

На правах рукописи



Голобокова Людмила Петровна

**Разработка и реализация методик для исследования
химического состава газовых примесей и атмосферного аэрозоля
(на примере Байкальской природной территории)**

25.00.36 - геоэкология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Барнаул - 2004

Работа выполнена в Лимнологическом институте СО РАН

Научный руководитель: кандидат географических наук,
Ходжер Тамара Викторовна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Павлов Владимир Евгеньевич

доктор физико-математических наук,
профессор Букатый Владимир Иванович

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы СО РАН

Защита состоится 22 октября 2004 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д.003.008.01 в Институте водных и
экологических проблем СО РАН

по адресу: 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1.

Факс: (3852) 24-03-96, e-mail: rotanova@iwep.ab.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Института водных и экологических проблем СО РАН

Реферат разослан 21 сентября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.г.н.



И.Н. Ротанова

2005-4 845621
14311

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Химический состав газовых примесей и атмосферного аэрозоля является одним из важнейших показателей для оценки состояния окружающей среды. Наибольшие сложности возникают при изучении водорастворимой фракции атмосферных составляющих. Это связано с их низкими концентрациями (в фоновых районах менее 100 нг/м³) и малым объемом исследуемого образца. Проблема изучения объектов окружающей среды, касающаяся измерений малых массовых концентраций растворимых компонентов, актуальна и для ее решения требуются разработки соответствующих методик.

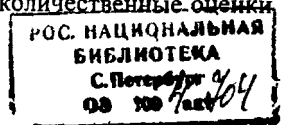
Цель настоящей работы состояла в разработке методик при исследовании малых газовых примесей и химического состава растворимой фракции атмосферного аэрозоля для оценки состояния воздушной среды.

Были поставлены и решены следующие задачи:

- определить оптимальное время экстракции проб аэрозоля для проведения химического анализа;
- разработать методики определения малых концентраций анионов на основе метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовой (УФ) детекцией;
- с использованием вновь разработанных и общепринятых методик выявить основные условия формирования химического состава водорастворимой фракции малых газовых примесей и приземного атмосферного аэрозоля на примере Байкальской природной территории;
- определить вклад естественных и антропогенных источников в формирование химического состава растворимой фракции аэрозоля.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- установлено оптимальное время экстракции проб газовых примесей и атмосферного аэрозоля;
- на основе метода ВЭЖХ с УФ детекцией разработаны методики определения малых концентраций анионов в объектах окружающей среды с предельной чувствительностью определения сульфат- и хлорид-ионов 0,05 мг/л, нитрат-ионов 0,005 мг/л;
- по результатам многолетних исследований химического состава атмосферного аэрозоля установлены четкие **количественные оценки пространствен-**



ной неоднородности, межгодовой изменчивости и сезонной динамики химического состава приземного аэрозоля над Байкальской природной территорией;

- с учетом повторяемостей синоптических процессов разработан комплексный подход оценки уровня загрязнения атмосферы.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась регулярным проведением контроля качества анализов в рамках двух международных программ по тестированию стандартных образцов «искусственных кислых дождей»: Глобальной Химии Атмосферы (GAW) под эгидой Всемирной метеорологической организации (ВМО) и по сети станций мониторинга кислотных выпадений в Юго-Восточной Азии - Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET). Проводилось сопоставление результатов химического анализа проб атмосферного аэрозоля параллельно в двух лабораториях — лаборатории химической экологии водных сред Института неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева и лаборатории гидрохимии и химии атмосферы Лимнологического института СО РАН.

Практическая значимость. Разработанные и внедренные методики определения анионов позволили реализовать непрерывные наблюдения за химическим составом атмосферного аэрозоля и газовых примесей на трех станциях Байкальской природной территории (Иркутск, Листвянка, Монды) с различными природно-климатическими условиями и разной степенью антропогенной нагрузки. Российским агенством по патентам зарегистрированы две базы данных «Атмосферные аэрозоли Восточной Сибири» (Свидетельство № 990012 от 10.03.99 г. и «Современное гидрохимическое состояние пелагиали Байкала» (Свидетельство № 2000620007 от 21.02.2000 г.), в которые вошли данные автора. На основании многолетних наблюдений станция Монды рекомендована Росгидромету как фоновая станция Глобальной Службы Атмосферы для изучения переноса примесей в континентальной части Азии. Восточно-Сибирским научно-исследовательским институтом физико-технических и радиотехнических измерений (г. Иркутск) аттестована разработанная и подготовленная в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и регламентирована документами методика «Массовая концентрация хлорид- и сульфат-анионов в воде. Методика выполнения измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» (Свидетельст-

во № МО 1-2004 от 15 января 2004). Аттестованная методика применена для анализа анионов в различных природных объектах.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на российских и международных конференциях и совещаниях: «Вторая и Третья Верещагинская байкальская конференция» (Иркутск, 1995; 2000), III Межреспубликанский симпозиум «Оптика атмосферы и океана» (Томск, 1996); 15-ая ежегодная конференция международного аэрозольного общества (США, 1996), Симпозиум Японской ассоциации международной программы по исследованию Байкала (Япония, 1998), рабочая группа «Аэрозоли Сибири» (Томск, 1997-2003), 6-ая международная конференция по кислотным выпадениям (Япония, 2000), Международная Конференция «Экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики» (Томск, 2001), Третий Международный Симпозиум «Ancient lakes: Speciation, development in time and space, natural history» (Иркутск, 2002), 5th Workshop on Land Ocean Interactions in the Russian Arctic (LOIRA) (Москва, 2002), 8th International Seminar on the Regional Deposition Processes in the Atmosphere in the East Asia (Иркутск, 2002), рабочее совещание «Аэрозоли Сибири-2» (Новосибирск, 2004).

Публикации и личный вклад автора. Автором проанализировано более 1500 проб атмосферного аэрозоля и более 2000 проб газообразных соединений хлора, оксидов серы, оксидов азота и аммиака. Определено около 20000 химических параметров. По теме диссертации в соавторстве опубликовано 15 работ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и 3 приложений. Текст изложен на 175 страницах, содержит 57 рисунков, 26 таблиц. Список литературы включает 194 наименования.

Во **введении** обоснована актуальность темы, цель, задачи, новизна и практическая значимость исследований, сформулированы основные защищаемые положения. В **первой** главе проведен анализ химических и физических характеристик атмосферного аэрозоля над Байкальской природной территорией по литературным данным. Во **второй** главе представлены разработанные методики определения малых концентраций анионов в объектах окружающей среды на основе метода ВЭЖХ и результаты контроля качества анализов. В **третьей** главе проанализированы физико-географические условия и мезоклиматические различия районов, исследования. **Четвертая** глава посвящена изучению химиче-

ского состава приземного атмосферного аэрозоля и малых газовых примесей на примере Байкальской природной территории. В пятой главе на основе повторяемостей синоптических процессов показана роль природных и антропогенных факторов в формировании химического состава объектов исследования. В **заключении** представлены основные результаты работы.

Работа выполнена в рамках плана НИР СО РАН: «Разработка, интеркалибрация и внедрение новых методов физико-химического и биологического мониторинга»; интеграционного проекта СО РАН №64, проекта №1908 Международного научно-технического центра и международной программы EANET.

На защиту выносятся:

1. Разработанные методики определения неорганических анионов в объектах окружающей среды на основе метода ВЭЖХ с УФ-детекцией позволяют определять в атмосферном аэрозоле и газовых примесях малые концентрации сульфат- и хлорид-ионов с предельной чувствительностью определения 0,05 мг/л, нитрат-ионов — 0,005 мг/л. При этом оптимальное время экстракции растворимой фракции аэрозоля составляет 2-12 часов.

Ионный состав водорастворимой фракции аэрозоля является одним из важнейших показателей при оценке состояния окружающей среды. В водной вытяжке экспонированных фильтров с пробами аэрозоля и газовых примесей проводилось определение величины pH, концентраций катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и анионов HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} . Оценка полноты анализа ионного состава пробы (R_1 , %) заключалась в сопоставлении суммы эквивалентов концентраций катионов (ΣC) и анионов (ΣA):

$$R_1 = 100 (\Sigma C - \Sigma A) / (\Sigma C + \Sigma A)$$

Наиболее сложным и трудоемким при анализе растворов аэрозольного вещества и газовых примесей оказалось определение анионного состава. Используемые в гидрохимических исследованиях традиционные аналитические методы определения содержания анионов предполагают наличие большого объема исследуемого образца (~ 300 мл). Предельная чувствительность методик имеет высокие нижние пределы, а погрешность определения анионов достигает 20% (SO_4^{2-}) и выше (NO_3^- - 25-50%, Cl^- - 50%) (ГОСТ 27384-87). Малые количества вещества и низкие концентрации растворимых компонентов исследуемых объектов предъявляют жесткие требования к точности анализа. Учитывая эти особенности, были применены методики определения анионов в

различных объектах окружающей среды, разработанные автором совместно с Г.И. Барамом и А.Л. Верещагиным на основе метода ВЭЖХ с УФ-детекцией. Суть метода заключается в том, что хроматографической колонке, заполненной обращенно-фазным сорбентом придавали ионообменные свойства насыщением поверхности неподвижной фазы молекулами четвертичного амина, содержащими в своем составе длинноцепочный алкильный радикал. Элюирование нанесенных на модифицированный сорбент анионов производили растворителем, содержащим в УФ-области поглощающий анион, замещающийся определяемым ионом. Из-за различия в константах равновесия для разных анионов их вымывание происходит не одновременно, обеспечивая высокую селективность методики.

Ведущие аналитические фирмы мира предлагают наборы для определения анионов на стандартных жидкостных хроматографах с хроматографической колонкой традиционных размеров (**Ø4,6x250 мм**), не раскрывая при этом состава элюента, способов модификации сорбента и структуры модификаторов.

Было предпринято исследование, направленное на установление оптимальных параметров анионного анализа доступными средствами и возможность его применения для контроля состояния окружающей среды. Хроматограммы записывали на жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЭкоНова, Новосибирск, Россия) с обращено-фазовой короткой колонкой (**Ø2x75 мм**) и УФ фотометрической детекцией. Использование коротких колонок уменьшает расход подвижной фазы и длительность анализа. Малый диаметр колонки при сохранении нагрузки на сорбент приводит к повышению чувствительности анализа.

Модификацию колонки проводили раствором бромид триметилоктадециламмония (ТМОДАБ), прокачивая его через предварительно промытую метанолом хроматографическую колонку. Элюентом выбран 0,8 мМ раствор бифталата калия (КНР) в 10% водном растворе ацетонитрила (рН 7,2). Удерживание основных анионов проверялось в зависимости от рН элюирующего раствора, концентрации в нём КНР и от содержания ацетонитрила. Подготовленные для анализа анионы колонки имели высокую эффективность (~4000 т.т. по сульфату). В зависимости от расхода элюента (100-400 **µл/мин**) разделение анионов длилось 10-40 минут. В выбранных условиях хроматографирования колонка выдерживала более 200 анализов. Пригодность модифицированных колонок для

рутинного количественного анализа выясняли изучением зависимости между концентрациями определяемых анионов и площадями их пиков на хроматограммах. Установлена высокая линейность зависимость параметров ($r=0,99$) с воспроизводимостью 4-5%.

Важнейшее преимущество разработанной в сравнении с существующими традиционными методиками ионной хроматографии заключается в том, что использование КНР в качестве элюента позволяет проводить определение анионов SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- одновременно с ионом HCO_3^- , обеспечивая высокую селективность и универсальность методики. Вводимый объем пробы в колонку для разделения смеси составляет 2-100 мкл, тем самым упрощается отбор, транспортировка и хранение исследуемых образцов. Хроматограмма смеси анионов изображена на рис. 1.

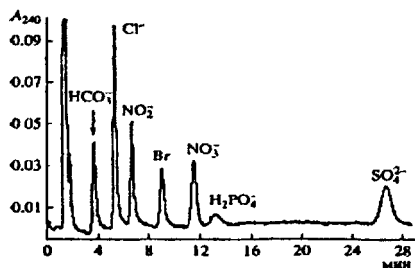


Рис.1. Хроматограмма модельной смеси анионов. Концентрации анионов 10 мг/л, объём пробы 5 $\mu\text{л}$. Расход подвижной фазы 100 мкл/мин.

В дальнейшем методика была модифицирована и аттестована для растворов с малыми концентрациями анионов Cl^- и SO_4^{2-} . Повышение чувствительности метода производили за счет увеличения объема вводимой в хроматограф пробы исследуемого образца. Предельная чувствительность хроматографического анализа без предварительного концентрирования вещества составила 0,05 мг/л. Отсутствие процедуры предварительного концентрирования позволило исключить риск возникновения дополнительных ошибок. Погрешность методики, определенная методом добавок и разбавлений, равна 5%.

Для определения малых концентраций NO_3^- (менее 50 мкг/л) модифицированную колонку промывали на последнем этапе 0,25 М раствором фторида натрия в 10% водном растворе метанола с pH 7,5 (Верещагин и др., 2000). Была получена возможность определения поглощающих в УФ-области анионов NO_2^- , NO_3^- , Br^- и I^- (рис.2).

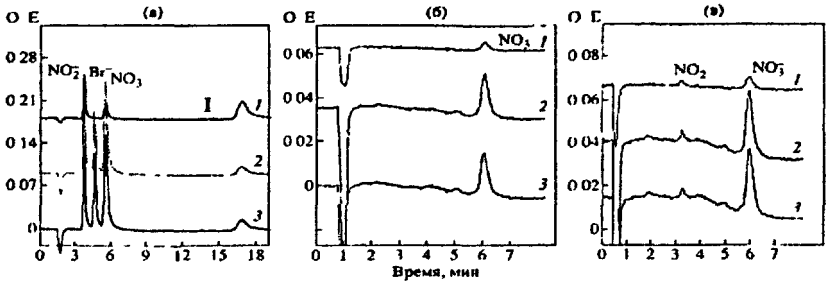


Рис.2. Хроматограммы модельной смеси анионов (а), образца воды оз. Байкал (б), экстракта пробы аэрозоля (в) при 226 (1), 204 (2) и 202 (3) нм. Объем пробы 10 мкл. Концентрация анионов в модельной смеси 2,5 мг/л.

Относительные ошибки определения составляют 15% в диапазоне - 0,005-0,025 мг/л, 10% - 0,025-0,5 мг/л и 5% - 0,5-10 мг/л. Разработанные методики были успешно применены для определения концентраций анионов в широком спектре объектов окружающей среды. Сопоставление результатов анализа анионов, проведенное автором и другими исследователями, показало удовлетворительное согласие полученных данных.

Немаловажным фактором при проведении анализа является подготовка образца. Для выбора оптимального времени водной экстракции проб аэрозоля и газовых примесей был поставлен эксперимент. Экспонированные фильтры (АФА-ХА и Whatman-41) выдерживали в бидистиллированной воде в течение 30 суток. Отбор проб производили через 15,30 минут, 1, 2, 6, 12 часов, 1, 2, 3, 7 и 30 суток. Процесс растворения вещества прослеживали по изменению величины суммы ионов в растворах, максимальное значение которых устанавливалось после 1-2 часов от начала экспозиции фильтра (рис.3). Изменение концентраций ионов после 12 часов от начала экспозиции признается значимым.

Качество анализов, проводимое с использованием вновь разработанных методик, контролировалось в рамках двух программ международного тестирования образцов искусственных проб «кислых дождей». Одно из тестирований осуществлялось под эгидой ВМО, другое - по международной программе EANET. Расхождение между измеренными и модельными значениями концентраций определяемых параметров составило менее 10%. Почти 80% определений имели отклонение менее 5%, в том числе 60% - менее 3%.

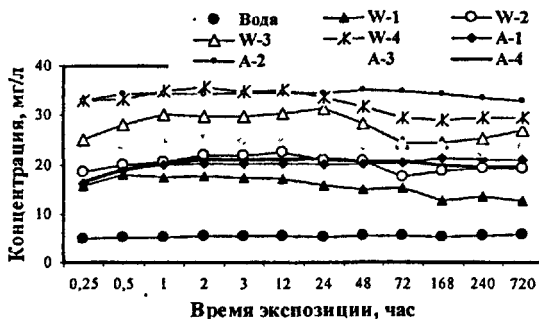


Рис.3. Суммарное содержание ионов водорастворимой фракции атмосферного аэрозоля во время эксперимента, мг/л. W-1 - W-4 — пробы аэрозоля, экспонированные на фильтры Whatman-41; A-1 - A-4 - пробы аэрозоля, экспонированные на фильтры АФА-ХА.

Таким образом, качество выполняемых анализов признано достоверным. Разработанные методики применены в исследовании химического состава газовых примесей и атмосферного аэрозоля Байкальской природной территории.

2. На сети станций мониторинга Байкальской природной территории установлены четкие неоднородности концентраций газовых примесей и химического состава атмосферного аэрозоля, определяющиеся разнообразием физико-географических условий региона. Величины средней многолетней суммарной массовой концентрации ионов в аэрозоле для промышленных районов составляют 8,5, юго-западного побережья оз. Байкал - 6,3, высокогорных районов юга Восточного Саяна— 1,3 мкг/м³.

Байкальская природная территория - сложный в орографическом отношении регион Восточной Сибири, характеризующийся высокой степенью расчлененности рельефа. Сочетание многочисленных хребтов и межгорных впадин, наличие крупных водоемов определяют микро- и мезоклиматические различия территории. Уникальной природной единицей является озеро Байкал - объект Мирового наследия, экологическое состояние которого находится в прямой зависимости от степени антропогенной нагрузки через воздушный бассейн.

Объектами исследования выбраны станции Иркутск, Листвянка и Монды, находящиеся на юге Восточной Сибири и существенно различающиеся физико-

географическими и климатическими условиями. Иркутск - крупный промышленный центр Восточной Сибири, атмосфера которого испытывает все виды антропогенной нагрузки. Станция располагалась в южной окраине города на левом берегу р. Ангары. Поселок Листвянка находится на юго-западном побережье Байкала. Станция наблюдения находилась на территории Байкальской солнечной обсерватории Института солнечно-земной физики СО РАН (ИСЗФ) на высоте 300 м над уровнем поселка. Высокогорная станция Монды с абсолютной отметкой 2005 м над уровнем моря представляла фоновый район, удаленный от антропогенных источников на 200-300 км и находилась на территории Саянской астрофизической обсерватории ИСЗФ. С 2000 г. все станции вошли в международную программу «Сеть станций мониторинга кислотных выпадений в Юго-Восточной Азии (EANET)».

В последнее столетие, особенно во второй его половине, резко возрос в атмосферу поток газов, выступающих в качестве прямых предшественников сильных кислот, способствующих увеличению кислотности атмосферных осадений. Основными газовыми компонентами, из которых образуется аэрозоль, являются оксиды серы, азота, соединения хлора, аммиак и некоторые другие. Как показали исследования, средние месячные концентрации оксидов серы и азота в Иркутске и Листвянке характеризуются максимумом в холодное время года при увеличении объема сжигания топлива и длительном сохранении антициклональной погоды - 9,6 и 0,6 мкг/м³ и 7,9 и 1,9 мкг/м³, соответственно. Летом при снижении интенсивности продуктов сгорания и хорошо выраженном эффекте вымывания примесей атмосферными осадками отмечается минимум их содержания. Аммоний на всех станциях имеет годовой ход с летним максимумом, а наиболее изменчивы во времени концентрации соединений хлора (табл.1).

Таблица 1.

Средние многолетние концентрации газовых примесей над Байкальской природной территорией за период 2000-2003 гг., мкг/м³.

Станция мониторинга	SO ₂	HNO ₃ *	HCl**	NH ₃
Иркутск	5,3	0,5	0,6	1,1
Листвянка	3,6	1,6	0,5	0,9
Монды	0,3	0,2	0,2	0,5

* - газообразные соединения азота пересчитаны на HNO₃;

** - газообразные соединения хлора пересчитаны на HCl.

Находящиеся в воздухе оксиды серы, азота, углерода, аммиак и другие газообразные вещества в присутствии сильных окислителей и водяного пара становятся основными продуцентами сульфатов, нитратов, ионов аммония и гидрокарбонатов в атмосфере. Нами получены количественные оценки суммарной массовой концентрации ионов растворимой фракции аэрозоля над различными регионами Байкальской природной территории. В современный период отмечается снижение суммарной концентрации ионов в атмосферном аэрозоле в районе Листвянки - на 18,0 %, г. Иркутска - на 9,5 %. Спад экономики в регионе, а также ввод в эксплуатацию крупной ТЭЦ в г. Иркутске, снабженной современными электрофильтрами, привели к снижению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в настоящий период. Уменьшился и перенос загрязняющих примесей господствующими северо-западными воздушными потоками по направлению к Байкалу. На существующий перенос указывает линейная связь между содержанием на ст. Иркутск и Листвянка ионов HCO_3^- ($r=1,0$), Ca^{2+} ($r=0,99$), SO_4^{2-} ($r=0,88$), K^+ ($r=0,75$). На ст. Монды в последние годы наблюдалось увеличение средней многолетней суммарной массовой концентрации ионов в аэрозоле на 48,5%. Это связано со строительными работами, проводившимися в 1999-2003 гг. на астрофизической обсерватории (рис. 4).

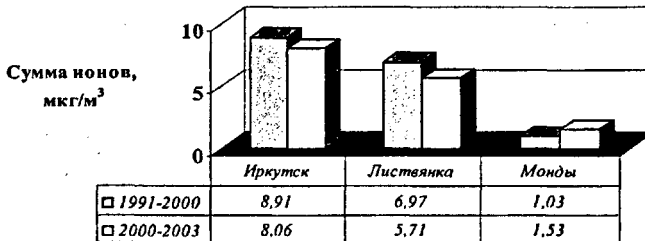


Рис. 4. Суммарная массовая концентрация ионов в атмосферном аэрозоле на станциях мониторинга Байкальской природной территории, мкг/м³.

Химический состав аэрозоля промышленных центров (Иркутск) формируется под действием общих для всех современных урбанизированных районов источников - энергетики, автотранспорта, промышленных предприятий. Особенностью химического состава аэрозоля района Иркутска является повторяемость суммарных массовых концентраций ионов в 84% случаев в пределах от 1 до 14 мкг/м³, при среднем многолетнем значении 8,5 мкг/м³. В п. Листвянка

среднее многолетнее содержание суммы ионов в аэрозоле составляет 6,3 мкг/м³, что ниже, чем в г. Иркутске, причем 86% определений приходится на величины до 8,0 мкг/м³. На ст. Монды основным источником атмосферного аэрозоля является терригенный материал. При средней многолетней суммарной концентрации ионов 1,3 мкг/м³, около 60% определений ниже этой величины. На всех станциях, как в теплый, так и холодный периоды года, в группе катионов преобладали ионы NH₄⁺, среди анионов - ионы SO₄²⁻ (табл.2).

Таблица 2.

Средние концентрации ионов в атмосферном аэрозоле на станциях мониторинга Байкальской природной территории за период 1998-2003 гг., мкг/м³.

Станция	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Сумма ионов
Иркутск	5,51	1,21	3,12	1,14	0,41	1,35	0,19	0,23	0,13	0,73	8,5
Листвянка	5,12	0,58	2,86	0,70	0,31	0,92	0,26	0,26	0,09	0,34	6,3
Монды	5,24	0,05	0,37	0,35	0,08	0,14	0,12	0,06	0,04	0,07	1,3

По некоторым показателям химического состава аэрозоля воздушная среда г. Иркутска и п. Листвянка является более чистой, чем в промышленных и сельских районах Европы. Сравнение результатов многолетних исследований химического состава атмосферного аэрозоля ст. Монды с данными высокогорных станций Японии и Европы позволяет рекомендовать ее в качестве глобальной станции фонового мониторинга атмосферы в Центральной Азии (табл.3).

Для оценок распределения примесей в воздушной среде используют набор стандартных метеорологических величин в виде метеорологического потенциала самоочищения атмосферы (МПСА), который частично отражает способность атмосферы к самоочищению:

$$\text{МПСА} = \frac{P_{ш} + P_{т}}{P_{о} + P_{в}},$$

где P - повторяемость (%): ш - штилей, т - туманов, о - количества атмосферных осадков $\geq 0,5$ мм, в - скоростей ветра ≥ 6 м/с.

Наиболее низкая способность атмосферы к самоочищению наблюдается в Иркутске. На западном побережье Южного Байкала метеорологические факторы накопления примесей превалируют над условиями их рассеивания в атмосфере зимой и в середине лета. В районе Восточных Саян эти факторы равнове-

Таблица 3.

Химический состав атмосферного аэрозоля в разных географических районах, мкг/м³.

Место отбора	Год, сезон	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Сумма ионов	Примечание	Источник
г. Улан-Удэ	1998-1999	4,75	1,94			15,22		Бутуханов и др., 2001
г. Томск	1997	1,16	0,16		0,01			Белан и др., 2001
Италия	1996 (сент-окт.)	7,7	6,3		3,7		городская станция	Zappoli S. et.al., 1999.
Thessaloniki (Греция)	1997 (июнь)	6,36	0,46	0,10	2,13		городская станция	Chazette Patrick et.al., 2001
Monagrega (Испания)		2,0-44					городская станция	Querol X et.al., 1999
г. Иркутск	1991-2003 зима/лето	4,20/2,65	1,43/1,10	0,42/0,35	1,74/1,22	9,95/7,96	городская станция	Данные автора
п. Боярск	1998-1999	2,66	0,73			12,41	юго-восточное побережье оз. Байкал	Бутуханов и др., 2001
п. Каменск	1998-1999	2,52	1,23			11,32		"
Б. Коты	2002 (лето)	0,53	0,22	0,06	0,09	1,24	юго-западное побережье оз. Байкал	Данные автора
Венгрия	1996 (июль-авг.)	7,60	1,9		2,5		сельская станция	Zappoli S. et.al., 1999
Morella (Испания)		0,4-3					сельская станция	Querol X et.al., 1999
п. Листвянка	1991-2003 зима/лето	4,00/1,91	1,01/0,40	0,33/0,27	1,09/0,77	8,30/4,54	сельская станция	Данные автора
п. Самбург	1997-2001	0,05	0,001		0,02	3,40	тундра	Смоляков и др., 2002
Швеция	1996 (июнь-июль)	1,40	0,30		0,30		фоновая станция	Zappoli S. et.al., 1999
Mt. Tateyama (Япония)	1995-2000 (зима/лето)	0,48/2,26	0,06/0,64	0,04/0,09	0,08/0,91	0,75/4,33	2450 м над у.м.	Osada K. et.al., 2002
Mt. Fuji (Япония)	1993 (лето)	1,24	0,04	0,16	0,02	1,81	3770 м над у. м.	"
Vallot Observatory (Альпы)	1999-2000 (зима/лето)	0,10/0,53	0,03/0,19	<0,01/0,06	0,02/0,19	0,68/1,06	4361 м над у. м.	Susanne Preunkerta et.al., 2002
Sonblick Obs. (Альпы)	1991-1993 (зима)	0,41/3,48	0,21/1,09		0,10/1,06		3106 м над у. м.	"
п. Монды	1991-2003 зима/лето	0,46/0,47	0,07/0,18	0,10/0,05	0,18/0,20	1,40/1,73	фоновая станция	Данные автора

роятны в течение года. Годовой ход разных уровней концентраций ионов в аэрозоле неплохо согласуется с сезонной динамикой МПСА (рис. 5).

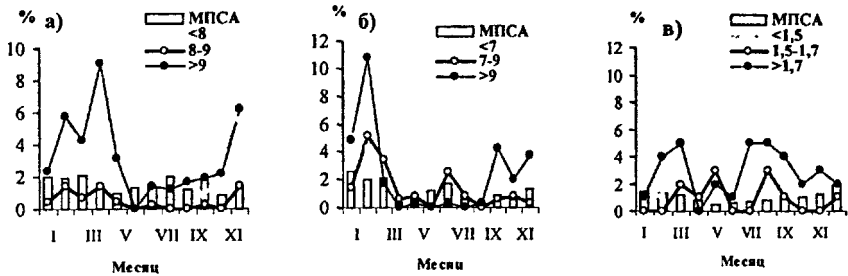


Рис. 5. Сезонный ход МПСА и повторяемости концентраций суммарной массовой концентрации ионов в аэрозоле над Байкальской природной территорией: а) Иркутск; б) Листвянка; в) Монды.

Различия в химическом составе атмосферного аэрозоля, в пределах отдельно взятого района подтверждает правильность выбора исследуемых станций.

3. Разработанный методический подход оценки загрязнения Байкальской природной территории на основе повторяемости синоптических процессов определяет роль природных и антропогенных факторов в формировании химического состава приземного атмосферного аэрозоля.

Наряду с локальными особенностями рельефа и климата уровень загрязнения воздуха определяется крупномасштабным переносом воздушных масс. Для определения вклада крупномасштабных факторов в изменение химического состава водорастворимой фазы приземного аэрозоля был разработан следующий методический подход. Первоначально определялась повторяемость синоптических процессов и направлений ведущего потока (3 км) в летние и зимние месяцы 1994-1995 гг. и 2003 г. Исходным материалом для синоптического анализа послужили ежедневные синоптические карты (приземные и АТ-700), построенные по данным Американского климатического центра Reanalysis.

В холодный период на высоте 3 км при господствующем северо-западном ветре территория находилась под влиянием антициклогенеза у поверхности Земли (62%). Ослабление Азиатского антициклона было вызвано смещением циклонов с северо-запада (12,2%) и с севера (4,1%). В летний период при усилении зонального переноса на высотах (31,4%) над югом Восточной Сибири

господствовало малоградиентное поле пониженного давления (57,2%). Циклоны чаще всего смещались с северо-запада (13,8%) и юга (12,3%), а антициклоны - по ультраполярной (6,2%) и зональной (1,5%) траекториям.

В дальнейшем аналогичная повторяемость синоптических процессов была проведена для периодов, когда суммарная массовая концентрация ионов в аэрозоле превышала средние многолетние значения. Отношением рассчитанных величин повторяемости синоптических процессов для водорастворимых компонентов аэрозоля к средней повторяемости синоптических процессов, полученной ранее, был установлен реальный вклад синоптических процессов в увеличение концентраций приземного аэрозоля (рис. 7).

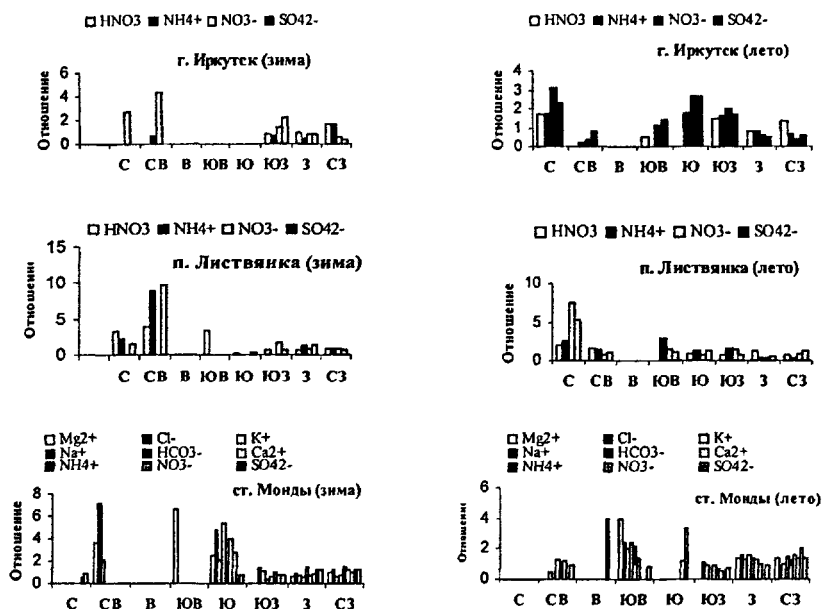


Рис. 7. Нормированная повторяемость направления ведущего потока для периодов, когда суммарная массовая концентрация ионов в аэрозоле превышала многолетние средние значения.

На высокогорной станции Монды концентрации щелочных и щелочноземельных металлов возрастают при южных и юго-восточных потоках, ориентированных с Монголии, и сопровождающихся: летом - выходом у поверхности Земли южных циклонов, зимой - длительным стационарированием Азиатского

антициклона. Повышенное содержание ионов SO_4^{2-} и NO_3^- связано с зональным и меридиональным переносом воздушных масс при выходе на территорию Восточных Саян циклонов по полярным и ультраполярным траекториям.

В промышленных районах юга Восточной Сибири и западном побережье оз. Байкал повышенное содержание ионов NH_4^+ , SO_4^{2-} и NO_3^- , как зимой, так и летом, связано с крупномасштабным меридиональным переносом воздушных масс, сопровождающимся выходом циклонов по северным и южным траекториям, где поступающие на территорию Прибайкалья и Восточных Саян частицы обогащаются оксидами азота и серы при длительном смещении (порядка нескольких суток) над промышленными районами Сибири. При выпадении осадков оксиды серы и азота легко трансформируются в сульфаты и нитраты.

Таким образом, аэросиноптические процессы над Восточной Сибирью отражают роль природных и антропогенных факторов в формировании и изменчивости химического состава приземного атмосферного аэрозоля.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Разработаны методики определения анионов на основе метода ВЭЖХ с УФ-детекцией в разных объектах окружающей среды с пределом обнаружения хлорид- и сульфат-ионов 0,05 мг/л, нитрат-ионов - 0,005 мг/л.
2. Разработана методика подготовки проб атмосферного аэрозоля и газовых примесей для химического анализа водорастворимой фракции. Оптимальное время экстракции проб аэрозоля и газовых примесей составляет 2-12 часов.
3. Определена сезонная и межгодовая динамика малых газовых примесей над Байкальской природной территорией. Среди газовых предшественников аэрозоля диоксиды серы и азота в Иркутске и Листвянке имеют в большинстве случаев техногенное происхождение с максимумом концентраций в холодный период года. Сезонный ход аммония на всех станциях одинаков с максимальными значениями в теплое время года.
4. Установлены четкие количественные оценки пространственной неоднородности, межгодовой изменчивости и сезонной динамики химического состава приземного аэрозоля над Байкальской природной территорией.

5. Аэросиноптические процессы над Восточной Сибирью отражают роль природных и антропогенных факторов в формировании и изменчивости химического состава приземного атмосферного аэрозоля. Концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов возрастают при поступлении континентального аэрозоля с южными и юго-восточными потоками. Повышенное содержание сульфат- и нитрат-ионов связано с крупномасштабным переносом воздушных масс из промышленных районов Сибири.

6. По результатам многолетних исследований химического состава газовых примесей и атмосферного аэрозоля станция Монды рекомендована Росгидромету для включения в сеть станций Глобальной Службы Атмосферы (ГСА) России. Концентрации малых газовых примесей, химических компонентов в атмосферном аэрозоле на этой станции сопоставимы или ниже этих ингредиентов в других чистых районах мира.

7. Результаты исследований химического состава приземного атмосферного аэрозоля вошли в базу данных «Атмосферные аэрозоли Восточной Сибири», зарегистрированную Российским агентством по патентам.

ПУБЛИКАЦИИ

1. Kutsenogii P.K., Bufetov N.S., Drosdova V.I., Golobokova L.P. et al. Ion composition of atmospheric aerosol near Lake Baikal // Atmospheric Environment. - 1993. - V.27A. - №11. - P. 1629-1633.
2. Ходжер Т.В., Буфетов Н.С., Голобокова Л.П. и др. Исследование дисперсного и химического состава аэрозолей на Южном Байкале // География и природные ресурсы. - 1996. - № 1. - С. 73-79.
3. Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Оболкин В.А. и др. Межсуточная и сезонная изменчивость ионного состава атмосферных аэрозолей на юге Восточной Сибири // Оптика атмосферы и океана. - 1997. - В.10. - №6. - С. 650-655.
4. Ходжер Т.В., Потемкин В.Л., Голобокова Л.П. и др. Станция «Монды» как фоновая станция для изучения переноса загрязняющих веществ в нижней атмосфере Прибайкалья // Оптика атмосферы и океана. - 1998. - В.11. - №6. - С. 636-639.
5. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. Микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием для определения

- анионов в объектах окружающей среды // Журнал аналитической химии. —1999. -В.54. -№.9. -С. 962-965.
6. Верещагин А.Л. Дудинский В.Ф. Голобокова Л.П. и др. Определение поглощающих в УФ-области анионов в объектах окружающей среды методом микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал аналитической химии. -2000. - В. 55. -№10 -С. 1111-1114.
7. Khodzher T.V., Sorokovikova L.M., Sinyukovich V.N., Golobokova L.P. et al. Atmospheric and riverine components of the flow of biogenic elements and organic matter in Lake Baikal // The 1998 BBD Baikal Symposium of the Japanese Association for Baikal International research program. -2000. -Р. 236-246.
8. Сороковикова Л.М., Синюкович В.И. Ходжер Т.В. Голобокова Л.П. и др. Поступление биогенных элементов и органических веществ в оз. Байкал с речными водами и атмосферными осадками // Метеорология и гидрология. -2001. - №4. -С. 78-86.
9. Голобокова Л.П. Кобелева Н.А. Бархатова Т.Н. "Методические рекомендации подготовки аэрозольных фильтров к химическому анализу // Аэрозоли Сибири: Тезисы докладов: -Томск. 26-29 ноября. -2002. - С. 9.
10. Голобокова Л. П., Кобелева Н. А., Макухин В. Л. и др. Некоторые результаты экспериментальных наблюдений и математического моделирования распределения подкисляющих атмосферных примесей в регионе Южного Байкала. //Химия в интересах устойчивого развития. -2002. -В. 10. -№.5. -С.575-583.
- 11.Ходжер Т.В., Семенов М.Ю., Голобокова Л.П. и др. Мониторинг кислотных выпадений в Байкальском регионе // Химия в интересах устойчивого развития. -2002. -В. 10. -№5. -С. 699-705.
- 12.Golobokova L., Khodzher T., Kobeleva N. et all. Some results of experimental observations and mathematical simulation of distribution of acidic atmospheric impurities in region of Southern Baikal//IX Joint Int.Symp. on Atmospheric and Ocean Optics.Atmospheric Physics: Part II. Proceedings of SPIE. -2003. -V.5027. -P.80-86.
13. Массовая концентрация хлорид- и сульфат-анионов в воде. Методика выполнения измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Иркутск. -2004.-С. 7.
- 14.ХоджерТ.В., Голобокова Л.П., Нецветаева О.Г. и др. Результаты тестирования химических параметров искусственных стандартных образцов дождей и пресных поверхностных вод // Оптика атмосферы и океана. -2004. -В. 17. — № 5-6. -С. 478-482.
- 15.Голобокова Л.П., Ходжер Т.В.,Стальмакова В.А. и др. Атмосферные выпадения в Прихубсугулье и на юге Восточного Саяна // География и природные ресурсы. -2004.-№3.-С. 69-75.

17594

РНБ Русский фонд

2005-4

14311

Подписано к печати 15. 09. 2004 г.

Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Заказ № 283

Издательство Института географии СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Уланбаторская, 1