

Е 0
0-517

0+

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ



**ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА
И
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА
В НОВОСИБИРСКОМ
НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ СО РАН**

Издательство СО РАН
Новосибирск 1995

кислотных выпадений, значителен (в 1990 г. около 90 тыс. т в год NO_2 и около 130 тыс. т в год SO_2). Эти величины соизмеримы с объемами выбросов в странах Западной Европы, но меньше, чем в большинстве регионов США, для которых характерны кислотные осадки. Для более надежных оценок региональных особенностей необходимо иметь данные о плотности выбросов окислов азота и серы в течение года.

Таблица 1

Место отбора	pH
Нижняя Ельцовка	5,38
Верхняя зона ННЦ	6,07
Бердск	7,32
Искитим	8,03
Черепаново	6,61

Не исключено, как это показано выше, что примеси с достаточной щелочностью, в том числе естественного происхождения, нейтрализуют в воздухе действие закисляющих примесей. Для выяснения этого вопроса необходимы измерения ионного состава осадков.

Кислотные выпадения представляют собой конечный продукт целого ряда сложных процессов, включающих эмиссию первичных выбросов, их химические преобразования в воздухе, физический перенос загрязняющих веществ в атмосфере, и, наконец, выпадение сухих и мокрых осадков. Ежедневные метеоусловия определяют направления и скорость рассеивания выбросов, а также вероятность выпадения осадков и степень очищения атмосферы. Всю совокупность перечисленных факторов необходимо рассматривать, прежде чем делать заключения о возможном негативном воздействии химического состава осадков на экосистемы. Как показывает анализ мировой литературы, одного показателя кислотности мокрых выпадений явно недостаточно для этих целей.



1.5. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ННЦ АТМОСФЕРНЫМИ АЭРОЗОЛЯМИ

(Отв. исп. д.ф.-м.н. Куценогий К.П., к.т.н. Буфетов Н.С., к.ф.-м.н. Куценогий П.К., к.ф.-м.н. Королев В.В., к.х.н. Самсонов Ю.Н. — ИХКиГ СО РАН; к.ф.-м.н. Барышев В.Б. — ИЯФ СО РАН; к.ф.-м.н. Иванов В.П. — ИК СО РАН, к.х.н. Смоляков Б.С., Немировский А.М. — ИНХ СО РАН)

В задачи исследований по мониторингу атмосферных аэрозолей входили испытания элементов системы мониторинга атмосферных аэрозолей для измерения счетной и массовой концентрации, дисперсного и химического состава аэрозолей для стационарных пунктов наблюдений и в полевых передвижных лабораториях.

Атмосферные аэрозоли — важная компонента воздушной среды. Они оказывают существенное влияние на ее качество, на многие важные атмосферные процессы и климат. В зависимости от характеристик атмосферных аэрозолей их влияние проявляется на локальном, региональном и глобальном уровне. Свойства атмосферных аэрозолей определяются спектром размеров, концентрацией, химическим составом и морфологией частиц. Диапазон размеров охватывает более 5 порядков (от 10^{-3} до 10^2 мкм). Суммарная концентрация частиц, химический состав отдельных элементов и веществ может изменяться более, чем на 10 порядков. Поэтому не существует единого метода для измерения свойств атмосферных аэрозолей во всем диапазоне. Как правило, это комплекс специальных методик, при-

боров и оборудования. Условно все методы для измерения микрофизических характеристик (прежде всего спектра размеров и концентрации частиц) можно разбить на два класса. Первый — проточный, который позволяет измерять размер и концентрацию аэрозолей непосредственно во взвешенном состоянии. Главным его преимуществом является легкая автоматизация измерений и высокое быстродействие. Достаточно трудно здесь решается вопрос об определении химического и элементного состава аэрозолей.

Второй тип методик связан с выделением дисперсной фазы с последующим анализом осадка, осажденного на различного типа подложки и фильтрующие материалы. Этот тип приборов используется главным образом для определения химического и элементного состава осадков.

Для первого класса методик четко выделяются два варианта измерительных комплексов. Они различаются по признаку измерения спектра размеров в его субмикронной части. В одном используют электрический спектрометр размеров аэрозольных частиц, в другом размер определяется по диффузионной подвижности частиц с помощью сетчатой диффузионной батареи с конденсационным укрупнителем. В измерениях использовали сетчатую диффузионную батарею типа TSI-3040. Эти приборы были предоставлены Институтом физики атмосферы (ИФА) Университета г. Майнц (Германия) и позволяли определять спектр размеров и концентрацию частиц диаметром от 10^{-3} до 0,4 мкм. Для частиц диаметром от 0,3 до 10 мкм использовали фотозлектрический счетчик ПКЗВ (применение для этих целей фотозлектрического счетчика АФАЧ оказалось неудачным из-за частых поломок и из-за низкой концентрации атмосферных аэрозолей диаметром крупнее 0,5—0,7 мкм). В связи с большими погрешностями при отборе грубодисперсных аэрозолей ($d > 2—3$ мкм) в конструкциях приборов, описанных выше, использовали два типа каскадных импакторов: 1) импактор с изокинетическим отбором; 2) импактор открытого типа (с вращающимися пластинами). Размер частиц определялся под микроскопом с помощью автоматизированной системы анализа микроизображения. Это оборудование также предоставил ИФА.

Для определения массовой концентрации, химического и элементного состава аэрозолей использовали методики первой группы. В число испытанных приборов входили:

- 1) пробоотборники с фильтрами типа Whatman 41, АФА-ХА и АФА-ВП;
- 2) различного рода многокаскадные импакторы.

Характеристики испытанных приборов приведены в таблице 1 (стр. 24).

Указанный комплекс оборудования позволяет полностью обеспечить измерение спектра размеров и концентрации атмосферных аэрозолей, а также проследить за динамикой их изменения. Иллюстрацией этого утверждения служат приводимые ниже графики.

На рис. 1 (стр. 25) приведен усредненный спектр размеров атмосферных аэрозолей в районе Академгородка в диапазоне от 0,001 до 100 мкм. Различными значками отмечены результаты измерений, полученные различными методиками. Этот тип распределения совпадает с полученными данными при проведении экспедиции в районе оз. Байкал, а также со спектром аэрозолей удаленных континентальных территорий.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что длительные измерения в районе Академгородка позволяют определять характеристики аэрозолей вплоть до глобальных масштабов.

На рис. 2 (стр. 25) приведен пример суточного хода светорассеяния в различные сезоны года, измеренного в Академгородке. Светорассеяние определяется в основном спектром размеров аккумуляционной моды (частицами диаметром от 0,1 до 1 мкм). Поэтому эти результаты показывают возможность исследовать временное изменение характеристик атмосферных аэрозолей глобального и регионального масштаба. В частности, увеличение суммарного среднемесячного светорассеяния (рис. 3 на стр. 26) в зимний период, по-видимому, связано с увеличением антропогенной нагрузки, вызванной отопительным сезоном. В то же время быстрые флуктуации концентрации (или светорассеяния) указывают на существенное влияние местных источников.

**Характеристики приборов
для определения размеров и концентрации аэрозолей**

Название прибора	Число каналов, градации	Скорость аспирации л/мин.	Сопротивление Δp , мм вод. ст.	Диапазон измерения конц. (см ⁻³)	Диапазон измер. разм. d , мкм	Тип филт. матер. подложки	Режим работы	Примечание
Фотоэлектрический счетчик ПКЗВ				10^{-3} -200	0,4-5		периодический, непрерывный	выпускается промышленно
Сетчатая диффуз. батарея TSI-3020 со счетчиком ядер конд. TSI-3040	11	4		$1-10^7$	0,001-0,4		периодический, непрерывный	
Система анализа изобр-я CUE-3					Более 1 мкм			
Нефелометр ФАН	1	1-10		$10-10^7$	0,1-1		непрерывный, периодич.	выпускается промышленно
Высокообъемный заборник (Hi-Vos)	1	500		опр-ся методом анализа	0,001-10	Whatman 41	периодический	
Малогабаритный заборник (SmLS)	1			опред. методом анализа	0,001-10	АФА-ХА Whatman 41	периодический	
Заборник для анализа индивидуальных ч-ц	1				0,01-5	нуклеопор	периодический	
Заборник для анализа массовой кон-ции	1	16,7			0,001-10	АФА-ВП	периодический	
Импактор с изокинетическим забором	2	16,7			1-30*	стекло	периодический	
Импактр открытого типа	1	280			30 - 200*	стекло	периодический	
Импактор с кварцевой подложкой	5	16,7			0,5 - 15*	кварц	непрерывный, периодический	
Вакуумный многосепельный импактор (высокообъемный)	7	60	2000	зависит от метода анализа осадка	0,1 - 3*	тефлон АФА-ХА	периодический	с водокольцевым насосом ВВНІ-3
Односепельный вакуумный импактор	6	3,6	4200	зависит от метода анализа осадка	0,05-4,5*	тефлон АФА-ХА	периодический	с насосом НВР5Д
Многокаскадный виртуал. импактор	4	20	250	зависит от метода анализа осадка	0,001-10	АФА-ХА	периодический	5 насосов МР2-4Г

* - расчетные значения.

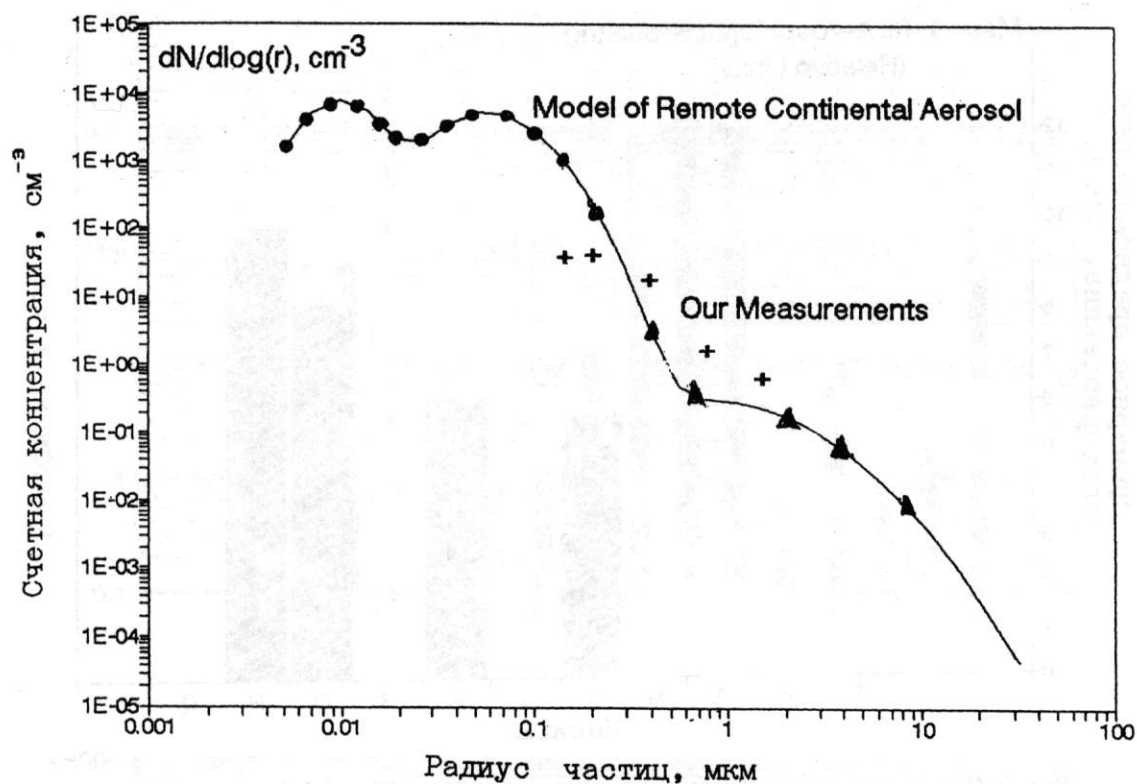


Рис. 1. Спектр размеров аэрозолей в окрестности Академгородка.

● — TSI-3040, TSI-3020, + — ПКЗВ, ▲ — импактор

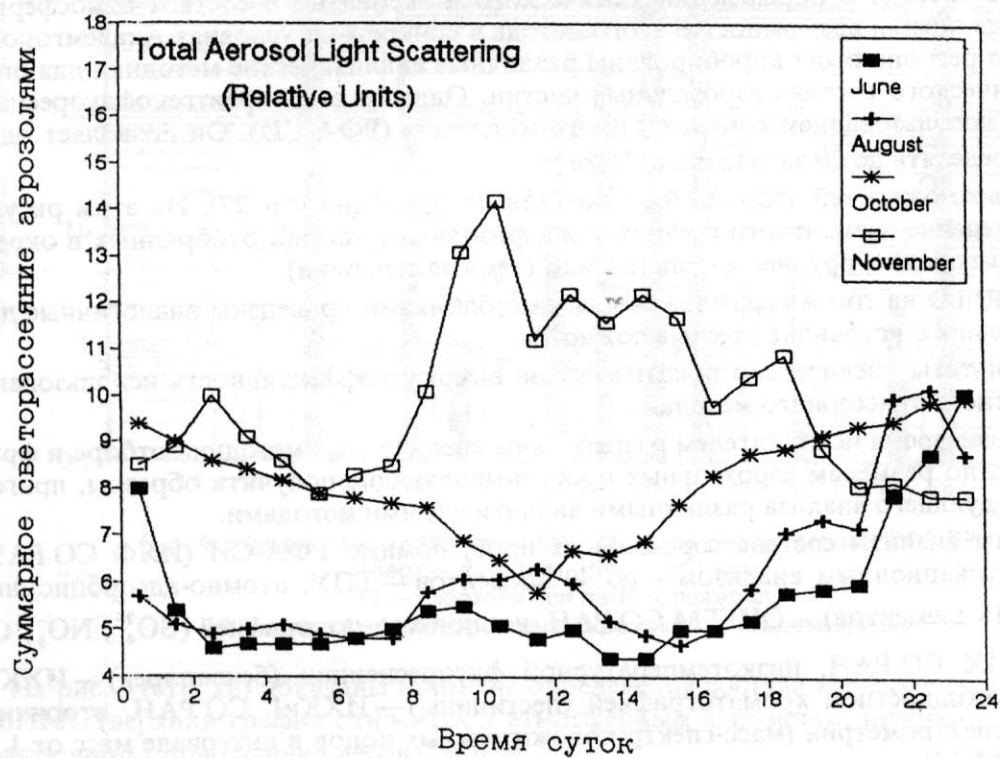


Рис. 2. Сезонное изменение суточного хода светорассеяния на аэрозолях в Академгородке

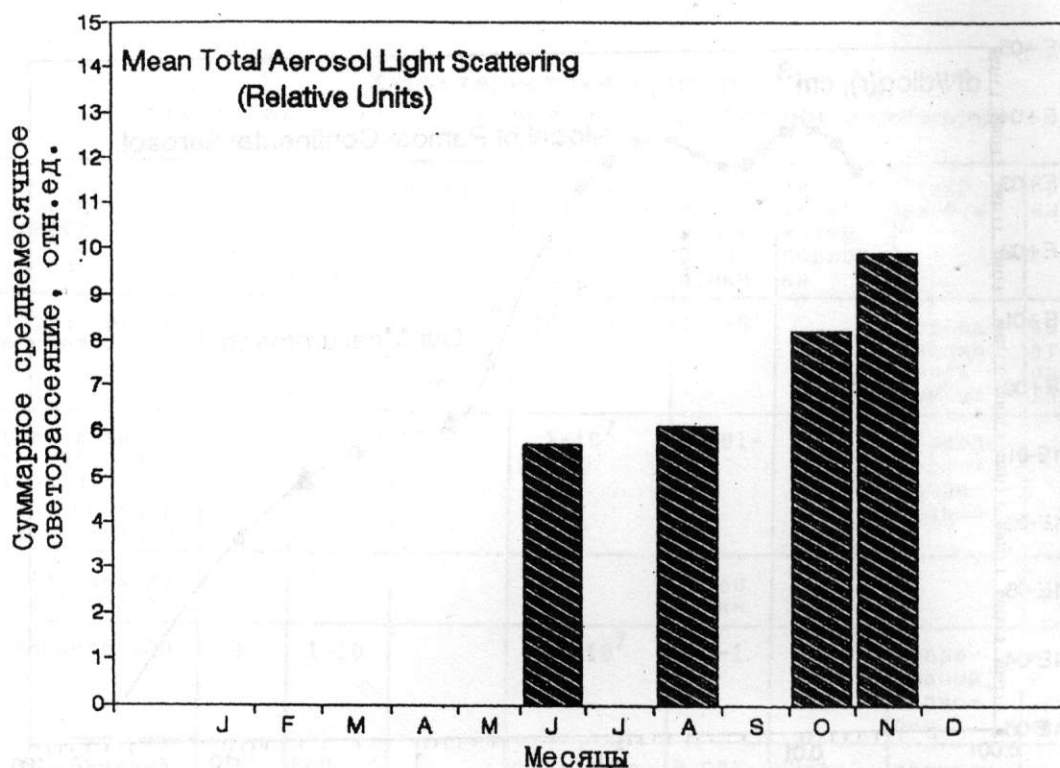


Рис. 3. Суммарное среднemesячное светорассеяние аэрозолями в Академгородке

Для выяснения типа источников и их мощности широко используется метод трассиров. Суть его состоит в определении химического и элементного состава атмосферных аэрозолей. Для оценки возможностей этого метода в конкретных условиях Академгородка и Сибирского региона были апробированы различные аналитические методики для определения химического состава аэрозольных частиц. Один из них — рентгенофлуоресцентный метод с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ). Он позволяет одновременно определять до 20 элементов с $Z \geq 20$.

Пример возможностей этого метода показан на рис. 4 (на стр. 27). На этом рисунке показано изменение элементного состава для аэрозольных частиц, отобранных в окрестностях Академгородка, крупнее и мельче 1 мкм (темные столбики).

Для сравнения на том же графике светлыми столбиками приведены аналогичные данные для локального источника (лесные пожары).

Эти результаты убедительно показывают на высокую эффективность использования многоэлементного трассерного метода.

В настоящее время исполнителем разработаны специальные методики отбора и фракционирования по размерам аэрозольных проб, позволяющие получить образцы, пригодные для последующего анализа различными аналитическими методами.

Проведены анализы состава аэрозольных проб, помимо РФА-СИ (ИЯФ СО РАН), нейтронно-активационным анализом — до 40 элементов — ТПУ, атомно-адсорбционным методом (до 16 элементов) — ОИГГМ СО РАН, ионной хроматографией (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , F^-) — ИНХ СО РАН, низкотемпературной флуоресценции (бензапирен) — ИХКиГ СО РАН, газожидкостной хроматографией (пестициды) — ИХКиГ СО РАН, вторичной ионной масс-спектрометрии (масс-спектр положительных ионов в интервале масс от 1 до 100) — ИК СО РАН.

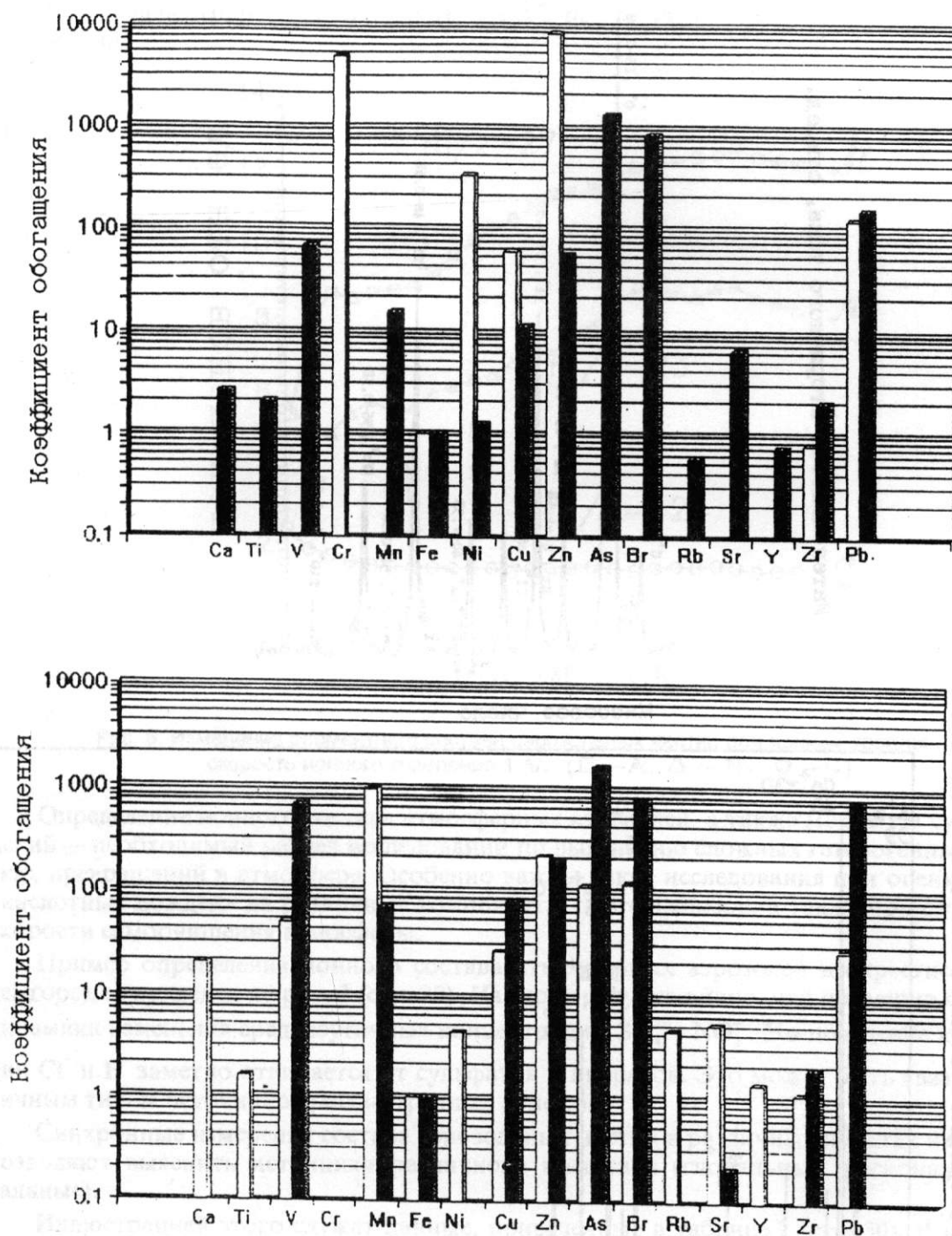


Рис. 4. Элементный состав аэрозолей, определенный методом РФА-СИ.

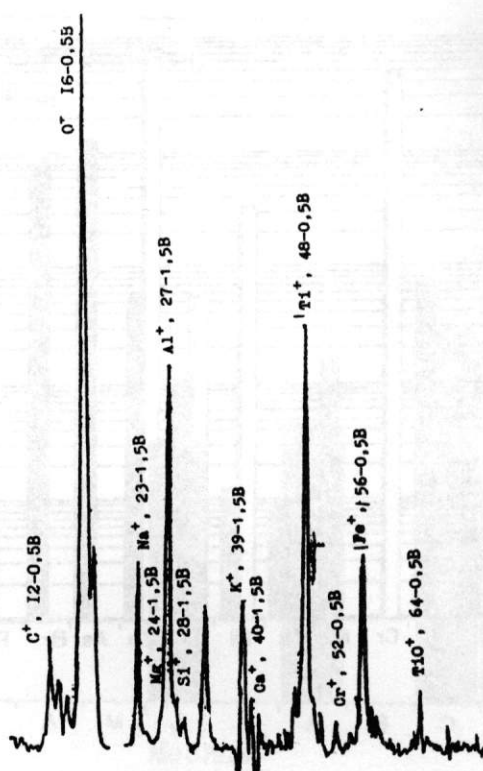
Верх — $d > 1$ мкм, Низ — $d < 1$ мкм

□ — аэрозоли при лесных пожарах

■ — атмосферные аэрозоли в окрестностях Академгородка

На рис. 5 (стр. 28) показаны примеры определения состава аэрозолей с использованием ВИМС (верхний график относится к атмосферным аэрозольям, нижний — к аэрозольям, образующимся при горении лесов Сибири).

Интенсивность вторичного тока, отн.ед.



Массовое число

Интенсивность вторичного ионного тока, отн.ед.

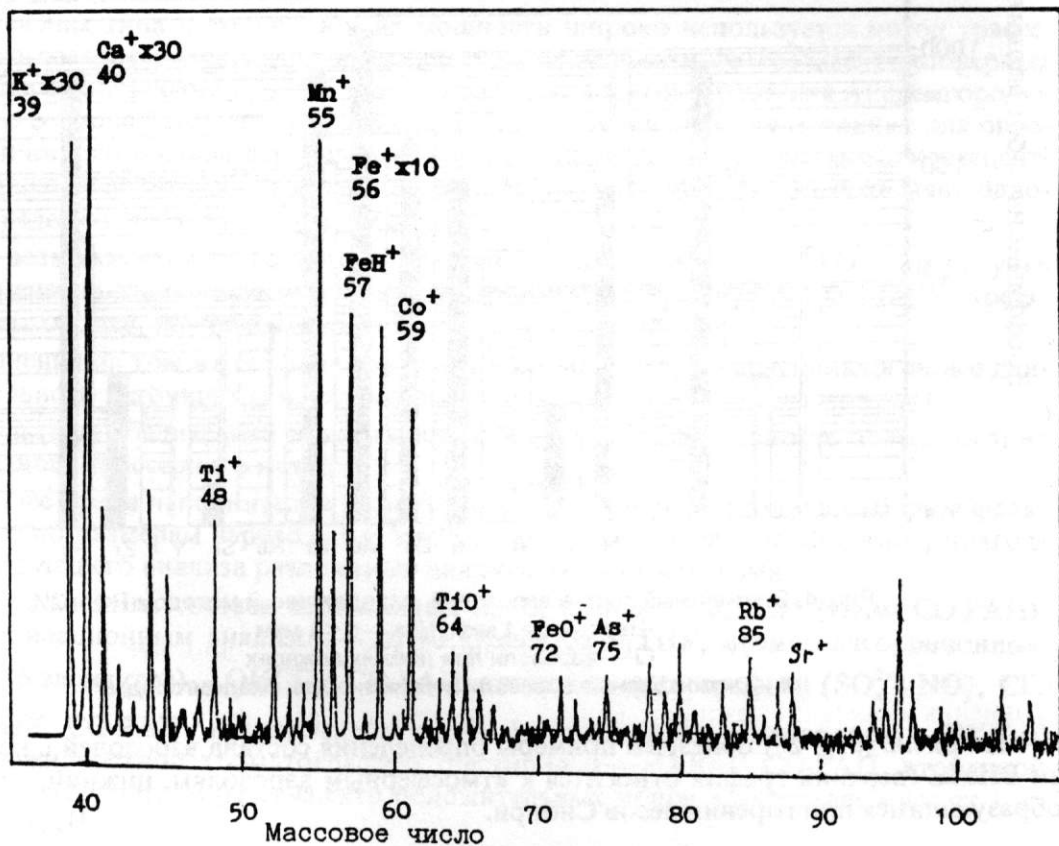


Рис. 5. Масс-спектр аэрозольных частиц, полученный методом ВИМС.
Верх — атмосферные аэрозоли. Низ — аэрозоли, образующиеся при лесных пожарах

Рис. 6 иллюстрирует возможности ВИМС при анализе объемного состава аэрозольных частиц.

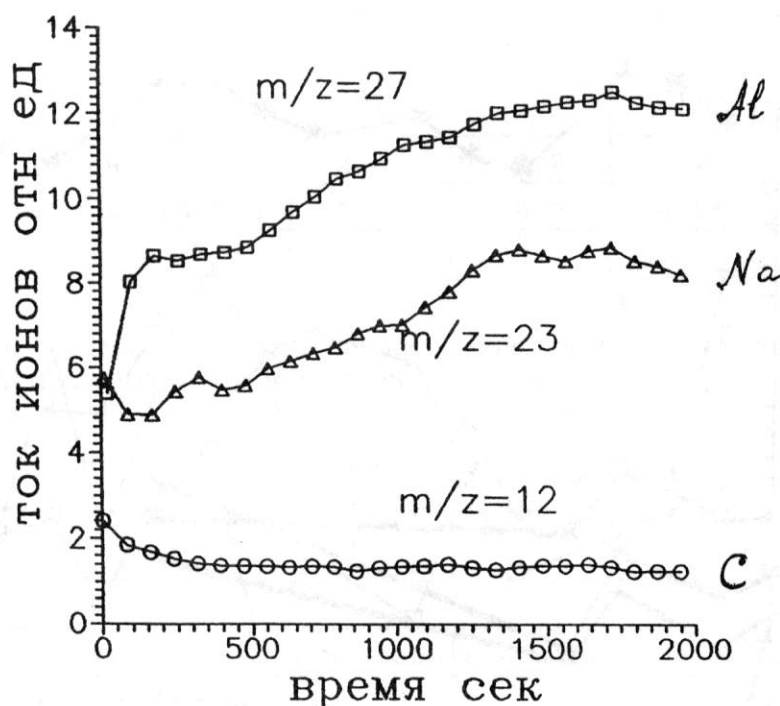


Рис. 6. Изменение элементного состава аэрозольных частиц при ионном травлении, скорость ионного травления $1 \text{ \AA}/\text{с}$. (\square — Al, Δ — Na, \circ — C)

Определение ионного состава атмосферных аэрозолей, а также мокрых и сухих выпадений — необходимый раздел исследований по выяснению сложных гетерогенных химических превращений в атмосфере. Особенно важны такие исследования при оценке влияния «кислотных дождей» на различные компоненты биосферы, а также при определении скорости самоочищения атмосферы.

Пример определения ионного состава атмосферных аэрозолей в окрестностях Академгородка приведен на рис. 7 (стр. 30). Из этого рисунка видно, что примерно одинакова динамика изменения среднесуточных концентраций SO_4^{2-} , NO_3^- . Но поведение концентрации Cl^- и F^- заметно отличается от сульфатов и нитратов. Это может быть связано с различным типом источников рассмотренных анионов.

Синхронные измерения состава аэрозольных частиц в различных пунктах наблюдения позволяют выяснить источники различного масштаба (глобальные, региональные, локальные).

Иллюстрацией этого служат данные, приведенные в таблице 2 (стр. 30). В ней приведены усредненные за 2—4 недели концентрации различных ионов в аэрозолях, отобранных в окрестностях Академгородка (Ключи) и на юге Новосибирской области (стационар Биологического института СО РАН вблизи г. Карасука). Видно, что усредненные за 2 недели значения концентрации дают представление о региональном фоне. Одновременно из сравнения изменения сезонных наблюдений отчетливо видим, как он меняется в годовых циклах. Эти данные, по-видимому, очень важны для оценки мощности эмиссии на региональном уровне.

Изучение изменения ионного состава в зависимости от размера позволяет получить очень важную информацию о гетерогенных процессах превращения различных примесей. Пример такого рода сведений приведен в таблице 3 (стр. 31).

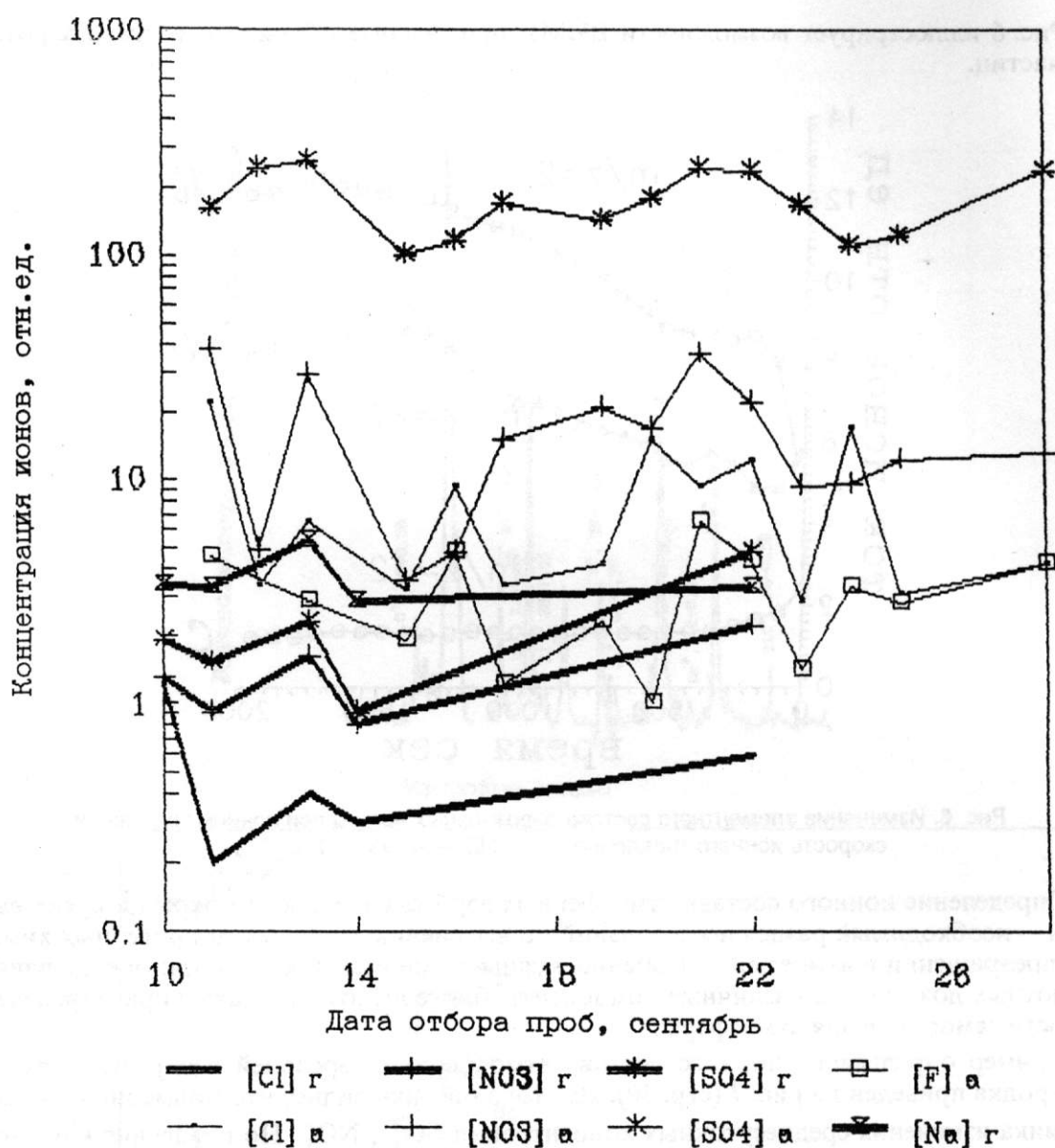


Рис. 7. Ионный состав аэрозолей и атмосферных осадков в Новосибирской области
 (а) — в аэрозолях, (г) — в осадках

Таблица 2
 Средние концентрации ионов в аэрозолях
 Новосибирской области (мкг/м^3)

Место	Время	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-
Карасук	Зима	8,4	3,3	0,4	
Карасук	Лето	3,8	1,3	0,3	0,08
Ключи	Лето	2,8	0,8	0,2	0,12

Таблица 3

Ионный состав аэрозолей различного размера
(пос.Ключи, лето, концентрации даны в мкг/м³)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
Суммарная концентрация	2,8	0,8	0,2	0,12
Концентрация для d<3 мкм	1,7	0,2	0,06	0,015
% для d<3 мкм	62	25	30	13

В таблице 4 приведены результаты сопоставления среднего ионного состава атмосферных аэрозолей и дождей, отобранных вблизи с. Завьялово.

Таблица 4

Ионный состав аэрозолей и осадков

	Место отбора	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
Аэрозоль					
Концентрация, мкг/м ³	Завьялово	0,028	0,067	0,14	1,7
б _г среднегеом. отклонение		1,7	2,0	2,0	1,4
Осадки					
Концентрация, мг/л	Завьялово	н/о	0,42	0,96	1,81
б _г среднегеом. отклонение			2,0	1,7	1,8
Концентрация, мг/л	город	0,17	1,5	0,9	8,8

Из таблицы 4 видно, что ионный состав аэрозолей заметно отличается от ионного состава дождей. Второе различие состоит в том, что концентрация ионов в дождях в Новосибирске существенно выше, чем в дождях в пригородной зоне. Кроме того, если относительное содержание F⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻ в дождях городской и пригородной зон одинаково, то содержание Cl⁻ в городских осадках заметно выше, чем в пригороде.

Весьма перспективным с точки зрения идентификации источников атмосферных аэрозолей является метод анализа состава индивидуальных аэрозольных частиц. Этот метод развивается сейчас совместно с Антверпенским университетом, который располагает компьютеризованной системой обработки результатов анализа на сканирующем электронном микроскопе с приставкой для определения элементного состава по рентгенофлуоресцентным спектрам, возбуждаемым электронным пучком. На оборудовании, имеющемся в институтах Новосибирского научного центра (ИНХ, ИГиГ) анализ одной частицы требует от 5 до 30 минут, вместо 10 сек. в Антверпенском Университете.

Достаточно сложен анализ органической компоненты атмосферных аэрозолей. Хотя с помощью ГЖХ с использованием ЭЗД надежно определяются органические примеси (рис. 8 на стр. 32), идентификация их на основе только хроматографии невозможна. Для этого необходимо использовать хромато-масс-спектрометрию. Более достоверно спектрофлуоресцентным методом определяется в аэрозолях содержание бензопиренов (рис. 9 на стр. 33).

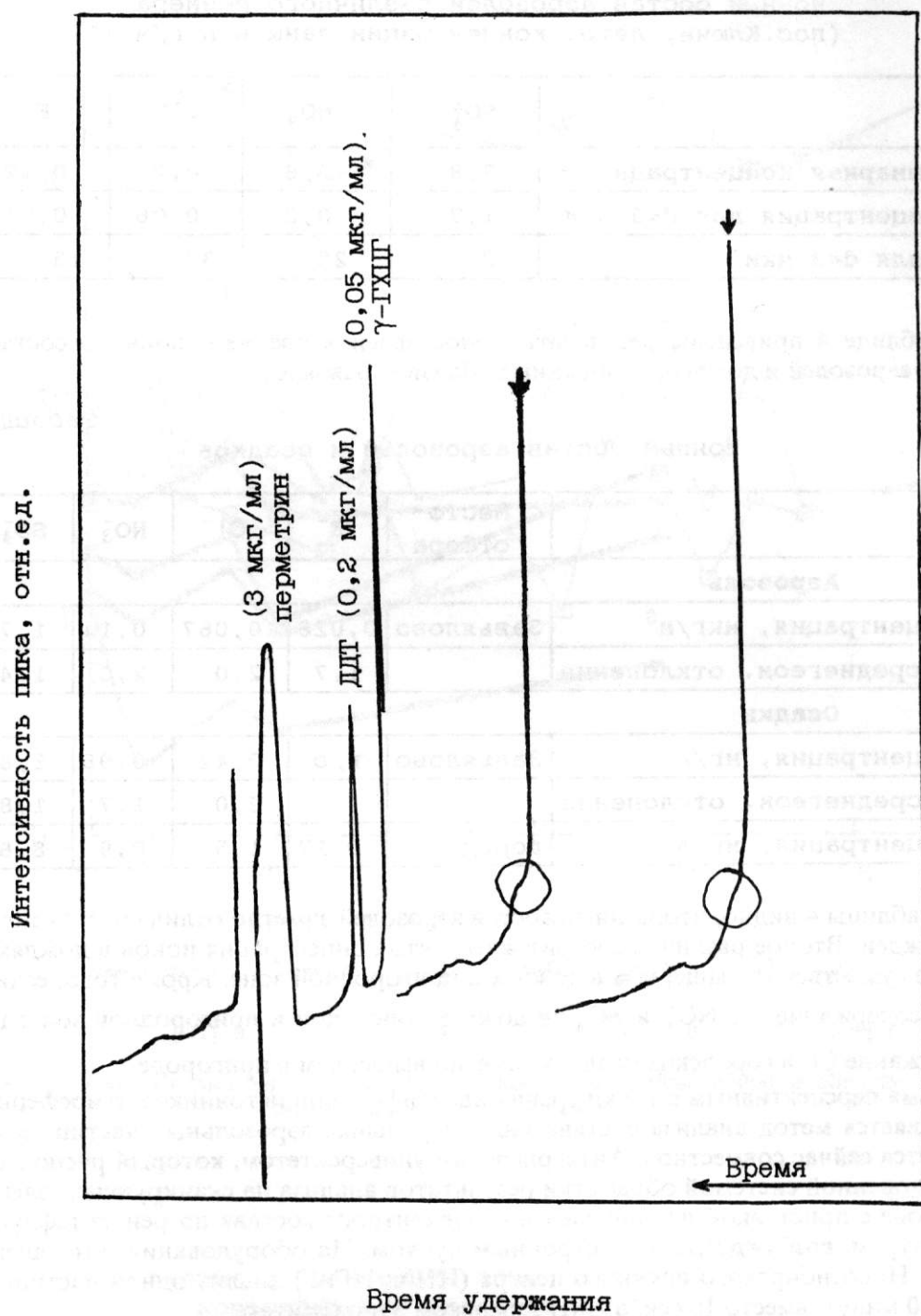


Рис. 8. Пример хроматограммы, полученной методом ГЖХ с использованием ЭЗД. Справа налево: образец пика примеси (отмечен стрелкой) в двух пробах (первая и вторая хроматограммы), третья хроматограмма — стандартный раствор, содержащий γ — ГХЦГ (0,05 мкг/мл), ДДТ (0,2 мкг/мл), перметрин (3 мкг/мл)

$T = 77\text{ K}; n\text{-ОКТАН}$

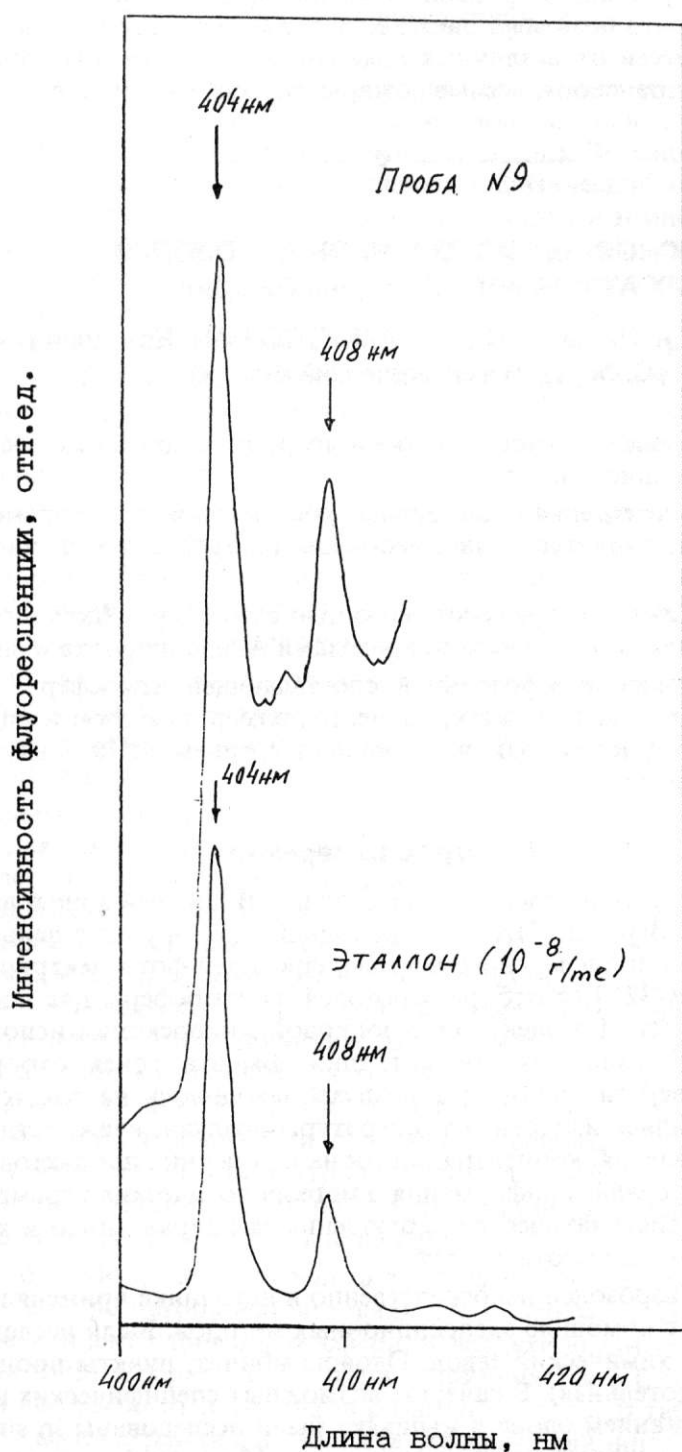


Рис. 9. Типичный спектр флуоресценции от аэрозольных проб, отобранных в окрестности Академгородка (верхний спектр)

Таким образом результаты проведенных испытаний показывают, что на базе имеющейся аппаратуры и методик анализа можно создать систему мониторинга атмосферных аэрозолей для измерения спектра размеров, концентрации, элементного и химического состава неорганической компоненты аэрозолей. Эта система позволит исследовать законо-

мерности образования и трансформации атмосферных аэрозолей и оценить источники и стоки атмосферных аэрозолей на локальном, региональном и глобальном уровне.

Методика забора проб апробирована также на передвижных платформах (автомашина, корабль, вертолет), что позволяет также ее использовать для исследования закономерностей рассеяния примесей от различных локальных источников (выбросы промышленных предприятий, автотранспорт, лесные пожары, города, свалки и др.).

1.6. ВЫЯВЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ИСТОЧНИКОВ АЭРОЗОЛЕЙ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ АТМОСФЕРУ АКАДЕМГОРОДКА

(Отв. исп. к.ф.-м.н. Пащенко С.Э. — ИХКиГ СО РАН, Ермошин Л.И.,
Пащенко Е.Ф. — «Сибирский экологический фонд»)

Исследование аэрозолей в атмосфере Академгородка ведется уже несколько лет. Цель их — ответить на следующие вопросы:

1. Как зависит концентрация и дисперсный состав аэрозоля от времени года и от метеорологических характеристик атмосферы (скорость ветра, направление, влажность и т.п.).
2. Какой вклад в аэрозольную составляющую атмосферы Академгородка дают источники аэрозолей находящиеся за пределами Академгородка и внутри него.
3. Как влияет изменение аэрозольной составляющей атмосферы на экологически опасные малые газовые примеси, такие, например, как озон и радиоактивные дочерние продукты распада радона, дающие в среднем до 70 % внутреннего облучения легких человека.

Методика измерений

Измерения проводились по следующей методике. В Нижней зоне в двух точках отбора (улица Иванова) и в Верхней (ИХКиГ) проводились 3—4 раза в день систематические измерения концентрации и дисперсного состава аэрозолей фотоэлектрическим счетчиком АЗ-6 с приставкой АРА-32. Для отбора аэрозолей из атмосферы для последующего анализа с помощью оптической и электронно-зондовой микроскопии использовались вакуумные отборники для различных концентраций. Высота точек отбора была 2, 5 и 15 метров, входное отверстие заборника воздуха находилось на расстоянии 2 метра от стенок домов. Проводились измерения температуры воздуха, влажности, локальной скорости ветра, его направления, концентрации озона и дочерних продуктов распада радона. Дополнительно использовалась информация о метеорологических параметрах в целом для города и проводились систематические наблюдения за направлением и характером пульсаций дымовых шлейфов из высотных труб.

При исследовании аэрозолей непосредственно в источнике применялись измерения *in situ* в самом источнике с помощью экспедиционных методов. Были исследованы такие источники, как Бердский химический завод, Оловокомбинат, пункты пропаривания мазута (тепловая станция-2 и котельная). В качестве возможных специфических источников аэрозолей с высоким содержанием олова и мышьяка были исследованы *in situ* аэрозоли Оловокомбината, расположенного на расстоянии около 15 км от Академгородка. Для выделения из общего состава атмосферных аэрозолей тех аэрозолей, которые образуются при сжигании угля, исследовались аэрозоли ТЭЦ-4 непосредственно перед выбросом в высотную дымоходную трубу. Ближайшим к Академгородку крупным источником аэрозолей такого типа является ТЭЦ-5 (Первомайка), расположенная приблизительно в 15 км севернее Академгородка.