

УДК 551.510.4

Анализ содержания химических элементов в аэрозолях по данным пассивного пробоотбора на обсерватории «Фоновая»

В.С. Бучельников¹, А.В. Таловская¹, Е.Г. Язиков¹,
Д.В. Симоненков², Б.Д. Белан², М.П. Тентюков^{3*}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634055, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

³Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина
167001, г. Сыктывкар, пр. Октябрьский, 55

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

По данным пассивного отбора проб выполнено сравнение химического состава водо- и кислоторастворимых форм аэрозоля в фоновом лесном районе в течение осеннего, зимнего и весеннего периодов. Рассчитаны коэффициенты аэрозольной аккумуляции и модули аэрозольного обогащения, проведен анализ обратных траекторий. Показаны сезонные изменения в составе фракций, отмечено присутствие элементов-индикаторов работы предприятий теплоэнергетики.

Ключевые слова: аэрозоль, сухие выпадения, пассивный пробоотбор, обратные траектории; aerosol, dry depositions, passive sampling, backward trajectories.

Введение

В настоящее время стремительно растет антропогенная нагрузка на окружающую среду, масштабы антропогенной деятельности стали сопоставимы с масштабами естественных процессов. Это сопровождается техногенным загрязнением природных систем, а рост загрязнения атмосферы — одно из наиболее опасных его последствий. В силу этого изучение динамики региональных изменений химического состава аэрозолей в приземной атмосфере является одной из важнейших задач. Проблема контроля содержания органических и неорганических веществ в приземном воздухе с целью оценки качества компонентов природной среды (атмосфера, гидросфера, почва, биота) на сегодняшний день крайне важна. В связи с этим возникает необходимость качественной оценки состояния атмосферного воздуха, предусматривающей проведение мониторинговых исследований [1–3].

Сейчас значительные усилия сосредоточены на развитии надежных и в то же время максимально простых и доступных методов отбора и подготовки аэрозольных проб. Активные методы предполагают

отбор большого количества проб в заданной точке, что требует больших временных и финансовых затрат.

Известен активный способ сбора аэрозолей, включающий осаждение на многослойные фильтры сухих аэрозолей путем прокачки потока воздуха (аспирацией) сквозь фильтры специальными вентиляционными установками (асpirаторами) [4, 5]. Недостатком аспирационного способа является то, что полученные данные показывают содержание аэрозолей в прокаченном объеме воздуха, что характеризует загрязнение воздуха скорее с гигиенической точки зрения, а не с экологической. В последнее время ученые все больше проявляют интерес к методу пассивного пробоотбора, основанному на молекулярной диффузии загрязнителя из анализируемого объекта к сорбенту, который представляет собой определенным образом подготовленную подложку с селективным химическим реагентом [6, 7]. Однако для экологических исследований, как показала практика, требуется предварительная калибровка пассивного пробоотборника [8, 9], включая тестовые испытания в лаборатории и полевых условиях. При этом длительность экспонирования ограничивается емкостью химического реагента.

Суть пассивного способа сбора сухих аэрозолей с использованием химически инертных сорбентов заключается в разделении процесса осаждения сухих аэрозольных частиц с выделением для последующего химического анализа тех, осаждение которых определяется турбулентной диффузией (их размерность составляет 0,01–10,0 мкм). Поскольку взаимодействие

* Виктор Сергеевич Бучельников (victor.buchelnikov@yandex.ru); Анна Валерьевна Таловская (talovskaj@yandex.ru); Егор Григорьевич Язиков (yazikov@tpu.ru); Денис Валентинович Симоненков (simon@iao.ru); Борис Денисович Белан (bld@iao.ru); Михаил Пантелеймонович Тентюков (tentukov@yandex.ru).

таких частиц как между собой в воздушном потоке, так и с поверхностью субстрата определяется ван-дерваальсовыми силами, то в качестве депонирующего субстрата использовались формованные тонковолокнистые пластины с микропористой структурой и активной поверхностью большой площади. Процесс осаждения активизируется также конструктивными особенностями пробоотборника. Так, из-за различий в теплоемкости материалов депонирующего субстрата и устройства под действием солнечной радиации во внутреннем объеме устройства возникает температурный градиент, сопровождающийся формированием конвективных и турбулентных потоков воздуха над субстратом. В результате внутри устройства возникает высокая вероятность диффузионного и турбулентного осаждения сухих аэрозолей из пограничного слоя на поверхность сорбента.

Такой способ пассивного пробоотбора аэрозолей дает возможность по-новому организовать контроль за аэрозольным загрязнением воздуха в отдаленных и труднодоступных районах. Простота конструкции устройства и низкие затраты на его изготовление позволяют организовать наблюдения за динамикой изменчивости геохимического фона одновременно в различных ландшафтных условиях и на большой площади, что, в отличие от существующих способов, повышает качество исследований атмосферного цикла миграции химических элементов.

В настоящей статье рассмотрены результаты наблюдений за сезонной изменчивостью элементного состава сухих аэрозольных выпадений, сбор которых осуществлялся путем пассивного пробоотбора. Эти наблюдения являются продолжением ранее начатых исследований в обсерватории «Фоновая» [10].

Методика исследования

Осенью 2016 г. на базе обсерватории «Фоновая» Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (60 км к западу от Томска) была создана площадка для пассивного сбора аэрозолей с помощью специальных устройств — импульвераторов [11].

Установка включала в себя 160 импульвераторов, в каждый из которых помещался сорбент — 4 бумажных фильтра типа «белая лента». Аэрозольный материал отбирался в течение трех сезонов: осеннего (с 6 сентября по 8 ноября 2016 г.), зимнего (с 8 ноября 2016 по 4 марта 2017 г.) и весеннего (с 4 марта по 1 июня 2017 г.). Из снятых фильтров готовились водные и кислотные вытяжки. Химический анализ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма»» (Томск). Кроме того, для оценки влияния состава самих фильтров готовились вытяжки из незагрязненных фильтров. Результаты анализа состава сухих аэрозольных выпадений осеннего периода рассматривались в [10].

Поскольку содержания элементов могут различаться на порядки, согласно [11, 12] выполнялся расчет коэффициентов аэрозольной аккумуляции и модулей аэрозольного обогащения для каждого типа вытяжек по формуле (1):

$$A_{\text{золь}} = c_i/C_i, \quad (1)$$

где c_i — содержание i -го элемента в экспонированной пробе; C_i — среднее содержание этого же элемента в эталоне (в качестве эталона используется химический состав чистого фильтра).

Для оценки вклада дальнего переноса в общее аэрозольное загрязнение территории применялся метод обратных траекторий [13]. Расчеты выполнены с помощью модели HYSPLIT для всего времени пробоотбора, с 6 сентября по 1 июня, на высотах 500, 1000 и 1500 м за 72 ч.

Результаты

Значения коэффициентов аэрозольной аккумуляции элементов для водных и кислотных вытяжек (таблица) показали, что в обоих типах вытяжек отмечаются сезонные изменения в химическом составе аэрозолей. Из таблицы следует, что некоторые

Коэффициенты аэрозольной аккумуляции элементов для водных и кислотных вытяжек

Химический элемент	Вытяжка						Химический элемент	Вытяжка					
	водная			кислотная				водная			кислотная		
	Осень	Зима	Весна	Осень	Зима	Весна		Осень	Зима	Весна	Осень	Зима	Весна
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	1,15	0,57	0,62	1,15	0,64	0,93	Ag	0,80	0,28	2,75	0,41	0,60	1,22
Be	1,00	1,00	1,25	1,00	1,00	1,03	Cd	2,30	12,35	15,91	2,70	11,32	21,13
Na	1,42	1,06	1,01	1,42	1,67	2,21	In	29,47	10,00	50,00	1,00	0,22	1,12
Mg	2,28	5,26	4,62	1,21	1,86	2,35	Sn	0,95	0,94	1,08	1,99	4,89	1,70
Al	3,58	65,24	39,28	1,74	8,07	8,02	Sb	1,28	2,95	3,82	1,87	20,76	9,32
Si	1,09	2,13	1,21	0,96	0,09	0,14	Cs	2,48	8,36	6,79	2,17	3,53	6,24
P	1,39	1,07	1,65	1,19	0,51	1,28	Ba	2,59	17,10	16,31	1,43	5,45	6,80
K	1,59	1,42	1,67	1,31	0,87	1,45	La	3,23	12,85	15,44	2,17	5,36	5,97
Ca	2,54	3,71	3,07	1,18	1,12	1,30	Ce	6,69	21,53	27,18	1,89	3,73	4,20
Sc	2,38	2,08	5,57	1,00	1,00	10,00	Pr	4,10	13,77	15,32	1,57	4,89	5,75
Ti	1,52	0,56	0,69	2,05	1,40	1,88	Nd	3,74	8,42	12,64	1,67	4,80	6,39
V	1,14	1,04	1,30	1,48	1,09	2,05	Sm	3,67	10,04	10,55	1,17	4,04	4,46
Cr	1,87	1,32	2,00	1,11	0,37	0,51	Eu	2,61	8,86	14,80	1,56	4,67	5,26

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Mn	2,57	16,67	13,96	1,01	3,45	3,97	Gd	5,07	11,06	14,43	1,62	4,62	5,91
Fe	3,13	7,20	6,76	1,23	1,63	2,14	Tb	2,45	5,97	9,50	1,59	4,16	4,72
Co	4,04	2,94	3,97	1,63	1,34	2,32	Dy	4,65	10,51	13,79	1,47	2,95	4,07
Ni	2,19	1,28	2,38	6,47	5,62	3,33	Ho	3,44	5,14	8,62	1,44	2,41	3,27
Cu	3,47	1,61	1,83	1,55	0,55	0,75	Er	2,51	1,85	3,90	1,71	2,31	3,25
Zn	15,62	68,26	125,16	4,32	11,44	41,41	Tm	1,00	2,38	2,75	1,70	1,71	2,21
Ga	1,20	8,46	7,98	2,01	4,06	5,77	Yb	6,69	5,87	11,11	1,56	2,02	2,88
Ge	1,71	0,44	0,08	4,44	6,12	0,53	Lu	0,97	0,98	1,07	0,97	1,28	1,70
As	1,80	5,64	3,27	2,07	4,29	4,86	Hf	3,53	1,58	2,56	2,07	0,66	0,47
Se	10,48	187,12	24,93	6,55	22,39	5,44	Ta	1,09	0,65	2,28	1,14	0,20	0,40
Rb	1,51	1,34	1,96	1,35	1,14	2,21	W	0,52	0,03	0,18	3,53	0,62	0,42
Sr	2,38	1,54	1,55	1,12	0,52	0,70	Tl	2,69	9,98	8,28	2,08	7,54	7,97
Y	4,04	5,45	8,51	1,44	2,35	3,21	Pb	0,93	1,85	1,03	3,18	5,07	5,42
Zr	3,90	2,09	2,96	2,13	0,76	0,36	Bi	9,52	4,42	3,17	16,89	4,98	0,97
Nb	1,36	1,02	1,40	1,80	0,76	0,90	Th	3,27	6,84	8,47	2,73	3,24	1,91
Mo	1,11	0,14	0,65	1,12	0,45	1,90	U	2,89	3,64	4,85	1,37	1,62	2,00

химические элементы одинаково активно накапливаются как в кислоторастворимой вытяжке, так и в водорастворимой, тогда как для других различия в концентрациях более заметны.

Для сопоставления сезонного накопления химических элементов в водной и кислотной вытяжках [11] рассчитан модуль аэрозольной аккумуляции, что позволило графически выразить количественную меру различия накопления в них металлов (рис. 1). Графиком задающим выбрано отношение:

$$\left(M_{\text{золь}}^{\text{в}} = \frac{A_{\text{золь}}^{\text{в}}}{A_{\text{золь}}^{\text{к}}} \right), \quad (1)$$

где M — модуль аэрозольного обогащения водной/кислотной вытяжках; $A_{\text{золь}}^{\text{в}}$ — коэффициент аэрозольной аккумуляции водной вытяжки; $A_{\text{золь}}^{\text{к}}$ — коэффициент аэрозольной аккумуляции кислотной вытяжки, на графике данная величина откладывается на оси ординат вверх от нуля. Если данное отношение меньше единицы, то использовалось обратное:

$$\left(M_{\text{золь}}^{\text{к}} = \frac{A_{\text{золь}}^{\text{к}}}{A_{\text{золь}}^{\text{в}}} \right), \quad (2)$$

данная величина откладывается на оси ординат вниз от нуля. Это облегчает построение графика и делает его нагляднее, поскольку значения параметров получаются всегда больше или равные единице.

Анализ графиков на рис. 1 показал, что максимальные значения модулей обогащения в водных вытяжках в осенний период наблюдаются для Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Zn, Y, In (группа редкоземельных элементов); в зимний период — для Al, Si, Cu, Zn, In, Ce; в весенний — для Al, Si, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Zr, In (группа редкоземельных элементов), Hf, Ta.

Наибольшие значения модулей обогащения в кислотных вытяжках в осенний период наблюдаются для Ni, Ge, Sn, W, Pb, в зимний период — для Ge, Sn, Sb, W, в весенний — для Na, Ti, Ge, Mo, Sb, W, Pb.

Присутствие таких элементов, как Rb, Cs, Sr, Ba, Tl, Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Ga, Ge, может объясняться деятельностью угольных ТЭЦ в составе Томск—Северской промышленной агломерации.

При сравнении водных и кислотных вытяжек видно, что численные значения модулей аэрозольного обогащения в водных вытяжках больше для основной части рассматриваемых элементов, при этом для таких элементов, как Na, Li, Ni, Ge, W, значения модулей максимальны в кислотных вытяжках. Следует заметить, что для всех сезонов, особенно весной, содержание химических элементов в водорастворимой фракции выше, чем в кислоторастворимой (см. рис. 1). Причина этого не вполне понятна и требует дополнительного исследования.

Для обработки данных в пакете STATISTICA было сформированы две большие группы проб, включивших в себя все водные и кислотные вытяжки за весь период отбора (рис. 2). Значение коэффициентов корреляции Пирсона (r -Пирсона) составило 0,58 для водных вытяжек и 0,6 — для кислотных.

Анализ корреляционных зависимостей позволил выделить в водных вытяжках три больших кластера. Первый включает в себя Gd, Nd, Pr, Ce, La, Sb, Cd, Th, Dy, Ho, U, Y; второй — Ga, Ca, Tl, Cs, Al, Ba, Fe, Mn; третий — Zr, Mo, Ti, Bi, Sr, Na, Cu, Li.

Оценка взаимосвязи элементов в кислотных вытяжках выявила четыре кластера: первый составляют Co, Rb, Mo, V, Ca; второй — Pb, Ce, La, Eu, Tl, As, Tb, Sm, Pr, Gd, Nd, Ba, Mn, Al; третий — Yb, Cs, Er, Ga, Lu, Ho, Dy, Cd, U, Y, Fe, Mg, Na, Zn, Sc, Be; четвертый — Bi, Ta, W, Sr, Cu, Cr.

Ранее проведенные исследования снегового покрова на этой фоновой площадке выявили повышенные содержания таких элементов, как Cr, Sb, Hf, Cs, Rb, Ta, а также редкоземельных и радиоактивных элементов в рамках изучаемого спектра, что может объясняться влиянием объектов теплоэнергетики Томска и Северска, а также котельных, расположенных в близлежащих населенных пунктах [14].

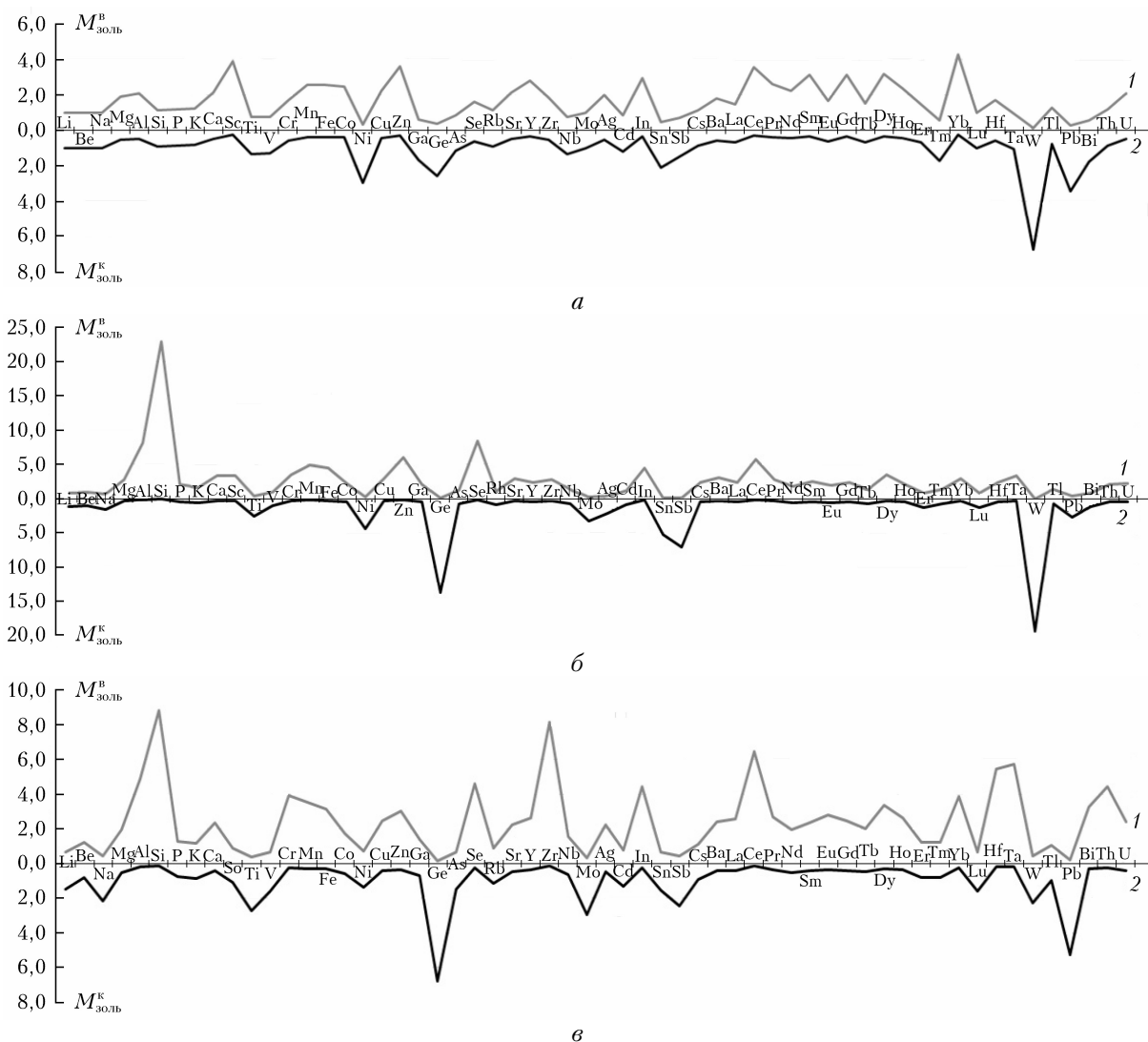


Рис. 1. Отношение водорастворимой фракции к кислоторастворимой: *а* – осенью; *б* – зимой; *в* – весной (*1* – водная, *2* – кислотная вытяжки)

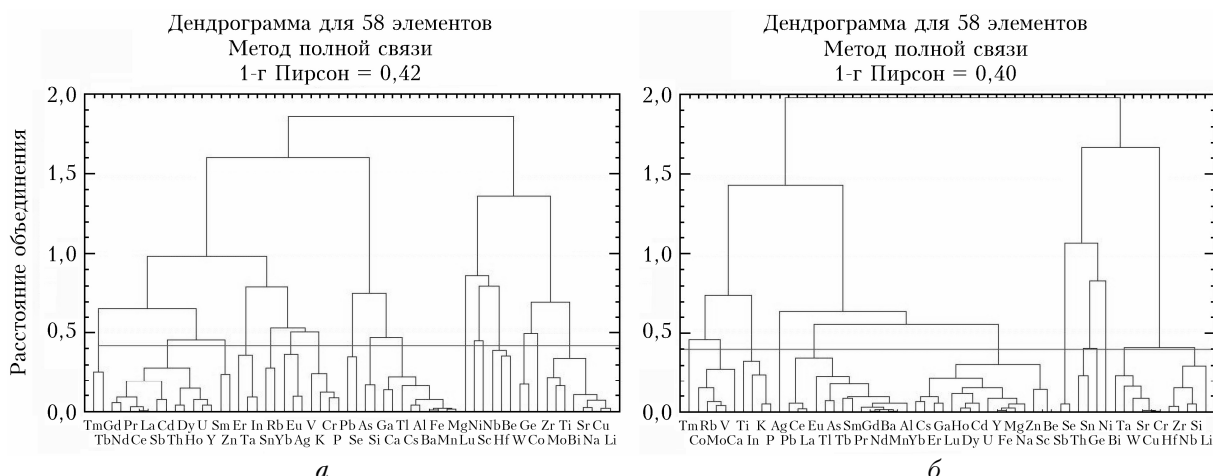
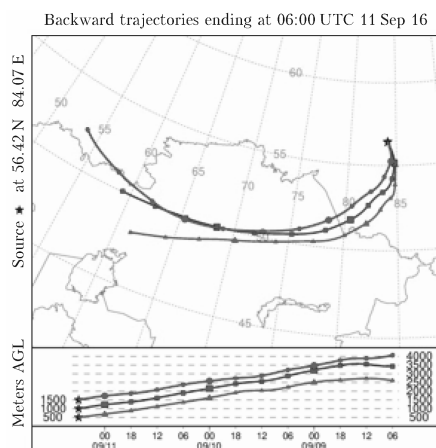


Рис. 2. Дендрограммы корреляционных матриц геохимических спектров: *а* – водные; *б* – кислотные вытяжки

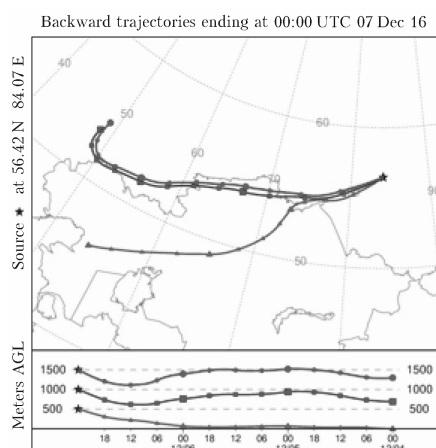
Согласно [15], Na, Sm, Yb, Ba, Sr, La, Ta, Th, U являются элементами-индикаторами работы предприятий теплоэнергетического комплекса, исполь-

зующих уголь в качестве топлива, а многопрофильное производство характеризуют элементы Mg, Na, Ca, Fe, Ba, Pb.

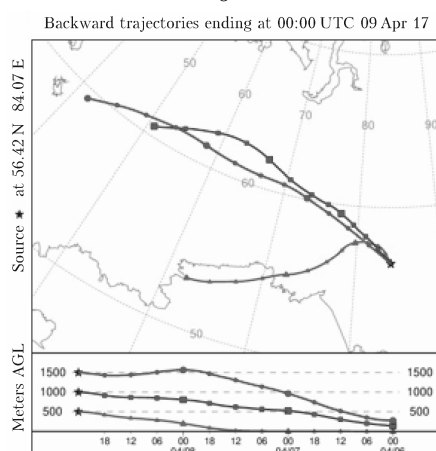
Вклад в аэрозольное загрязнение могут вносить и природные процессы: эрозия берегов, пыление в осенний и весенний периоды, а также дальний перенос. Так, результаты траекторного анализа с помощью модели HYSPLIT показали, что в осенний период преимущественно шло движение воздушных масс с южных направлений (рис. 3, *а*), захватывая Новосибирскую обл., Алтай, а также север Казахстана.



а



б



в

Рис. 3. Примеры обратных траекторий: *а* — для осени; *б* — зимы; *в* — весны

В период с 21 сентября по 6 октября устойчиво преобладало северное направление. Зимний период характеризуется движением воздушных масс с юго-юго-запада (рис. 3, *б*). В весенний период преобладало движение с западного и северо-западного направлений, захватывающих часть Западной Сибири и Урал (рис. 3, *в*).

Стоит отметить, что в первой половине сентября, в начале октября, а также во второй половине марта движение воздушных масс шло со стороны Томска, что могло способствовать привносу элементов-индикаторов.

Заключение

Выполнены наблюдения за динамикой сезонной изменчивости элементного состава сухих аэрозольных выпадений, сбор которых осуществлялся путем пассивного пробоотбора. Расчет значений коэффициентов аэрозольной аккумуляции и последующее сравнение модулей аэрозольного обогащения по сезонам показали, что содержание химических элементов в водорастворимой вытяжке больше, чем в кислоторастворимой. Следовательно, сезонная миграция большинства химических элементов осуществляется в наиболее подвижной, водорастворимой форме. Весной это выражено сильнее, чем осенью и зимой. Зимний и осенний аномальный рост содержания Na, Sm, Yb, Sr, La, Ta, Th, U свидетельствует о том, что в их миграции обе формы (и кислоторастворимая, и водорастворимая) представлены в равной мере. Эти элементы являются индикаторами выбросов предприятий теплоэнергетики, расположенных к югу от обсерватории «Фоновая». Предполагается, что в пробах сухих аэрозольных выпадений сезонные изменения содержаний химических элементов в водо- и кислоторастворимых фракциях во многом определяются движением воздушных масс. Осенью и зимой преобладают южные направления движений воздушных масс, весной — западное и северо-западное направления.

Исследования выполнялись в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках программы повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров с использованием инфраструктуры ИОА СО РАН, созданной и эксплуатируемой по госзаданию № АААА-А17-117021310142-5, включая ЦКП «Атмосфера».

1. Qingzhe Zhu, Yuzhi Liu, Rui Jia, Shan Hua, Tianbin Shao, Bing Wang. A numerical simulation study on the impact of smoke aerosols from Russian forest fires on the air pollution over Asia // Atmos. Environ. 2018. N 182. P. 263–274.
2. Граберг И.Г. Физические механизмы и экологические проблемы загрязнения атмосферного пограничного слоя над неоднородными поверхностями: Автореф. ... д-р физ.-мат. наук. М.: ИФА им. А.М. Обухова РАН, 2008. 54 с.
3. Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В. и др. Аэрозоли в природных планшетах Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.

4. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. М.: Мир, 1987. 280 с.
5. Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
6. Вольберг Н.Ш. Пассивный пробоотбор при определении загрязнения атмосферного воздуха // Экологическая химия. 1995. Т. 4, № 2. С. 129–140.
7. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 1. Теоретические основы (обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. № 2. С. 3–10.
8. Krupa S.V., Legge A.H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: An assessment from an ecological perspective // Environ. Pollut. 2000. V. 107, N 1. P. 31–45.
9. Hazrati S., Harrad S. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates // Chemosphere. 2007. V. 67, iss. 3. P. 448–455.
10. Белан Б.Д., Симоненков Д.В., Таловская А.В., Тентюков М.П., Фофанов А.В., Язиков Е.Г. Сравнительная оценка геохимической активности атмосферы по соотношению составов разных фракций приземного аэрозоля в обсерватории «Фоновая» осенью 2016 г. // Оптика атмосф. и океана. 2017. Т. 30, № 10. С. 871–877; Belan B.D., Simonenkov D.V., Talovskaya A.V., Tentyukov M.P., Fofonov A.V., Yazikov E.G. Comparative estimation of geochemical activity of the atmosphere according to the ratio of compositions of different near-ground aerosol fractions at the Fonovaya observatory in autumn 2016 // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 1. P. 36–42.
11. Способ выявления кислотного загрязнения приземного слоя атмосферы в зимний период и устройство для его осуществления: Пат. 2502059. Россия, МПК G 01 N 1/22. Тентюков М.П.: Ин-т биологии Коми НЦ УрО РАН. № 2012139298/04. Заявл. 13.09.2012; Опубл. 20.12.2013 Бюл. № 35. 15 с.: ил.
12. Способ и устройство для экспонирования контейнеров для сбора сухих аэрозолей на безлесных территориях: Пат. 2459191. Россия, МПК, G 01 N 1/22. Тентюков М.П.: Ин-т биологии Коми НЦ УрО РАН. № 2010150949/05; Заявл. 13.12.2010; Опубл. 10.01.2008. Бюл. № 23. 6 с.: ил.
13. Чижова Ю.Н., Янченко Н.И., Буданцева Н.А., Баранов А.Н., Ружников В.А., Васильчук Ю.К. Оценка влияния арктических и атлантических воздушных масс на изотопный состав снежного покрова города Братска // Арктика и Антарктика. 2016. № 2. С. 1–10. DOI: 10.7256/2453-8922.2016.2.21439.
14. Таловская А.В., Язиков Е.Г., Панченко М.В., Козлов В.С. Мониторинг потоков аэрозольных выпадений в фоновых районах Томской области в зимний период 2006 и 2007 гг. // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 21, № 6. С. 498–503.
15. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: Автореф. ... д-р геол.-мин. наук. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2006. 47 с.

V.S. Buchelnikov, A.V. Talovskaya, E.G. Yazikov, D.V. Simonenkov, B.D. Belan, M.P. Tentyukov.
Elemental analysis of aerosols passive sampled at the “Fonovaya” observatory.

The comparative analysis of chemical composition of water- and acid-soluble fractions of aerosols, collected in autumn, winter, and spring by passive sampling is performed. Statistical data manipulation is carried out, coefficient of aerosols' accumulation and absolute amount of aerosol enrichment are calculated. Seasonal changes in the chemical composition of aerosol fractions are revealed, furthermore, tracer elements of heat-power industry.