0	26,0	10,0	0,5	0,1	0,3	0,2	0,4
Mg	7,4	16,0	8,9	28,0	14,0	0,7	0,2	0,4	0,2	0,5
Ca	$1,2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	21,0	2,3	9,2	6,8	10,0
Na ⁺	15,0	8,1	18,0	55,0	39,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
K ⁺	1,6	0,9	2,1	4,4	6,7	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
NH ₄ ⁺	11,0	6,5	14,0	14,0	36,0	23,0	12,0	17,0	14,0	9,4
F ⁻	—	22,0	—	—	—	3,7	3,1	2,8	2,8	2,4
Cl ⁻	$2,8 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$	91,0	90,0	$1,7 \cdot 10^2$	40,0	43,0
NO ₃ ⁻	—	1,6	2,0	21,0	10,0	1,7	2,4	1,8	1,8	1,7
SO ₄ ²⁻	$2,1 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$	35,0	68,0	70,0	53,0	66,0
Mo	$8,0 \cdot 10^4$	—	—	—	$2,2 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^2$	47,0	64,0	21,0	14,0
Ti	12,0	14,0	19,0	31,0	18,0	1,7	0,4	0,9	0,5	1,3
Fe	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mn	16,0	36,0	21,0	28,0	17,0	0,8	0,4	0,6	0,5	0,5
Ni	$5,2 \cdot 10^2$	—	$3,0 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$	77,0	9,1	6,5	7,1	7,1	6,6
Cu	$2,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^2$	12,0	1,9	7,3	6,5	11,0
Pb	$3,8 \cdot 10^2$	—	$2,8 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$	—	1,1	3,3	1,0	0,8	0,6
V	24,0	8,5	53,0	43,0	13,0	1,8	0,6	1,0	0,9	1,1
Cr	5,4	18,0	43,0	$3,2 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	4,3	10,0	7,3	6,2	7,2
Sn	$4,3 \cdot 10^2$	70,0	$5,0 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^3$	—	—	—	—	—
B	$1,5 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	—	—	—	—	—
Sb	$3,7 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	15,0	79,0	31,0	5,1	10,0
Ba	—	—	—	—	—	5,6	$2,6 \cdot 10^{-2}$	1,7	1,0	1,4
Be	—	—	—	—	—	11,0	14,0	8,4	—	7,2
Co	—	—	—	—	—	—	22,0	18,0	26,0	21,0
Ag	—	—	—	—	—	$4,6 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^2$

В «летнем» аэрозоле города обогащение практически всех элементов входит в условно природную норму (< 1) или близко к ней (< 10). Ионный состав ведет себя более неоднозначно, при этом разграничение в его ходе опять же наблюдается между азотсодержащими ионами, не меняющими порядка своего обогащения от сезона к сезону, и остальными анионами, чье относительное содержания по отношению к железу летом падает на порядок или два. Вряд ли такая почти прямая зависимость содержания железа, ионов аммония и нитратов в составе городского аэрозоля закономерна, хотя отвергать ее полностью не следует. По крайней мере, вклад гетерогенных процессов окисления диоксида серы на поверхности твердых аэрозолей, содержащих оксиды переходных металлов, в том числе аквакомплексы ионов железа, уже признан [4]. Однако, согласно этому же источнику, ключевая роль в образовании азотной кислоты из оксидов азота принадлежит гомогенным газофазным реакциям. Вклад реакций в водной фазе или гетерогенных процессов считается незначительным.

В завершение приведем еще одну таблицу, которая позволяет методом простых отношений оценить различия химической матрицы городского аэрозоля в холодный и теплый периоды года. Помимо

этого, в таблицу включены данные отношений стандартных отклонений к средним значениям для каждой серии измерений. Компоненты приведены в порядке убывания соотношения зима/лето.

По всему разрезу отмечается относительно ровное устойчивое преобладание в холодный период в составе аэрозоля ионов хлора, натрия и сульфатной компоненты, что, по всей видимости, связано с соизмеримой мощностью их природных и промышленных источников. Из химических элементов преобладающий вклад вносят кремний, марганец и медь. Такие неравномерные превышения связаны, очевидно, с точечными источниками выбросов в составе грубодисперсной фракции аэрозоля (кремний, магний, марганец, кальций, титан). Компоненты, расположенные в нижней части табл. 3, имеют почвенно-эрозионное или фотохимическое происхождение. Низкое сезонное соотношение (табл. 3), характерное для хрома в ЦПК при общем превышении суммарной концентрации аэрозоля в 4,7 раза на фоне достаточно высокого геохимического отношения летом 10,0 (см. табл. 2), может указывать на поверхностный источник этого микроэлемента вблизи пункта его измерений, возможно антропогенного происхождения.

Таблица 3

Отношения абсолютных концентраций химических компонентов в аэрозоле пунктов пробоотбора в холодный и теплый период (зима/лето), а также стандартного отклонения к среднему

Химический компонент	Аэропорт «Северный»	ЦПК	Речпорт	Район олово-комбината	Академ-городок	СКО/ср зима	СКО/ср лето
Mo	23,95	—	—	—	309,83	1,40	0,87
Pb	22,07	—	11,45	14,96	—	0,95	0,92
Na ⁺	4,55	4,84	3,56	8,90	3,96	0,38	0,19
Cl ⁻	2,03	1,33	1,26	7,62	3,27	0,34	0,67
SO ₄ ²⁻	3,91	1,42	1,13	1,68	1,24	0,13	0,40
Si	2,85	29,91	3,32	3,93	0,43	1,07	0,48
Mg	0,69	13,61	1,02	6,20	0,58	1,01	0,54
Mn	1,23	10,57	1,54	1,89	0,63	1,24	0,14
Cu	1,38	8,12	3,36	1,07	0,49	0,64	0,52
Ca	0,36	7,96	0,83	2,52	1,41	0,48	0,52
Ti	0,48	4,12	0,86	2,21	0,28	0,63	0,50
Ni	3,74	—	1,72	1,10	0,23	1,04	0,11
V	0,90	1,88	2,11	1,52	0,24	0,58	0,25
Al	1,02	0,75	1,32	2,45	0,14	0,55	0,41
Cr	0,08	0,22	0,24	1,76	0,37	1,05	0,45
F ⁻	—	0,86	—	—	—	—	0,15
K ⁺	0,41	0,50	0,33	0,76	0,56	0,30	0,22
NO ₃ ⁻	—	0,08	0,04	0,40	0,12	1,02	0,31
Fe	0,07	0,12	0,04	0,03	0,02	0,85	0,21
NH ₄ ⁺	0,03	0,07	0,03	0,03	0,07	0,34	0,21
Sum	0,95	4,66	1,15	2,18	0,86	0,54	0,30

Согласно [5] величина отношений стандартных отклонений к средним значениям по одной серии измерений может также служить критерием степени локальности происхождения компонента в составе аэрозоля. И хотя в ряде случаев, особенно в зимней серии измерений, наши рассуждения часто совпадают с такой оценкой, вопрос об использовании этих отношений в качестве подобного критерия мы оставляем пока открытым. Вероятно, выбор конкретного критерия для определения вклада разных ингредиентов в состав аэрозоля — задача отдельного исследования, требующая наличия более представи-

тельного материала. Для нас эти отношения представляют интерес как характеристика микромасштабной изменчивости компонентов аэрозоля в пределах города.

Заключение

Исследование городского аэрозоля в крупнейшем мегаполисе Сибири показало большую изменчивость в распределении аэрозоля и его отдельных компонентов в холодный период, что связано как с наличием дополнительных мощных источников в зимний период, так и с более сильным развитием локальной городской циркуляции, «запирающей» загрязнения на территории города. В летний период, по всей видимости, ячейка этой циркуляции имеет меньшие горизонтальные размеры, а примеси способны к большому рассеянию по вертикали.

Работа выполнена по программе СО РАН № 24 проект 24.3.3, при поддержке междисциплинарного проекта СО РАН № 130, программы Президиума РАН № 13.4.

1. Белан Б.Д., Ивлев Г.А., Маринайте И.И., Рассказчикова Т.М., Симоненков Д.В., Фофанов А.В. Исследование химического состава атмосферного аэрозоля в городах Сибири. Ч. 1. Результаты исследования приземного аэрозоля в городах Иркутского промышленного района // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 8. С. 670–677.
2. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 2003 году» // <http://www.waste.ru/modules/mydownloads/>
3. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н. Ионный состав и кислотность атмосферных аэрозолей на юге Западной Сибири в 1996–2003 гг.: Тезисы докл. // XI Рабочая группа «Аэрозоли Сибири». Томск, декабрь, 2004. Томск: изд-во ИОА СО РАН, 2004. С. 40.
4. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 304 с.
5. Куценогий П.К. Подход к количественному описанию источников и механизмов формирования вторичного органического аэрозоля // Геогр. и природ. ресурсы. 2005. № 1. С. 245–251.

B.D. Belan, G.A. Ivlev, T.M. Rasskazchikova, D.V. Simonenkov, A.V. Fofonov. Studies of atmospheric aerosol chemical composition in Siberian cities. P. 2. Microscale and chemical variability of ground aerosol in Novosibirsk city.

This work continues the investigation cycle of the authors conducted in the framework of the Interdisciplinary Project «Ecologic problems of Siberian cities». The first part included a comparison of air compositions in some Siberian cities in winter period. The second part is devoted to seasonal dynamics of the aerosol chemical composition in Novosibirsk city only. In the course of investigations, some peculiarities of aerosol formation in the city due to natural and anthropogenic sources were clarified.