

В.Ю. Бортников, В.И. Букастый, И.В. Рябинин, Г.А. Семенов
**Микрофизические параметры и элементный состав
атмосферного аэрозоля в г. Барнауле в 2006–2008 гг.**

Проблема загрязнения атмосферы газами и твердыми частицами наиболее актуальна в городах и промышленных центрах, о чем свидетельствует рост публикаций по данной теме, например [1–4]. Для объективной оценки степени влияния загрязнения воздуха твердыми частицами на климатообразование, а также на здоровье человека, необходимо определение микрофизических параметров аэрозоля (счетная и массовая концентрации, фазовый состав и форма частиц) и его элементный состав. Наши исследования загрязнения приземной атмосферы г. Барнаула проведены для восполнения статистических данных мониторинга состояния городского твердого аэрозоля, полученных различными авторами, начиная с 1991 г. [5–7]. Для проводимых исследований использовался комплекс установок, включающий в себя устройство для отбора проб на фильтры типа АФА, счетчик частиц ПКЗВ-906, счетчик аэрозольных частиц ПК.ГТА-0,3-002 (А36), измерительно-вычислительный комплекс для определения элементного состава веществ [8]. Массовая концентрация аэрозоля определялась в опорном пункте (пр. Красноармейский, д. 90), в административном центре г. Барнаула, вблизи автотранспортных магистралей.

Для каждого фильтра прокачивалось 900 дм³ атмосферного воздуха, забор производили на высоте 8 м на расстоянии 1 м от здания. Фильтры взвешивались до и после каждого экспонирования на аналитических весах с точностью до 10⁻⁴ г. Массовая концентрация C_m вычислялась по формуле

$$C_m = \frac{m_1 - m_0}{V} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

где m , m_1 , m_0 – массы аэрозольных частиц, фильтра после экспонирования и фильтра до экспонирования, соответственно; V – объем прокачанного через фильтр атмосферного воздуха. Для определения элементного состава фильтр с частицами подвергался сухому озонению в муфельной печи при температуре 400 °С. Далее полученный порошок разбавлялся графитовым порошком в пропорции: одна часть озоненного фильтра на три части графита по массе. После этого смесь запрессовывалась в графитовые электроды, которые помещались в источник возбуждения спектров. Определение элементного состава осуществлялось методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Для каждого электрода регистрировались выборки спектров, которые в дальнейшем исследовались на содержание химических элементов. Счетная концентрация частиц (их число в единице объема) атмосферного аэрозоля измерялась в 2006–2008 гг. практически ежедневно в двух опорных пунктах Барнаула. Первый опорный пункт располагался

на пр. Красноармейском, 90 (описан выше), второй – ул. Молодежная, 1, на высоте около 14 м от поверхности земли. Расстояние между опорными пунктами составляет 1,3 км. Практически одновременные измерения счетной концентрации атмосферного аэрозоля в первом опорном пункте проводились с помощью счетчика частиц ПКЗВ-906, во втором – с помощью счетчика частиц А36. Данные счетчика ПКЗВ-906 регистрируются по семи каналам с граничными размерами 0,3–0,4; 0,4–0,5; 0,5–1; 1–2; 2–5; 5–10; 10–100 мкм с погрешностями измерений 30, 30, 30, 40, 40%, соответственно по второму, третьему, четвертому, пятому и шестому каналам, по первому и последнему не нормируемыми. Счетчик А36 регистрирует аэрозольные частицы в шести каналах по размерам от 0,3 мкм и выше, от 0,4 мкм и выше, от 0,5 мкм и выше, от 0,6 мкм и выше, от 0,8 мкм и выше, от 1 мкм и выше. Диапазон измерения счетной концентрации аэрозольных частиц – от 10² до 3·10⁵ дм⁻³. Предел допускаемой основной относительной погрешности измерений счетной концентрации аэрозоля составляет ±40%, предел допускаемой относительной погрешности измерений объема аэрозольной пробы, отбираемой на анализ, – ±10%. Обычно для аппроксимации реальных распределений частиц атмосферного аэрозоля используется логнормальная функция. Однако аппроксимация распределения данных приборов ПКЗВ-906 и А36 одной логнормальной функцией оказалась не оптимальной. Для более точной аппроксимации гистограммы нами была предложена функция, которая является суммой двух логнормальных функций и определяется следующим выражением:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} w_1 (x - x_0)} \exp \left[-\frac{\ln^2 \left(\frac{x - x_0}{x_{g1}} \right)}{2w_1^2} \right] + \frac{1}{\sqrt{2\pi} w_2 (x - x_0)} \exp \left[-\frac{\ln^2 \left(\frac{x - x_0}{x_{g2}} \right)}{2w_2^2} \right] \quad (2)$$

где x – диаметр частиц; x_0 – нижний предел измеряемых размеров частиц; w_i – логарифм стандартного геометрического отклонения ($i = 1, 2$); x_{gi} – параметр под логарифмом. В таком виде функция использовалась при вычислениях параметров распределения частиц по

размерам на основании данных приборов ПКЗВ-906 и А36. Результаты расчета среднегеометрического диаметра x_{max} и w по каждому из опорных пунктов для марта 2007 г. представлены в таблице 1. Значение x_{max} определялось как положение максимума аппроксимирующей функции вида (2).

Полученные функции удовлетворяют условию нормировки на единицу. На рисунке 1 показана динамика среднегеометрического размера частицы аэрозоля по данным первого опорного пункта в течение 2006–2008 гг. На графике видно, что с наступлением теплого периода года геометрический диаметр частицы начинает увеличиваться. Данное явление может быть связано с тем, что в этот период сходит снежный покров, и в атмосферу с поверхности грунта поднимаются более крупные частицы аэрозоля. Также могут возникать более мощные воздушные конвекционные потоки, которые увлекают крупные аэрозольные частицы на высоту, где происходит забор проб. Вместе с тем из графика видно, что при понижении температуры размер частиц уменьшается. Скорее всего, это связано с тем, что осадки в виде снега вымывают более крупные частицы аэрозоля из приземной атмосферы Барнаула.

Исследования суточной динамики счетной и массовой концентраций были проведены в течение суток 29.03.07–30.03.07 в первом опорном пункте Барнаула. Метеорологическая обстановка на момент проведения исследований была следующая: температура от -3 до 0 °С, давление 730–735 мм рт. ст., влажность 70–80%, ветер северо-восточный 7–12 м/с. Суточный ход счетной и массовой концентраций представлен на рисунке 2.

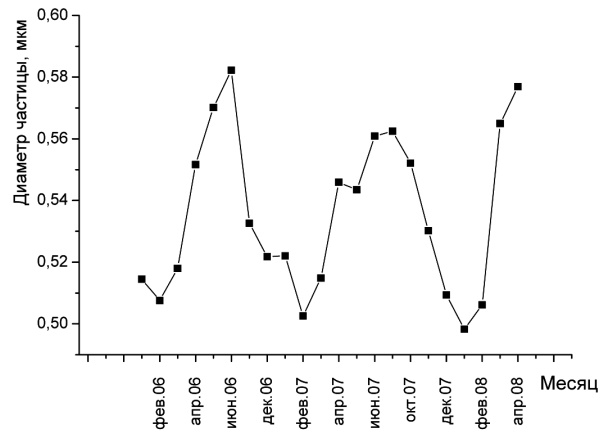


Рис. 1. Динамика среднего геометрического диаметра частицы в течение 2006–2008 гг.

Из рисунка 2 видно, что в ночные часы как масса, так и количество атмосферного аэрозоля значительно меньше, чем в дневные. Такое поведение массовой концентрации обусловлено, по-видимому, следующими факторами: в конце рабочего дня (17.00–18.00) близлежащие улицы (пр. Красноармейский, проспект Социалистический, ул. Молодежная), являющиеся одними из крупнейших транспортных магистралей города, переполнены автотранспортом, выхлопные газы которого оказывают существенное влияние на состояние приземного аэрозоля в окрестности

Результаты расчета x_{max} и w

Таблица 1

Первый опорный пункт			Второй опорный пункт		
Дата	x_{max} , мкм	w	Дата	x_{max} , мкм	w
01.03.2007	0,51	0,64	05.03.2007	0,51	0,90
05.03.2007	0,53	0,58	12.03.2007	0,50	1,01
06.03.2007	0,53	0,61	15.03.2007	0,56	0,83
09.03.2007	0,55	0,63	16.03.2007	0,54	0,84
12.03.2007	0,54	0,73	19.03.2007	0,54	0,97
13.03.2007	0,53	0,75	22.03.2007	0,50	1,01
14.03.2007	0,51	0,67	23.03.2007	0,53	0,87
15.03.2007	0,50	0,85	26.03.2007	0,50	1,02
19.03.2007	0,52	0,69	30.03.2007	0,52	0,89
Дата	x_{max} , мкм	w	Дата	x_{max} , мкм	w
21.03.2007	0,54	0,60	05.03.2007	0,53	0,90
22.03.2007	0,51	0,62	12.03.2007	0,53	0,93
23.03.2007	0,53	0,61	15.03.2007	0,50	1,03
26.03.2007	0,55	0,65	26.03.2007	0,54	0,88
27.03.2007	0,55	0,67	30.03.2007	0,53	0,90
28.03.2007	0,53	0,64			
29.03.2007	0,50	0,71			
30.03.2007	0,54	0,62			

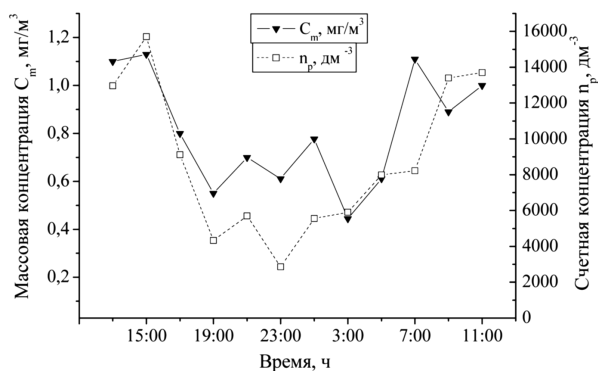


Рис. 2. Суточная динамика массовой и счетной концентрации частиц аэрозоля (29.03.07–30.03.07)

данного опорного пункта. Этим, по-видимому, и объясняются вечерние пики концентрации. В 18.00 улицы плотно заполнены автомобилями, а хорошо прогретая к этому времени земная поверхность способствует возникновению наиболее сильных конвективных потоков, увлекающих на высоту пробоотбора более массивные пылевые частицы. Исходя из этих соображений понятны минимумы, полученные около полуночи. В это время в деловом центре города практически нет автотранспорта, температура невысока, что позволяет значению массовой концентрации быть близким к фоновому уровню. Как видно из зависимостей на рисунке 2, к началу рабочего дня (7.00–9.00) с появлением на улицах автомобилей и повышением температуры массовая концентрация снова повышается. Динамика среднемесячной счетной концентрации в 2006–2008 гг. представлена на рисунке 3.

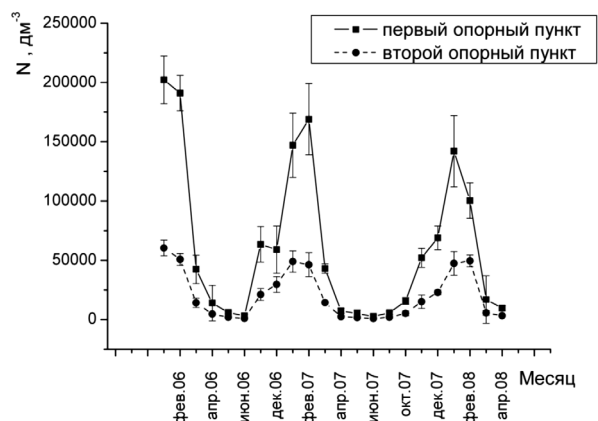


Рис. 3. Динамика среднемесячной счетной концентрации аэрозолей (2006–2008 гг.)

Из графика видно, что с увеличением температуры уменьшается счетная концентрация атмосферного аэрозоля. Эту зависимость можно объяснить следующим образом. В зимний период в результате недостаточной солнечной активности слабо прогревается

поверхность земли, поэтому отсутствуют восходящие потоки воздуха, он застаивается в нижних слоях атмосферы. В результате возникает явление инверсии температуры воздуха (увеличение температуры воздуха с высотой), которое может сохраняться довольно долгое время в безветренные дни. В таких условиях выбросы загрязняющих веществ, главным образом от котельных промышленных и коммунальных предприятий, теплоэлектроцентралей и транспорта, практически не рассеиваются в атмосфере, а сосредотачиваются вблизи земной поверхности. Так как район, в котором проводились измерения, находится в пониженной части территории Барнаула, то ситуация с загрязнениями ухудшается из-за натекания холодного воздуха с возвышенностей, который еще больше усиливает состояние инверсии температуры. В весенний период уровень солнечной активности повышается, поверхность земли и приземный слой воздуха прогреваются сильнее. В результате инверсия не образуется, поэтому загрязняющий атмосферу аэрозоль выносится восходящими потоками воздуха в более высокие слои атмосферы. На рисунке 4 представлена динамика массовой концентрации атмосферного аэрозоля в первом опорном пункте за 2006–2008 гг.

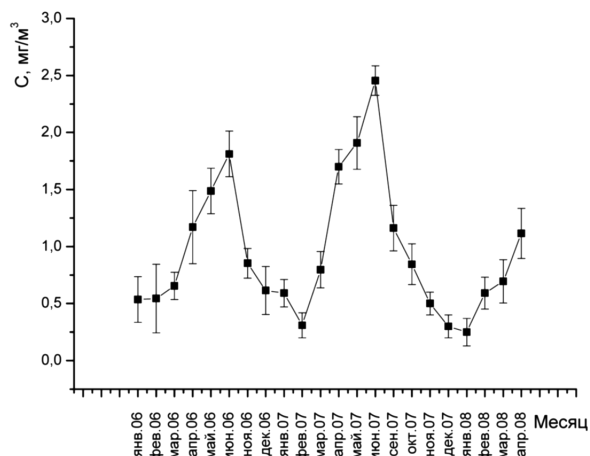


Рис. 4. Динамика массовой концентрации аэрозолей (2006–2008 гг.)

Из рисунка видно, что в летнее время массовая концентрация атмосферного аэрозоля в несколько раз превышает значение массовой концентрации, измеренной зимой. Это связано с тем, что в летнее время с открытой земной поверхности в атмосферу г. Барнаула эмитируется гораздо больше частиц, в основном, дисперсионного происхождения. Значения массовой концентрации аэрозольных частиц во всех случаях превышают значения среднегодового ПДК в несколько раз. В летнее время зафиксированы случаи превышения максимально разового ПДК. Представляет интерес сравнение данных суточного хода полной счетной концентрации частиц, полученных

Таблица 2

Суточный ход полной счетной концентрации аэрозольных частиц (4.10.97 и 6–7.10.08),
 N – полная счетная концентрация частиц, t – время

t, ч (6–7 октября 2008г.)	N, 10 ³ дм ⁻³	t, ч (4 октября 1997г.)	N, 10 ³ дм ⁻³
9	7,1	0	150,0
10	2,8	1	40,0
11	2,4	2	30,0
12	1,6	3	35,0
13	1,0		
14	1,4	5	100,0
15	1,4	6	200,0
16	1,4	7	100,0
17	1,0		
18	7,8	9	35,0
19	9,1	10	20,0
20	5,7	11	6,0
21	4,5	12	3,5
22	2,2	13	2,0
23	4,0	14	1,0
0	12,0	15	0,5
1	2,4	16	0,3
2	7,4	17	0,4
3	2,9	18	0,4
4	3,6	19	2,5
5	6,5	20	4,0
6	6,8	21	1,2
7	4,7	22	1,5
8	3,4	23	30,0
Минимальное значение	1,0		0,3
Максимальное значение	12,0		200,0
Среднее значение	4,3		34,7

4 октября 1997 г. и 6–7 октября 2008 г. Исследования проводились с помощью описанного выше счетчика ПКЗВ-906, результаты представлены в таблице 2.

В обоих случаях в 0.00 наблюдался явный пик полной концентрации частиц, причем в 2008 г. этот пик являлся максимумом всего хода. Максимум хода 1997 г. – в 6.00 – также соответствует локальному максимуму в 2008 г. Однако разброс значений в двух случаях существенно различался: в 2008 г. максимальная и минимальная концентрации отличались на порядок, в то время как в 1997 г. эта разница составляла три порядка. При этом значение максимума 1997 г. приблизительно в 17 раз больше максимума 2008 г., а значение минимума 1997 г. втрое меньше минимума 2008 г. Таким образом, можно сделать вывод, что в октябре 1997 г. суточный ход счетной концентрации аэрозольных частиц был существенно динамичнее аналогичного хода в 2008 г., при этом полное количество измеренных частиц в атмосфере в среднем за сутки в 1997 г. было в 8 раз больше, чем в 2008 г.

Для определения значимости влияния фактора обводнения атмосферных аэрозолей вследствие конденсации прибор ПКЗВ-906 был дополнен нагревательной системой, позволяющей испарить воду, которая присутствует в частицах. Аэрозоли, распределение которых измеряется при нагревании, являются твердым осадком попадающих в измерительную систему частиц. Для примера на рисунке 5 приведена зависимость количества частиц из каждого размерного диапазона от времени нагрева (N – счетная концентрация, t – время, d – размерный диапазон частиц), а также результаты измерений вначале без нагрева, спустя 4 минуты происходит нагрев. Измерения проводились 19.11.2008 г. в первом опорном пункте. Видно, что с течением времени количество частиц существенно уменьшается, что связано с испарением водной оболочки.

В результате проведения количественного спектрального анализа были получены данные о динамике химических элементов в течение 2006–2008 гг. График

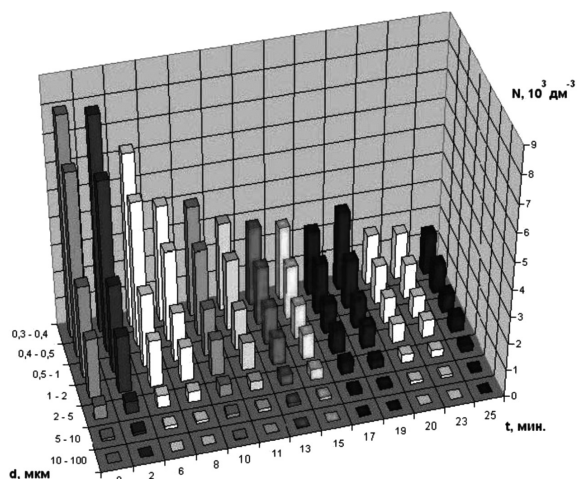


Рис. 5. Изменение распределения частиц по размерам при нагревании

динамики концентрации представлен на рисунках 6 и 7.

На графике видно, что с наступлением весны концентрации Al, Fe, Ca, Mg и Si увеличиваются. Это может быть связано с тем, что с исчезновением снегового покрова увеличивается эмиссия в атмосферу аэрозоля с поверхностных слоев почвы и грунта. Для некоторых элементов, например для Cu (рис. 7), возможна обратная картина.

Вероятно, причина в том, что в зимний период наблюдается усиление мощности техногенных источников, вместе с тем наличие инверсии температуры не позволяет аэрозолю покидать пределы приземной области атмосферы. В результате концентрация аэрозольных частиц в этот период возрастает. За все время проведения исследования не было отмечено превышение максимально разовых значений ПДК для обнаруженных химических элементов.

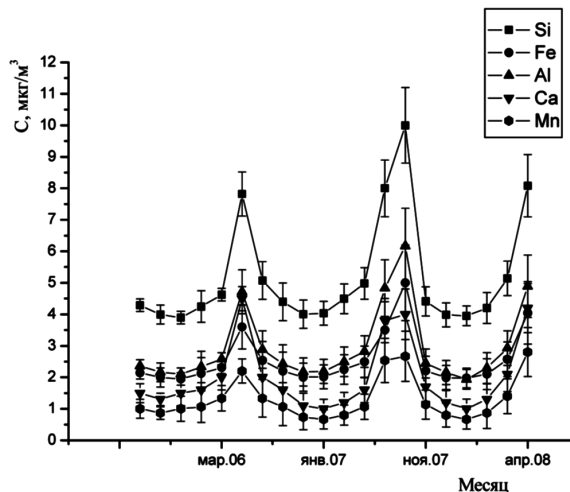


Рис. 6. Динамика концентраций Si, Fe, Al, Ca, Mn (2006–2008 гг.)

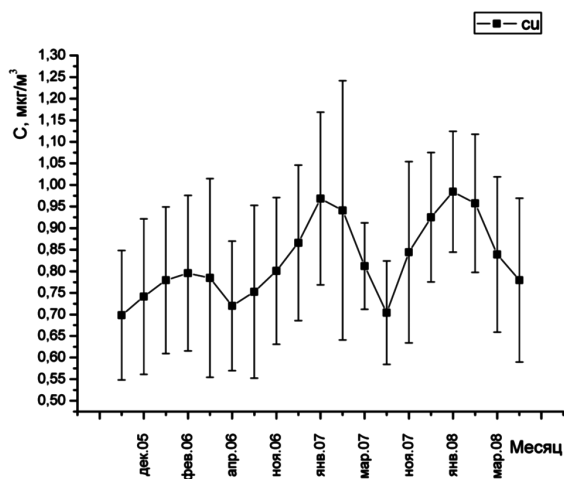


Рис. 7. Динамика концентрации меди (2006–2008 гг.)

Библиографический список

1. Ивлев, Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей / Л.С. Ивлев. – Л., 1982.
2. Райст, П. Аэрозоли. Введение в теорию / П. Райст. – М., 1987.
3. Безуглая, Э.Ю. Чем дышит промышленный город? / Э.Ю. Безуглая, Г.П. Расторгуева, И.В. Смирнова. – Л., 1991.
4. Ivlev, L.S. Atmospheric Aerosol Properties / L.S. Ivlev, K.Y. Kondratyev, V.F. Krapivin, C.A. Varotsos. – Chichester, 2006.
5. Букатый, В.И. Динамика микрофизических характеристик приземного аэрозоля г. Барнаула / В.И. Букатый, А.А. Исаков, Н.В. Кисляк, И.А. Суторихин, Р.П. Черненко // Оптика атмосферы и океана. – 1996. – Т. 9, №6.
6. Каплинский, А.Е. Динамика накопления дымового аэрозоля в пониженной части территории г. Барнаула / А.Е. Каплинский, Н.В. Кисляк, И.А. Суторихин // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – Т. 11, №2.
7. Букатый, В.И. Аэрозольные загрязнения приземной атмосферы г. Барнаула // Вестник алтайской науки. – 2006. – №2.
8. Бортников, В.Ю. Исследование элементного состава атмосферного аэрозоля г. Барнаула в летний период 2007 г. / В.Ю. Бортников, В.И. Букатый // Известия АлтГУ. – 2008. – №1.