

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

ТРУДЫ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГЛАВНОЙ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ
им. А. И. ВОЕЙКОВА

Выпуск

418

МОНИТОРИНГ
ФОНОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
АТМОСФЕРЫ

Под редакцией
канд. физ.-мат. наук А. С. ЗАЙЦЕВА

Ленинградский
Гидрометеорологический ин-т
БИБЛИОТЕКА
Л-д 100197, Малостенский пр., 98



ЛЕНИНГРАД ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1979

306137

Содержатся результаты исследований в области контроля фоновых концентраций примесей в атмосфере (газовых и аэрозольных). Излагаются методы измерения прямых и косвенных параметров, характеризующих изменение состава атмосферы. Приводятся результаты анализа наблюдений на фоновых станциях.

Рассчитан на специалистов в области контроля загрязнения окружающей среды. Может быть использован студентами и аспирантами, специализирующимися в данной области.

Articles containing investigation results in the field of monitoring background concentrations of gaseous and aerosol pollutants in the atmosphere are presented. Methods for measuring direct and indirect parameters characterizing change in atmospheric composition are set forth. Analysis results of observations at background stations are given.

This volume may be of value to specialists in the field of monitoring of environmental pollution, as well as to students and post-graduates specializing in this field.

*Е. С. Селезнева, А. С. Зайцев, Е. Н. Русина,
Я. М. Шварц, О. П. Петренчук*

О КРИТЕРИЯХ ВЫБОРА И РЕКОМЕНДАЦИЯХ ПО МЕСТОПОЛОЖЕНИЮ СТАНЦИЙ МОНИТОРИНГА ФОНОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Общие положения. В условиях стремительного технического прогресса человечество оказалось поставленным перед необходимостью охранять окружающую природную среду от вредного воздействия своей деятельности. Атмосфера не только подвергается в наибольшей степени этому воздействию, но и является передаточным звеном, распространяя выбрасываемые в нее вещества на большие расстояния и передавая их другим средам.

Попадающие в атмосферу диспергированные вещества могут приводить к разным последствиям. Одни из них оказываются вредными, даже пагубными для живой природы, другие влияют на физические свойства атмосферы и процессы, протекающие в ней, вследствие чего могут привести к климатическим эффектам. Поэтому перед метеорологами поставлена задача вести контроль за загрязнением атмосферы и выявлять тенденцию к изменению содержания в ней наиболее действенных примесей.

В международном плане исследованиями, направленными на выявление глобальных тенденций, имеющих значение для погоды и климата планеты, руководит Всемирная метеорологическая организация (ВМО).

С целью контроля за состоянием атмосферы и других сред и в то же время их взаимодействия с биосферой и живым миром создается система «глобальный комплексный мониторинг». Эта система предусматривает организацию биосферных заповедников, на которых будут поставлены наблюдения по широкой комплексной программе [3].

По решению ВМО создана и уже действует широкая сеть фоновых станций, выполняющих наблюдения за физическими характеристиками атмосферы по единой программе. В зависимости от местоположения и программы наблюдений установлены два типа фоновых станций: региональные и базовые. Названиями определяется их различие — первые имеют назначение изучать атмо-

сферные условия отдельных регионов или географических областей разных стран, а вторые — базовые — должны служить основой для заключений о глобальном фоне примесей в атмосфере.

В соответствии с назначением фоновых станций в Рабочем руководстве ВМО [18] сформулированы требования к их размещению.

Более мягкие требования предъявляются к региональным станциям. Станции должны располагаться в сельской местности, но не в пригородной зоне, достаточно далеко от районов застройки и локальных источников загрязнения (например, не ближе чем в 60 км от теплоэлектростанций). Не рекомендуется размещение региональных станций в долинах и на горных пиках, поскольку в этом случае нарушается картина осредненных региональных условий. Исключаются места, на которых ведется усиленная культивация почв вокруг станции. Площадки наблюдений не должны быть открыты для сильных ветров.

К выбору базовой станции требования особенно жестки, а именно:

а) в районе станции в течение ближайших 50 лет в радиусе 100 км не должно быть существенных изменений в использовании земли;

б) станцию желательно располагать на изолированных островах или в горах выше линии лесов;

в) станция должна находиться в районе, который редко подвергается влиянию местных естественных замутнений (таких, как вулканическая деятельность, пыльные бури);

г) для того чтобы избежать создания дополнительного загрязнения на станции, для бытовых целей следует использовать электроэнергию; штат сотрудников должен быть минимальным.

Перечисленные весьма важные требования являются обязательными при выборе фоновых станций. Однако они основаны на общих соображениях и не содержат количественных критериев. Между тем при размещении станций возникает необходимость установить такие критерии, причем с учетом различных измеряемых параметров.

При решении этого вопроса прежде всего необходимо уточнить основное понятие, на котором зиждется вся система организуемых наблюдений. Очевидно, данные наблюдений должны характеризовать «фон» загрязнения атмосферы и его пространственно-временные изменения, но в то же время определения фона не дается. Однако в зависимости от того, что вкладывается в это понятие, и должны вырабатываться критерии для размещения станций, а также и программа наблюдений. Поэтому остановимся несколько подробнее на этом вопросе.

В термин «фон», или «фоновое загрязнение», атмосферы вкладывается различный смысл в зависимости от рассматриваемых частных задач. Например, при проектировании крупного предприятия определяется существующий уровень концентрации примесей в данном месте и его принимают за фоновый. При этом

предполагается, что выбросы нового предприятия могут повысить первоначальный фоновый уровень. С другой стороны, нередко говорят, что в этом городе такой-то фон загрязнения воздуха, имея в виду некоторый средний уровень концентрации загрязняющих веществ, но так же часто городские концентрации веществ сопоставляются с фоновыми, измеренными вне города и по возможности с наветренной стороны.

При изучении условий на больших территориях фоновые показатели пытаются получить по данным, относящимся к отдаленным от городов сельским районам, т. е. таким, где уровень концентраций примесей наиболее низкий. С ними и сравниваются другие значения.

Таким образом, фоновые показатели — это, как бы начальный уровень отсчета, по сравнению с которым можно делать заключение о повышении содержания примесей и загрязнении воздушной среды. Отсюда следует, что наблюдаемые колебания концентрации примесей в атмосфере происходят над фоном, а не «вокруг» него. Это заключение относится и к глобальному фону. Однако возникают большие трудности в установлении глобального фонового уровня примесей. Предполагается, что результаты наблюдений базовых станций сети ВМО позволят выявить фоновые концентрации примесей. В связи с этим необходимо иметь в виду следующее. Каждое измеренное значение концентрации с ингредиента складывается из фоновой и локальной добавки

$$c = C_{\text{ф}} + C_{\text{л}},$$

причем последняя в зависимости от условий может значительно превышать фоновую.

Допуская, что в условиях базовых станций добавка $C_{\text{л}}$ незначительна, все же нельзя ею пренебрегать, особенно в приземном слое. Поэтому всегда $c > C_{\text{ф}}$, а также и $\bar{c} > C_{\text{ф}}$.

В соответствии с высказанными выше соображениями ближе всего к фоновым значениям будут наименьшие из наблюдаемых. Следовательно, можно считать, что

$$C_{\text{min}} \rightarrow C_{\text{ф}}.$$

Возможны, конечно, и другие подходы к определению $C_{\text{ф}}$. Так, например, при хорошей статистической обеспеченности c является довольно показательной характеристикой, особенно если провести не только временные, но и пространственное усреднение. В качестве наиболее общей средней характеристики может быть взята средняя глобальная концентрация c подобно тому, как вычисляется температура для всего земного шара.

Заслуживает также внимания определение, данное авторами работы [2]. Они пишут: «...под глобальными фоновыми концентрациями логично понимать некоторые постоянные уровни загрязнения, относящиеся к равномерному перемешиванию примеси в пределах, по крайней мере, полушария. Тогда всякое превышение

над этим уровнем будет характеризовать дополнительное загрязнение от локального или группы локальных источников».

Согласно определению этих авторов, измеряемые концентрации выше фоновых значений.

Фоновый уровень различен для отдельных загрязняющих ингредиентов или отражающих их геофизических параметров. Для многих газовых и аэрозольных примесей — это уровень, созданный (или создаваемый) естественными процессами, на который в настоящее время накладываются антропогенные влияния. Для некоторых веществ чисто антропогенного происхождения (пестициды, фреоны и др.) отсчет должен вестись от нуля, т. е. все наблюдаемые значения концентраций отражают загрязнение атмосферы.

Таким образом, фон — это начальный уровень отсчета, отклонение от которого указывает на наличие загрязнения атмосферы. Глобальный фон — устойчивая, консервативная характеристика состояния атмосферы, изменение его может происходить лишь в результате длительного воздействия антропогенных или других факторов. В свою очередь изменение глобального фона будет оказывать влияние на развитие долгопериодных процессов в атмосфере, приводящих к климатическим эффектам.

Для определения макромасштабных и тем более глобальных характеристик загрязнения атмосферы наблюдения, по-видимому, должны охватывать всю тропосферу. Известно, что рассеивание примесей в атмосфере от таких мощных источников, как современные города, происходит в значительной толще атмосферы, а следы примесей прослеживаются на сотни километров. В средней и верхней тропосфере вследствие макромасштабного перемешивания создается более однородное распределение примесей, в отличие от пестрой картины локальных неоднородностей пограничного (и особенно приземного) слоя. Уровень тропосферного загрязнения также непостоянен, однако он менее изменчив, чем в приземном слое. Отдельные измерения и в тропосфере еще не дают фоновых значений, однако средние характеристики, а главное, нижний уровень измеряемых величин приближаются к региональным фоновым значениям. На основании региональных характеристик может быть затем определен глобальный фон. Таким образом, наблюдения на фоновых станциях должны быть поставлены так, чтобы полученные данные были характерны для тропосферных условий.

В программе ВМО [18] предусматривается широкий набор рекомендуемых для измерения параметров. Из них при постановке наблюдений на фоновых станциях приоритет отдается определению химического состава осадков и мутности атмосферы. Эти виды наблюдений входят в программу работ всех станций, и по ним уже получен значительный опытный материал, что весьма важно при установлении критериев для выбора станций. Поэтому остановимся на основных выводах по этим исследованиям.

Кроме того, привлечем характеристики атмосферного электричества, как косвенные показатели загрязнения атмосферы и имеющие значение при изучении физических свойств атмосферы.

Химический состав атмосферных осадков. Химический состав осадков в качественном и количественном отношении определяется веществами, рассеянными в значительной толще атмосферы — от земной поверхности до слоев формирования облаков. Вклад разных слоев атмосферы в состав осадков различен и наибольший вносит нижний (пограничный) слой. Оценка доли, вносимой в общую минерализацию осадков облачным и подоблачным слоями [16], показала, что в северных районах, где наиболее чистая атмосфера, вклад подоблачного слоя составляет 35—40%, в то время как в более загрязненных условиях на юге и юго-западе ЕТС — 70—80%. Таким образом, примеси, растворенные в осадках, в большей мере являются индикаторами загрязнения нижнего (подоблачного) слоя атмосферы. Построенные карты географического распределения средней минерализации осадков позволяют выявить области наибольшего загрязнения и сравнительно чистые районы.

Для макромасштабных оценок необходимо выделить в примесях осадков ту часть, которая приобретена в средней тропосфере, т. е. в облачных слоях. Прямой путь исследования в этом направлении состоит в анализе проб воды, собранной непосредственно в облаках. По заключению авторов [4], общая минерализация проб воды из протяженных фронтальных систем облаков существенно меньше и более устойчива, чем минерализация осадков. Необходимые химические характеристики облачной воды можно получить также по результатам анализа осадков путем подбора таких проб, когда вклад нижнего слоя атмосферы сводится до минимума. Такие условия создаются при продолжительных обильных осадках, во время которых атмосфера настолько промывается, что нижние слои практически ничего не вносят в состав собранных проб. Из имеющихся данных результатов анализа ежемесячных проб осадков за продолжительный период (12—15 лет) и были отобраны по каждой станции подобные случаи, т. е. месяцы с наибольшими суммами осадков. Как правило, такие осадки отличались наименьшей минерализацией, которая может рассматриваться как фоновая. Эти значения представлены на карте (рис. 1).

Подобный подход может быть применен и при изучении химических характеристик единичных дождей.

Таким образом, на основании данных о химическом составе наиболее чистых проб осадков и облачной воды можно сделать заключение о содержании примесей в средней тропосфере.

Приведенная карта распределения фоновой (минимальной) минерализации осадков (рис. 1) показывает зональный ход изолиний и выявляет несколько характерных зон. На континентах такие зональные различия неизбежны, и это должно быть при-

нято во внимание при размещении пунктов наблюдений и при анализе результатов.

Над акваториями океанов можно ожидать более однородную картину. Наблюдений на открытых акваториях мало, и имеющиеся данные можно рассматривать как предварительные. По этим данным, интенсивные тропические ливни несут весьма чистую воду — минерализация 5—10 мг/л, т. е. близка к полученной для континентов. Следовательно, можно предполагать наличие единого глобального фона загрязнения в тропосфере. Отмеченная неоднородность фоновых характеристик невелика.

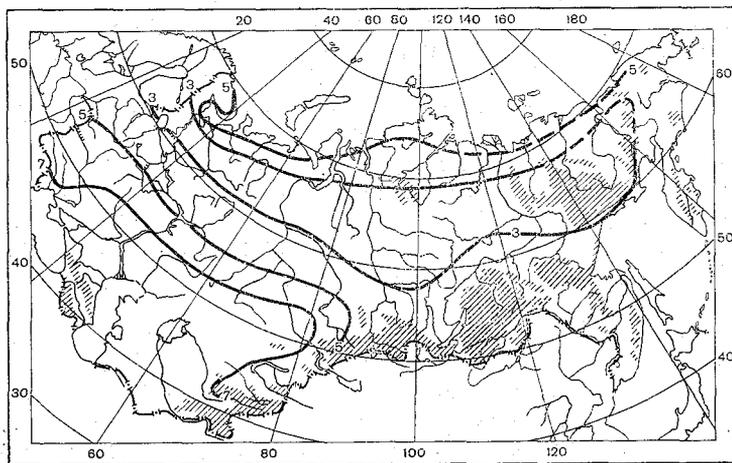


Рис. 1. Распределение фоновых (минимальных) значений минерализации атмосферных осадков (мг/л).

Данные о минерализации осадков показывают относительное изменение содержания примесей (в основном аэрозолей) в тропосфере. Однако по ним можно оценить и абсолютные значения концентрации примесей.

Предварительные расчеты показывают, что в соответствии с фоновой минерализацией осадков 3—7 мг/л (см. рис. 1) общая концентрация растворимых аэрозолей на средних уровнях тропосферы составляет 1—5 мкг/м³, а для отдельных компонентов это значение может быть в несколько раз меньше. Концентрация преобладающей над континентами примеси осадков SO_4^{2-} примерно 1—2 мкг/м³, что в пересчете на SO_2 может составить 0,5—1 мкг/м³. Эти оценки согласуются со значениями, полученными и другими авторами.

Мутность атмосферы. Определение мутности атмосферы включено в программу фоновых станций для оценки аэрозольного ослабления солнечной радиации. С этой целью на основании специаль-

ных актинометрических наблюдений вычисляются параметры Ангретрама (β и α) и коэффициент мутности Шюппа (B_{500}) [6, 7, 17]. В актинометрии мутность атмосферы характеризуют также коэффициентом прозрачности (P) и фактором мутности Линке (T), распределение которых по территории Советского Союза приводится в работе [5].

Все актинометрические показатели, очевидно, характеризуют интегральное для всей толщи атмосферы аэрозольное ослабление солнечной радиации. Существенно выяснить, какие слои атмосферы в большей степени влияют на солнечную радиацию. Нередко указывается, что главная роль принадлежит нижнему, наиболее загрязненному слою. По-видимому, это не так. В подтверждение приведем следующие соображения.

На основании известных экспериментальных данных и установленных закономерностей вертикального распределения частиц аэрозолей можно оценить их содержание в единичном столбе атмосферы [8]. Приняв для распределения аэрозолей в тропосфере формулу

$$N(z) = N_0 \frac{C^2}{(C + z)^2},$$

после интегрирования получаем

$$\sum_{z=0}^{\infty} N \rightarrow N_0 C,$$

где N — счетная концентрация частиц (см^{-3}); N_0 — значение концентрации на начальном уровне; C — константа, зависящая от ряда параметров. Для среднего распределения частиц C можно определить из опытных данных: $C \approx 10^5$ см. Концентрация N_0 имеет порядок 10^3 см^{-3} , в общем виде $N_0 = n \cdot 10^3$, причем вне городов $1 < n < 10$, в особо чистых условиях n может быть меньше единицы.

Для слоя от $z=0$ до $z=C$, т. е. до 1 км, $\sum_{z=0}^{z=C} N = 0,5 N_0 C$.

Следовательно, в тропосфере выше 1 км содержится столько же частиц аэрозоля, сколько в пограничном слое, и к этому количеству добавляются частицы стратосферного аэрозоля.

Преимущественное значение аэрозолей, рассеянных выше пограничного слоя, подтверждается сравнением годового хода.

Как известно, максимальное аэрозольное ослабление радиации наблюдается летом, минимальное — зимой [5, 6]. Что касается содержания аэрозолей в пограничном слое и общего загрязнения этого слоя, то, как правило, оно больше зимой. Летом в результате более интенсивного вертикального перемешивания аэрозоли рассеиваются в значительно большем слое атмосферы, так что их содержание в приземном воздухе уменьшается, а в средней тропосфере увеличивается. Соответственно происходит обращение годового хода концентрации аэрозолей [8]. С годовым ходом содер-

жания аэрозолей в средней тропосфере и согласуется ход мутности атмосферы.

Таким образом, для общей мутности атмосферы нижний слой не является определяющим, в отличие от загрязнения осадков. Очевидно, актинометрические характеристики следует рассматривать как более общие для атмосферы в целом.

Согласно современным представлениям, изменение содержания стратосферного аэрозоля имеет важное климатообразующее значение, в то время как вариации тропосферного аэрозоля практически на климате не сказываются. Отсюда ясно, что фоновые станции должны выбираться в тех местах, где тропосферная (а значит, и полная) мутность мала, так как именно в этом случае измеренные характеристики будут наиболее чувствительны к вариациям стратосферного аэрозоля.

Надежная информация о характеристиках аэрозольной мутности в выбранном пункте может быть получена после организации в этом пункте специализированных наблюдений по программе фоновых станций.

Для предварительной же оценки возможности организации фоновой станции следует привлечь в наиболее полном объеме всю доступную информацию относительно величин, прямо или косвенно связанных с аэрозольной мутностью. С этой точки зрения фоновые станции желательно выбирать в тех местах, где в течение длительного времени ведутся актинометрические наблюдения.

В таком случае возможно получить данные об интегральной прозрачности атмосферы (коэффициенте прозрачности P и факторе мутности Линке T), количестве ясных и облачных дней в году, частоте появления туманов и других атмосферных явлениях.

Однако актинометрические наблюдения в основном ведутся на крупных метеорологических станциях, расположенных в сильно населенной местности, для которой характерна высокая аэрозольная мутность. Следовательно, необходим вариант критериев выбора станций для территории, не освещенной актинометрической информацией. При этом можно привлечь климатологические сведения о распределении по территории и изменении в различные сезоны года прямой солнечной радиации, характеристик прозрачности [5].

Как указывалось выше, характеристиками аэрозольной мутности (которые рекомендуются Руководством ВМО определять на фоновых станциях) являются коэффициент мутности Шюппа B_{500} , представляющий собой десятичный показатель аэрозольного ослабления, отнесенный к длине волны 0,5 мкм, и параметр Ангстрема α , характеризующий степень селективности аэрозольного ослабления. Эти величины фигурируют в формуле

$$B_{\lambda} = B_{500}(2\lambda)^{-\alpha}, \quad (1)$$

описывающей зависимость десятичного показателя аэрозольного ослабления B_{λ} от длины волны λ .

Как показала практика спектральных наблюдений за мутностью атмосферы, коэффициент мутности Шюппа B_{500} определяется наиболее надежно и тесно коррелирован с измеренными значениями прямой солнечной радиации.

В основу разработки критериев выбора фоновых станций следует положить предложенную в [17] классификацию приведенных к среднему расстоянию между Землей и Солнцем и оптической массе $m=2$ значений прямой солнечной радиации S_2 , соответствующих различным условиям прозрачности (табл. 1).

Таблица 1

Прозрачность атмосферы	Пределы изменения S_2 , кал/(см ² ·мин)	T_2	Прозрачность атмосферы	Пределы изменения S_2 , кал/(см ² ·мин)	T_2
Очень низкая	<0,78	5,20	Нормальная	1,04—1,15	2,92
Сильно пониженная	0,78—0,90	4,26	Повышенная	1,16—1,28	2,41
Пониженная	0,91—1,03	3,62	Высокая	>1,28	1,91

Естественно предположить, что фоновые станции должны выбираться в районах с нормальной, повышенной или высокой прозрачностью атмосферы.

Для того чтобы оценить значения коэффициента мутности Шюппа B_{500} , соответствующие различным условиям прозрачности,

Таблица 2

Степень прозрачности	S_2 , кал/(см ² ·мин)	B_{500}	σ	Пределы изменений B_{500}	Число случаев
----------------------	------------------------------------	-----------	----------	-----------------------------	---------------

Сыктывкар

Очень низкая	<0,78	0,214	0,050	0,143—0,288	6
Сильно пониженная	0,78—0,90	0,157	0,016	0,122—0,186	21
Пониженная	0,91—1,03	0,092	0,024	0,050—0,136	49
Нормальная	1,04—1,15	0,063	0,013	0,039—0,108	82
Повышенная	1,16—1,28	0,043	0,015	0,029—0,074	18

Курган

Очень низкая	<0,78	0,261	0,033	0,228—0,294	2
Сильно пониженная	0,78—0,90	0,162	0,025	0,118—0,200	10
Пониженная	0,91—1,03	0,135	0,018	0,099—0,157	15
Нормальная	1,04—1,15	0,092	0,023	0,063—0,151	30
Повышенная	1,16—1,28	0,088	0,020	0,060—0,139	27

были использованы материалы спектральных актинометрических наблюдений за мутностью атмосферы на фоновых станциях Сыктывкар I и Курган I в 1975 г. Наблюдения проводились с помощью термоэлектрических актинометров АТ-50 с набором из пяти стеклянных светофильтров, данные обрабатывались по методике, описанной в [7]. Предварительные результаты представлены в табл. 2. Расхождения в таблице могут быть связаны с различиями в значениях радиации, поглощенной водяным паром, а также с недостаточной длиной использованных рядов наблюдений.

Указанным в классификации различным состояниям прозрачности атмосферы соответствуют определенные значения и интегрального фактора мутности Линке T_2 (при $m=2$), также приведенные в табл. 1, заимствованной из [17]. Поскольку T_2 однозначно связано с коэффициентом прозрачности P_2 (при $m=2$), то эту таблицу можно также использовать для сопоставления коэффициентов P_2 при различных состояниях прозрачности.

При выборе районов, пригодных для размещения фоновых станций, целесообразно воспользоваться картами распределения характеристик прозрачности атмосферы по территории СССР, полученными в [5]. Эти карты дают возможность судить о значениях интегральных характеристик прозрачности P_2 и T_2 , а также об ослаблении прямой радиации за счет аэрозольной (остаточной) мутности ΔS_a в различных областях СССР. При этом ΔS_a рассчитывается как остаточный член в уравнении

$$\Delta S_a = \Delta S - \Delta S_b, \quad (2)$$

где ΔS — общее ослабление прямой солнечной радиации в реальной атмосфере, полученное как разность интенсивностей прямой солнечной радиации в идеальной атмосфере при оптической массе $m=2$ и у поверхности Земли; ΔS_b — поглощенная водяным паром прямая солнечная радиация, рассчитанная по формуле Мёллера.

Как следует из [5], остаточная мутность минимальна к северу от Якутска (вплоть до побережья Северного ледовитого океана) между 100 и 150° в. д. Здесь за счет остаточной мутности ослабляется менее 30% прямой радиации. Незначительное аэрозольное ослабление (30—40%) отмечается в зоне от побережья Северного ледовитого океана до 64° с. ш. на западе СССР и 60° с. ш. в Сибири, а также в Приморском крае. Менее 50% радиации ослабляется остаточной мутностью в зоне приблизительно от 62 до 55° с. ш., а также в равнинных районах Средней Азии (территория между Аральским морем, Амударьей и оз. Балхаш), на Камчатке и в Восточной Сибири восточнее 170° в. д.

На всей указанной территории значение фактора мутности T_2 не превышает 2,90, что, согласно табл. 1, соответствует условиям нормальной и повышенной прозрачности.

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что региональные фоновые станции должны в первую очередь выбираться в указанных областях (конечно, вне зон, подверженных влиянию городов), а также в других районах, где, согласно упомянутым картам,

прозрачность не ниже нормальной, т. е. фактор мутности T_2 не превышает 2,90, а прямая солнечная радиация, приведенная к оптической массе $m=2$, не ниже 1,04 кал/(см²·мин).

С учетом данных, содержащихся в табл. 2, можно сказать, что эти условия соответствуют коэффициентам мутности B_{500} , не превосходящим 0,100. Такой критерий является более «жестким» чем тот, который предложен в отчете заседания экспертов по измерениям мутности [17], организованном ВМО в 1975 г. На основании данных, приведенных в этом отчете, «типичные» значения параметра B_{500} для региональных станций составляют 0,020—0,220.

Анализ имеющихся результатов по советской станции, выбранной в качестве базовой, а также данных мировой фоновой сети показал, что базовые станции следует располагать в районах с повышенной прозрачностью, где радиация S_2 не ниже 1,16 кал/(см²·мин), а $B_{500} \leq 0,050$.

Характеристики атмосферного электричества. Во многих работах [например, 1, 10, 13] указывается на связь характеристик атмосферного электричества с характеристиками загрязненности атмосферы и прежде всего с содержанием аэрозолей в ней. Наиболее четко прослеживается связь между электропроводностью воздуха и концентрацией аэрозольных частиц в атмосфере. Именно существование этой связи позволяет использовать результаты измерения электропроводности воздуха как критерий контроля правильности выбора расположения станций для наблюдения за фоновым загрязнением атмосферы и как дополнительное средство индикации измерения содержания аэрозолей в окружающей среде.

Рассмотрим физическую сущность указанной выше связи. Полярная электропроводность воздуха λ_p равна

$$\lambda_p = ken_p, \quad (3)$$

где n_p — концентрация легких ионов; k — их средняя подвижность; e — заряд электрона.

Концентрация легких ионов в атмосфере устанавливается под воздействием трех факторов: интенсивности ионизации, интенсивности деионизации, переноса ионов.

Поскольку интенсивность деионизации зависит от содержания аэрозолей в пространстве (аэрозоли захватывают ионы и обеспечивают присутствие деионирующей поверхности в пространстве), концентрация легких ионов может при определенных условиях служить индикатором присутствия в пространстве аэрозолей. Существуют теории (см., например, [1]), пользуясь которыми можно получить связь между концентрацией n_p легких ионов и концентрацией z аэрозольных частиц.

Для расчета n_p может быть использовано ионизационно-рекомбинационное уравнение для легких ионов в приземном слое воз-

духа, которое при условии пренебрежения переносом ионов имеет вид

$$\frac{dn_p}{dt} = q - \alpha n_p^2 - n_p \left[\sum_R \beta_p(R) z_p(R) + \sum_R \beta_0(R) z_0(R) \right]. \quad (4)$$

Здесь q — интенсивность ионизации; α — коэффициент рекомбинации легких ионов; $z_p(R)$ — концентрация заряженных аэрозольных частиц, имеющих радиус R ; $z_0(R)$ — концентрация незаряженных аэрозольных частиц, $\beta_p(R)$ и $\beta_0(R)$ — коэффициенты присоединения легких ионов к заряженным и нейтральным частицам.

Таблица 3

Пункт наблюдений	λ_p Ом ⁻¹ м ⁻¹	
	Ветер со стороны источников загрязнения	
	отсутствуют	присутствуют
1. Воейково	12 · 10 ⁻¹⁵	9,5 · 10 ⁻¹⁵
2. Верхнее Дуброво	13	10,5
3. Южно-Сахалинск	11	8
4. Одесса	10,5	8,5
5. Иркутск	—	8
6. Душети	24,5 · 10 ⁻¹⁵	18
7. Среднее значение для станций 1—4	11,5	9

Отношение n_p/n_{p0} , где n_{p0} — концентрация легких ионов в чистом воздухе, является индикатором содержания аэрозолей в атмосфере. Если допустить слабую связь подвижности k легких ионов с z , то очевидно, что индикатором является также величина λ_p . Величина может быть относительно легко измерена с помощью приборов для измерения электропроводности воздуха.

В работах [10, 11] автор показал влияние промышленных загрязнений на величину λ_p , распределив результаты измерений λ_p в ряде пунктов атмосферно-электрической сети по направлениям ветра с выделением «чистых» и «грязных» направлений переноса и сравнил средние значения λ_p в разных пунктах между собой. Оказалось, что λ_p при ветре со стороны источников промышленных загрязнений уменьшается на 20—30%.

Результаты измерений для летнего сезона представлены в табл. 3. В зимний сезон результаты измерений подобны приведенным, но значения λ_p меньше. Станции 1—5 — это равнинные станции, а станция Душети расположена в горной местности на высоте 800 м над ур. м. Это наиболее чистый пункт. Электропро-

водность воздуха в Душети значительно выше, чем в других пунктах.

Проводились и другие измерения, результаты которых также показывают довольно сильную зависимость λ_p от загрязнения воздуха [14, 15]. Так, значения электропроводности воздуха в городе и на расстоянии 10 км от него могут различаться в два раза.

Изложенные выше соображения и представленные экспериментальные результаты могут составить основу для предложения по критериям выбора фоновых станций, основанных на использовании результатов измерения электропроводности воздуха.

Условно назовем фоновыми характеристиками состава атмосферы устойчивые значения концентрации материальных субстанций атмосферного воздуха, характерные для выбранного района. Фоновые значения C_ϕ характеристик могут быть возмущены выбросами, приводящими как к увеличению (как правило), так и к уменьшению характеристики C . Иначе говоря, $C = C_\phi + C_\Delta$, где C_Δ — составляющая C , вызванная как естественными, так и антропогенными локальными источниками. Если рассматривать концентрацию z аэрозольных частиц как $z_\phi + z_\Delta$, где z_Δ — увеличение, связанное с непосредственным действием локальных источников, то за фоновое значение z_ϕ в нашем конкретном случае может быть принято среднее значение z при направлении ветра с тех сторон, где местные источники аэрозольных загрязнений отсутствуют. Можно предположить, что среднее значение z для этих направлений ветра совпадает со средним значением z для района в целом. Такому значению z должно соответствовать некоторое значение λ_p , которое в нашем случае определено экспериментально (6-я и 7-я строки табл. 3). Последний вывод будет справедлив, если по фоновым данным о z будут получены данные о λ_p (или наоборот). Такой контрольный расчет был выполнен при использовании уравнения (4) для стационарных условий. Исходные данные по z и их распределению были взяты из [13]. За типичную характеристику распределения аэрозольных частиц в приземном слое, знание которой необходимо для расчета, была принята модель Юнге распределения концентрации частиц аэрозолей по размерам (табл. 29 в [13]).

На основании изложенного в качестве среднего значения z для равнинных станций было принято среднее значение z для равнинных континентальных условий, равное $15 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$, для горной станции — среднее значение z для высот 600—1000 м, равное $6 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$ [13]. Исходные данные для подсчета β_p и β_0 также заимствованы из этой монографии. Значение q примем равным $10 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, значения остальных параметров следующие: $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$, $k = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Согласно результатам расчета, λ_p для континентальных условий равно $11 \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а для горной местности $23 \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Совпадение расчетных и экспериментальных данных (см. табл. 2) — удивительное.

На основании вышеизложенного могут быть в общем виде сформулированы следующие дополнительные критерии выбора фоновой региональной станции:

$$I. \bar{\lambda}_{p\varphi} \geq \lambda_{p0};$$

$$II. \bar{\lambda}_{p\varphi} \geq \lambda_{p0}.$$

В неравенствах λ_{p0} — среднее значение электропроводности воздуха в теплый период (снежное покрытие отсутствует), для расчета которого использованы результаты наблюдений не менее чем за сезон; $\bar{\lambda}_{p\varphi}$ — среднее значение электропроводности воздуха в теплый период, вычисленное для определенного направления ветра, для расчета которого использованы результаты наблюдений не менее чем за сезон; λ_{p0} — фоновое значение характеристики, определенное из теоретических соображений и экспериментальных данных.

Критерий I означает, что в районе расположения станции электропроводность воздуха должна быть выше некоторого значения, определенного из теоретических соображений и экспериментальных данных.

Критерий II означает, что в районе расположения станции электропроводность воздуха, определенная при сходных метеоусловиях, не должна существенным образом зависеть от направления ветра.

В качестве значения λ_{p0} для физико-географической влажной зоны можно принять $11 \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Практическое использование упомянутых критериев требует дополнительной проработки. Необходимые уточнения следует произвести в процессе практической работы. Возможно, окажется полезным при анализе данных наблюдений ограничить используемую информацию по электропроводности воздуха результатами ее измерений в определенные часы.

Остановимся на критериях выбора фоновых базовых станций. Согласно требованиям ВМО, такие станции должны быть расположены в особо чистых районах. К ним можно отнести горные районы на высоте более 2 км и океанические районы. В этих районах содержание аэрозольных частиц таково, что они не оказывают заметного влияния на электропроводность воздуха. Поэтому выполнение неравенства

$$\lambda_{p\varphi} \geq 0,8ke \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

является дополнительным критерием выбора такой станции. Значение q должно специально измеряться, поскольку для горных районов q может сильно меняться от места к месту в зависимости от почвы, а α рассчитываться, так как является функцией высоты над уровнем моря. В удаленных океанических районах $\lambda_{p0} \approx 25 \times 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для $q = 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

До сих пор речь шла об использовании такой характеристики атмосферного электричества, как электропроводность воздуха, в качестве дополнительного элемента контроля правильности выбора расположения фоновой станции, предназначенной в первую очередь для измерения составляющих атмосферы, которые могут повлиять на климат.

Вместе с тем характеристики электрического состояния атмосферы могут также рассматриваться как некие фоновые характеристики среды, играющие роль в биосфере и, может быть, являющиеся значимым экологическим фактором среды. Поэтому, несомненно, их измерению должно быть также уделено внимание. Фоновые станции, размещенные согласно требованиям ВМО, были бы подходящим местом для проведения наблюдений за электричеством атмосферы.

В особенности полезным было бы расположение пунктов наблюдений за электричеством атмосферы в биосферных заповедниках и на базовых станциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании соображений, изложенных выше, при размещении региональных фоновых станций прежде всего необходимо учитывать два условия:

- 1) достаточное удаление от городов и промышленных предприятий (согласно рекомендациям ВМО);
- 2) зональные особенности фоновых характеристик.

В соответствии с географическим распределением фоновых характеристик минерализации атмосферных осадков на территории СССР можно выделить три зоны. Их расположение указано в табл. 4. По этим зонам должны быть распределены фоновые станции.

Несколько гидрометеорологических станций уже ведут фоновые наблюдения в настоящее время. Однако некоторые из них придется заменить, так как местоположения оказались неблагоприятными. На новых станциях следует провести рекогносцировочные наблюдения за период не менее одного года. Для предварительной оценки правильности выбора станций можно начать

Таблица 4

Зона	Минерализация осадков, мл/л		Аэрозольное ослабление радиации, %	Средние значения B_{500}
	средняя	фоновая		
I. Северная, 60—65° с. ш.	10—12	3—4	30—40	0,05—0,09
II. Средняя полоса, 55—60° с. ш.	15—20	5—6	40—50	0,09—0,120
III. Южные степи и полупустыни, 45—55° с. ш.	25—35	7—8	50	

со сбора проб осадков и их химического анализа. В качестве критерия благоприятного местоположения станций можно рекомендовать значение фоновой минерализации осадков. Соответствие этому критерию химического состава осадков подтвердит правильность выбора станции. По результатам других видов наблюдений можно будет корректировать правильность заключений.

Указанные в табл. 4 широтные границы зон, разумеется, являются ориентировочными, причем в Восточной Сибири они существенно смещены к югу. Выделение трех зон основано на результатах исследования химического состава осадков и подтверждается другими метеорологическими характеристиками, в частности значениями интегрального аэрозольного ослабления радиации в каждой зоне. Эти значения можно указать с полной определенностью, так как границы их зон на карте, приведенной в работе [5], хорошо соответствуют границам, намеченным по значениям фоновой минерализации. Эти же зоны в основном согласуются и с ландшафтно-климатическими зонами.

Приведенную таблицу удалось дополнить характеристиками аэрозольной мутности на основании актинометрических измерений в различных участках спектра. Результаты получены по данным станций Сыктывкар и Туруханск (для зоны I) и ст. Курган (для зоны II). Поскольку период работы наблюдений для этих станций невелик, то указанные в таблице средние за имеющийся срок значения B_{500} могут рассматриваться как ориентировочные. Оказалось, что в зоне II верхний предел изменения среднего B_{500} превышает значение 0,100, выбранное в качестве показателя районов, где прозрачность атмосферы не ниже нормальной. Таким образом, в случае расположения станций по зонам критерий выбора фоновых станций по показателю B_{500} будет менее жестким.

В настоящее время нет возможности определить значения характеристик атмосферного электричества для выделенных зон. На основании имеющихся результатов измерений можно лишь указать, что полярная проводимость воздуха в условиях чистого воздуха существенно выше, чем в загрязненном. Как видно из приведенных в табл. 3 данных, в наиболее чистых районах $\lambda_p > 20 \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, в относительно чистых районах λ_p составляет около $(11 \dots 12) \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а при наличии источников загрязнения $\lambda_p < 10 \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Эти значения могут быть использованы для предварительной оценки условий при размещении фоновых станций.

Приведенные выше критерии и рекомендации являются предварительными и будут уточняться по мере развития сети станций и анализа получаемой с них информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брикар Дж. Влияние радиоактивности и загрязнений на элементы атмосферного электричества. — В кн.: Проблемы электричества атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1969. 364 с.

2. Жигаловская Т. Н. и др. О некоторых характеристиках глобального распределения концентрации микроэлементов в нижней тропосфере.—«Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана», 1973, т. 9, № 7, с. 775—780.

3. Израэль Ю. А. Глобальная система наблюдений. Прогноз и оценка изменений состояния окружающей природной среды. Основы мониторинга.—«Метеорология и гидрология», 1974, № 7, с. 3—8.

4. Петренчук О. П., Дроздова В. М. Химический состав облачной воды в районах промышленных городов при разных метеорологических условиях.—«Труды ГГО», 1969, вып. 238, с. 201—209.

5. Пивоварова З. И. Распределение коэффициента прозрачности атмосферы (для интегрального потока) по территории СССР.—«Труды ГГО», 1968, вып. 213, с. 105—121.

6. Русина Е. Н. К определению мутности атмосферы по данным наблюдений на фоновых станциях.—«Труды ГГО», 1975, вып. 352, с. 239—245.

7. Русина Е. Н. Определение характеристик аэрозольной мутности атмосферы по данным спектральных актинометрических наблюдений.—«Метеорология и гидрология», 1977, № 5, с. 49—55.

8. Селезнева Е. С. Атмосферные аэрозоли (ядра конденсации). Л., Гидрометеиздат, 1966. 173 с.

9. Селезнева Е. С. Солевой обмен между атмосферой и океаном по данным о химическом составе атмосферных осадков.—«Труды ГГО», 1977, вып. 387, с. 110—114.

10. Семенов К. А. Влияние локальных условий на элементы атмосферного электричества.—«Труды ГГО», 1974, вып. 323, с. 109—118.

11. Семенов К. А. Связь элементов атмосферного электричества с загрязнением воздуха.—В кн.: Атмосферное электричество. Труды I Всесоюзного симпозиума по атмосферному электричеству. Л., Гидрометеиздат, 1976, с. 50—56.

12. Сивков С. И. Методы расчета характеристик солнечной радиации. Л., Гидрометеиздат, 1968. 232 с.

13. Юнге Хр. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965.

14. Mani A., Huddar B. B. Studies of the dust and nuclei content of the air near the ground and their effect on atmospheric electricity parameter.—"Indian J. Met. Hydrol. and Geoph.", 1975, vol. 26, N 2, p. 241—248.

15. Morita Y. e. a. The land-to-ocean transitional behaviour of atmospheric electric parameters and their relation to atmospheric pollution.—"J. Met. Soc. Jap.", 1973, vol. 51, N 5, p. 294—306.

16. Petrenchuk O. P., Selezneva E. S. The chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union.—"J. Geoph. Res.", 1970, vol. 75, N 18, p. 3629—3634.

17. Report of Expert Meeting On Turbidity Measurement (Organized by WMO with the support of UNEP). Research Triangle Park, NC, USA, 1975.

18. WMO Operations Manual for Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents in Air and Precipitation. N 299. Geneva, WMO, 1974.

Х. Ф. Таммет

ЭЛЕМЕНТЫ АТМОСФЕРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА КАК ПАРАМЕТРЫ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОЗДУХА

Введение. Проблемы мониторинга фоновое загрязнения атмосферы — это проблемы, характерные для новых наук. Такими проблемами являются выбор системы параметров для описания загрязненности воздуха и разработка методов измерения загрязнений.

Представление абсолютно полных данных о всевозможных компонентах загрязненного воздуха невозможно. Набор параметров, характеризующих эти компоненты, должен быть разумным как по количеству чисел, необходимых для записи данных, так и по информативности данных. Какие именно величины наиболее экономно представляют информацию о загрязненности воздуха — далеко не очевидно.

Проблема выбора параметров не может быть рассмотрена изолированно — параметры должны быть не только информативны, а также измеримы. Прогресс в мониторинге фоновое загрязнения атмосферы определяется в первую очередь успехами в разработке методов измерения.

Поиск параметров и методов измерения загрязненности воздуха начинается с просмотра арсенала известных физических и химических методов исследования воздуха. Внимание заслуживают также электрические методы анализа воздуха, традиционно используемые при изучении атмосферного электричества.

Электрические параметры воздуха. В теории электропроводности электрическое состояние воздуха описывается при помощи функции распределения или спектра плотности заряда по подвижности аэроионов. Функция распределения может быть полностью описана только посредством бесконечной таблицы значений. Полное измерение функции невозможно.

В практике аэроэлектрических измерений мы вынуждены удовлетвориться конечно-мерным описанием электрического состояния воздуха. Сложная аппаратура, используемая при лабораторных исследованиях, позволяет измерить частные плотности

заряда примерно 10 фракций по подвижности. В стандартных условиях полевых геофизических наблюдений возможно измерить всего несколько интегральных параметров.

Встает проблема, какие именно интегральные аэроэлектрические параметры целесообразно измерять. В дальнейших рассуждениях принимается, что параметры должны дать максимальную информацию, полезную в приложениях, и измеряться простыми и надежными приборами.

Факторы электрического состояния воздуха. Среднее время существования легкого аэроиона всего около 1 мин. Поэтому электрическое состояние воздуха находится в динамическом равновесии и зависит от некоторых первичных факторов, основными из которых являются 1) ионизирующие излучения, 2) аэрозольный состав воздуха.

Электрическое состояние воздуха в малой степени зависит еще от химического состава газовой фазы воздуха. Этот фактор проявляется только в тонких эффектах и ниже не рассматривается.

Первичные факторы электрического состояния воздуха непосредственно связаны с загрязненностью воздуха, и электрическое состояние может быть рассмотрено как индикатор загрязненности воздуха. Это указывает на важное значение аэроэлектрических измерений, что должно быть учтено уже при определении основных интегральных электрических параметров воздуха.

Легкие аэроионы. Легкие аэроионы составляют в спектре подвижностей аэроионов изолированную группу. Благодаря высокой подвижности они определяют основную долю тока проводимости в воздухе. Измерять легкие аэроионы существенно проще, чем другие фракции спектра подвижностей аэроионов.

Выше зоны призматного электродного эффекта концентрации отрицательных и положительных аэроионов почти равны. Легкие аэроионы имеют относительно стабильные средние подвижности, и концентрации легких аэроионов почти функционально связаны с полярными проводимостями воздуха.

Допустим, что концентрации отрицательных и положительных легких аэроионов равны n . Тогда скорость потери легких аэроионов за счет взаимной рекомбинации равна αn^2 , где α — относительно стабильный коэффициент рекомбинации. Скорость потери легких аэроионов за счет столкновений с нейтральными и заряженными аэрозольными частицами равна γn , где коэффициент поглощения γ зависит только от аэрозольного состава воздуха. Как правило, γn заметно больше αn^2 . Если ионизирующие излучения образуют легкие аэроионы интенсивностью q , то

$$\frac{dn}{dt} = q(t) - \alpha n^2 - \gamma n. \quad (1)$$

Это дифференциальное уравнение определяет функцию $n(t)$. Решение уравнения зависит от функции $q(t)$ и от коэффициента γ . В частном случае постоянной интенсивности ионообразования $q(t) \equiv q$ образуется равновесие $q = \alpha n^2 + \gamma n$.

Интенсивность ионообразования. Интенсивность ионообразования q определяется интенсивностью ионизирующих излучений. Некоторая часть аэроионов, обычно 10—20%, создается космическими лучами, остальная часть — радиоактивными излучениями. Космические лучи являются стабильным фактором. Поэтому интенсивность ионообразования может быть рассмотрена как интегральная характеристика радиоактивности окружающей среды.

Традиционная единица измерения интенсивности ионообразования, условно обозначенная $1 j$, — это в среднем одна пара элементарных зарядов в секунду, создающаяся в 1 см^3 . Единица измерения в СИ $1 \text{ А/м}^3 = 6,24 \cdot 10^{12} j$. В качестве практической единицы измерения принимается 1 пА/м^3 .

Интенсивность ионообразования является первым интегральным аэроэлектрическим параметром, который может быть рассмотрен как характеристика загрязненности атмосферы.

Электрическая плотность аэрозоля. Интегральная плотность аэрозоля определяется уравнением

$$\nu_p = \int p(r)f(r)dr, \quad (2)$$

где $f(r)dr$ — численная плотность или концентрация аэрозольных частиц с радиусами от r до $r+dr$ и $p(r)$ — весовая функция. В случае $p(r) \equiv 1$ получим численную плотность, в случае $p(r) = r^2$ — поверхностную плотность, в случае $p(r) = r^3$ — объемную плотность аэрозоля. В случае некоторой специальной весовой функции уравнение (2) описывает оптическую плотность аэрозоля. Можно определить и такую специальную весовую функцию, что $\nu_p = \gamma$. Поэтому коэффициент поглощения легких аэроионов может быть рассмотрен как электрическая плотность аэрозоля.

Электрическая плотность аэрозоля наиболее полно по сравнению с другими интегральными параметрами характеризует действие аэрозолей в электрических процессах. Электрическая плотность аэрозоля предположительно коррелирована с активностью аэрозоля также в некоторых других процессах. Область возможных приложений понятия электрической плотности аэрозоля простирается вне области специфических электрических явлений.

Единицей измерения электрической плотности аэрозоля является с^{-1} .

Электрическая плотность аэрозоля является вторым интегральным аэроэлектрическим параметром, который может быть рассмотрен как характеристика загрязненности атмосферы.

Методы измерения. Классический метод измерения интенсивности ионообразования при помощи ионизационной камеры не позволяет создать надежной и простой в обращении измерительной аппаратуры. Очевидно, именно по этой причине интенсивность ионообразования измерялась в практике атмосферно-электрических исследований относительно редко.

Уравнение (1) указывает на возможность совместного измерения интенсивности ионообразования и электрической плотности аэрозоля при помощи простого прибора — счетчика легких аэрои-

онов. Для этого надо дополнить счетчик генератором легких аэроионов, который обладал бы умеренной постоянной интенсивностью ионообразования.

Измерим концентрацию легких аэроионов n_1 при выключенном генераторе и n_2 при включенном генераторе аэроионов. Обе измеренные величины зависят от аргументов q и γ :

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= f_1(q, \gamma); \\ n_2 &= f_2(q, \gamma). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Параметры генератора аэроионов учитываются в выражении функции f_2 . Система уравнений (3) решается относительно неизвестных q и γ . Функция f_2 зависит от аргумента q слабо, что обеспечит хорошую обусловленность системы уравнений и быструю сходимость итерационного процесса ее решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В систему стандартных параметров для описания фонового загрязнения атмосферного воздуха целесообразно включить некоторые элементы атмосферного электричества. В первую очередь можно рекомендовать два интегральных параметра — интенсивность ионообразования и электрическую плотность аэрозоля. Эти параметры могут быть совместно зарегистрированы при помощи простого электрического метода измерения.

Е. Н. Русина

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МУТНОСТИ АТМОСФЕРЫ ПО ДАННЫМ ФОНОВЫХ СТАНЦИЙ

В целях контроля антропогенного воздействия на климат Всемирная метеорологическая организация (ВМО) создала сеть фоновых станций. Программа их работ включает определение характеристик аэрозольной мутности.

На советских фоновых станциях подобные измерения осуществляются с помощью актиметров АТ-50 с набором из пяти стеклянных светофильтров БС-8, ЖС-16, ОС-11, КС-13 и КС-19 с коротковолновыми границами пропускания 0,38; 0,47; 0,53; 0,63 и 0,71 мкм соответственно. Обработка получаемой информации о прямой солнечной радиации в различных участках спектра производится на ЭВМ по предложенной в Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова методике [7], оценка погрешностей которой и критерии контроля и отбраковки данных приводятся в [1].

Целью настоящей статьи является анализ результатов наблюдений за мутностью атмосферы на фоновых станциях СССР за 1972—1976 гг.

Тремя основными характеристиками, которые вычисляются на основании измерений по актиметру с фильтрами, согласно требованиям ВМО [16], являются коэффициент мутности Шюппа B_{500} и параметры Ангстрема β и α . B_{500} имеет смысл десятичной аэрозольной оптической толщины (или десятичного показателя аэрозольного ослабления), отнесенной к длине волны 500 нм, β представляет собой оптическую толщину аэрозоля, нормированную к длине волны 1 мкм, а параметр α характеризует степень селективности аэрозольного ослабления. Формально эти параметры определяются соотношением

$$I_{\lambda} = I_{i\lambda} e^{-m\beta\lambda^{-\alpha}} = I_{i\lambda} \cdot 10^{-mB_{500}(2\lambda)^{-\alpha}}, \quad (1)$$

которое представляет собой закон ослабления радиации за счет аэрозольного рассеяния. Здесь I_{λ} и $I_{i\lambda}$ — значения прямой радиа-

ции на длине волны λ , измеренные вблизи земли в реальной и идеальной (безаэрозольной) атмосфере; m — оптическая масса атмосферы. Значения параметра α колеблются, как правило, между 0 и 4, причем при $\alpha \approx 0$ зависимость оптической толщины аэрозоля от длины волны практически нейтральна, а при увеличении α селективность аэрозольного ослабления возрастает. Согласно [9], $\alpha \approx 0$ соответствует рассеянию света на крупнодисперсном аэрозоле, а рост α определяется увеличением вклада мелкодисперсной фракции. Для средних условий $\alpha = 1,3$ [10].

Все три упомянутые характеристики связаны между собой соотношением

$$B_{500} = 0,4343 \cdot 2^{\alpha} \cdot \beta. \quad (2)$$

Результаты расчета отношения B_{500}/β по этой формуле в зависимости от α представлены ниже:

α	0	0,5	1	1,3	1,5	2	2,5
B_{500}/β	0,43	0,61	0,87	1,07	1,23	1,74	2,46

На широкой сети актинометрических станций СССР проводятся постоянные наблюдения, дающие возможность определить по методике С. И. Сивкова [6] интегральные характеристики прозрачности — значение прямой солнечной радиации $I_{p, 30^\circ}$, приведенное к среднему расстоянию между Землей и Солнцем и высоте солнца 30° ($m=2$), коэффициент прозрачности P_2 и фактор мутности Линке T_2 . Изучению их пространственно-временной изменчивости посвящены фундаментальные исследования, такие как [5] и др. Чтобы облегчить интерпретацию приводимых в настоя-

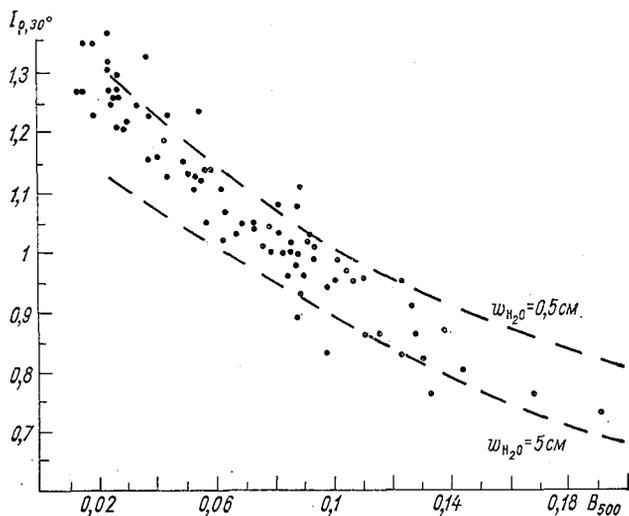


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $I_{p, 30^\circ}$ от B_{500} и расчетные кривые $I_{p, 30^\circ}(B_{500})$ при различном w_{H_2O}

щей статье результатов, целесообразно остановиться на связи указанных характеристик с коэффициентом мутности Шюппа B_{500} , полученной по материалам синхронных интегральных и спектральных актинометрических наблюдений, проводившихся в 1973 г. на ст. Ленинград I. Правила производства измерений по актинометру с фильтрами изложены в [2]. На рис. 1 показана зависимость от B_{500} величины радиации $I_{p, 30^\circ}$. Пунктирные кривые, нанесенные на этом же рисунке, представляют собой теоретическую зависимость $I_{p, 30^\circ}$ от B_{500} при полном содержании водяного пара в атмосфере w_{H_2O} , равном 0,5 и 5 см. Эти кривые получены автором на основании расчетов по оптической модели атмосферы К. С. Шифрина и О. Авасте [8], модифицированной с учетом

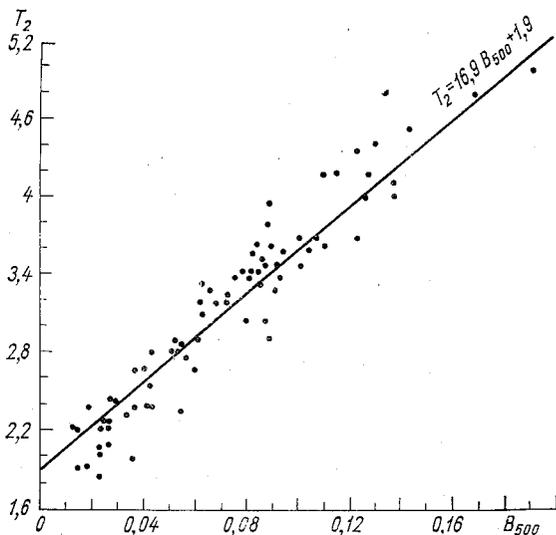


Рис. 2. Корреляционная зависимость между фактором мутности Линке T_2 и коэффициентом Шюппа B_{500} .

современных данных Секекары и Драммонда [15] о распределении по спектру солнечной энергии, приходящей на верхнюю границу атмосферы (для солнечной постоянной в соответствии с [7] использовано стандартное значение $1,98 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$). Как видно из этого рисунка, разброс точек обусловлен, главным образом, изменением полного влагосодержания в атмосфере и практически целиком укладывается в область, ограниченную расчетными кривыми $I_{p, 30^\circ}$ (B_{500}), соответствующими влагосодержанию 0,5 и 5 см.

Корреляционная зависимость между параметром B_{500} и фактором мутности Линке T_2 , рассчитанном на основании приведенных выше значений $I_{p, 30^\circ}$, оказывается очень тесной (рис. 2).

Коэффициент корреляции между этими характеристиками составляет 0,94, а уравнение регрессии записывается в виде

$$T_2 = 17,0B_{500} + 1,90. \quad (3)$$

Следует подчеркнуть, что коэффициенты в уравнении регрессии для разных географических пунктов могут варьировать в зависимости от среднего значения полного влагосодержания и спектрального состава аэрозоля.

В Советском Союзе в настоящее время действует пять фоновых станций, в паре с тремя из них работают по той же программе городские станции. Такие пары дают возможность оценить правильность выбора собственно региональных станций и получить представление о вкладе городов в аэрозольное загрязнение атмосферы. На основании таких синхронных наблюдений выяснилась, например, необоснованность выбора станции Каунас I, где прекращены наблюдения в 1974 г. (Индексом I далее в тексте отмечаются региональные станции, индекс II присвоен соответствующим городским пунктам.)

Советские фоновые станции расположены в различных географических регионах: ст. Новопятигорск (44°03' с. ш., 43°02' в. д., высота 2056 м) находится в горах Северного Кавказа на плато в зоне альпийских лугов; ст. Сыктывкар I (61°40' с. ш., 50°51' в. д., высота 96 м) расположена на севере ЕТС в зоне лесов; к степной зоне относится ст. Курган I (55°28' с. ш., 65°24' в. д., высота 79 м); два региональных пункта Туруханск (65°47' с. ш., 87°57' в. д., высота 32 м) и Иркутск (52°16' с. ш., 104°21' в. д., высота 485 м) находятся в Сибири. Кроме того, по программе фоновых станций работает еще ст. Ленинград I (59°58' с. ш., 30°18' в. д., высота 4 м), являющаяся экспериментальной базой Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова. Объем полученной с этих станций информации составил для ст. Новопятигорск (1972—1976) 1498, для ст. Сыктывкар I (1972—1976) 922, для ст. Курган I (1974—1976) 504, для ст. Туруханск (1974—1976) 267, для ст. Иркутск (1972—1976) 723 и для ст. Ленинград I (1972—1974, 1976) 1029 случаев наблюдений. Все данные обрабатывались на ЭВМ по методике [7], причем часть информации была отбракована согласно [1]. В приведенных ниже таблицах n — число случаев наблюдений после отбраковки. Средние годовые характеристики B_{500} , α и β рассчитывались по срочным наблюдениям, экстремальные получены на основании экстремальных значений за сутки. Заметим, что разработка критериев отбраковки была произведена на основании статистического анализа информации в 1977 г., вследствие чего средние значения указанных характеристик могут несколько отличаться от тех, которые были ранее отосланы в ВМО для публикаций в [11].

Международные сравнения приборов и методов измерения фонового загрязнения атмосферы [4] показали, что наиболее надежно определяемой характеристикой мутности является коэффициент мутности Шюппа B_{500} . Поскольку из трех параметров

B_{500} , α и β , как указывалось выше, только два являются независимыми, то дальнейший анализ будет касаться лишь двух характеристик: B_{500} и α . Первоначально остановимся на коэффициенте Шюппа B_{500} .

Имеющаяся на фоновых станциях СССР информация дает возможность оценить суточный ход B_{500} . Для примера рассмотрим его на двух станциях, расположенных в различных географических условиях — горной станции Новополятигорск и равнинной станции Ленинград I (рис. 3) по данным за 1973 г. На рисунках отмечены также 68%-ные доверительные интервалы для средних за каждый срок значений B_{500} . Прежде всего следует отметить, что суточный ход на обеих станциях практически не выражен, а вариации средних за каждый срок значений укладывается

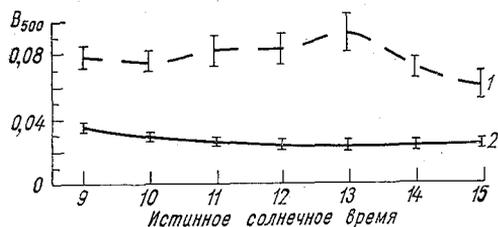


Рис. 3. Суточный ход B_{500} на ст. Ленинград I (1) и Новополятигорск (2).

в пределы доверительных интервалов. Некоторое увеличение B_{500} в полуденные часы на ст. Ленинград I оказывается статистически незначимым. Заметно лишь слабое уменьшение мутности после полудня. Так же мало меняется в течение дня B_{500} и на ст. Новополятигорск. Однако в утренние часы отмечаются несколько более высокие значения B_{500} , в дневные часы прозрачность атмосферы, как и на равнинной станции, повышается. Это обстоятельство, по всей вероятности, связано с условиями наблюдений в утренние и послеполуденные часы. Как указано во Временных методических указаниях [2], актинометрические наблюдения ведутся ежедневно с 9 до 15 ч среднего солнечного времени при \odot^2 , т. е. когда зона в 5° вокруг солнца свободна от облаков тумана или клубов дыма. Как правило, к полудню развивается облачность и измерения прекращаются. Условия \odot^2 обычно сохраняются в течение дня в том случае, когда имеют место вторжения воздушных масс, обладающих повышенной прозрачностью, например, вторжения арктического воздуха. Таким образом, из-за суточного хода облачности утренние измерения соответствуют разнообразным условиям прозрачности, послеполуденные в основном производятся в условиях несколько пониженной мутности. Отсутствие ярко выраженного суточного хода B_{500} отмечается и на других станциях. Этот результат подтверждается также данными о дневном ходе спектральной прозрачности и показателя аэрозольного ослабления, полученными в различных географических условиях с помощью прибора М-83 [3].

При анализе изменений коэффициента B_{500} в течение года обнаружилось несколько разновидностей годового хода (рис. 4): 1) годовой ход с минимальным замутнением в зимние месяцы и повышенной мутностью в весенне-летний период, причем макси-

мальные значения B_{500} приходится на весну. Такой годовой ход имеет место на двух сибирских станциях — Иркутск и Туруханск; 2) годовой ход с двумя максимумами — в апреле — мае и июле — августе, некоторым понижением мутности в июне и минимумом в осенне-зимний период (ст. Сыктывкар I и горная станция Новопятигорск, расположенные на Европейской территории Советского Союза); 3) обратный годовой ход с ярко выраженным максимумом мутности в зимние месяцы и обширным периодом пониженного замутнения в теплый сезон — присущ степной станции Курган I. Поскольку ряд наблюдений в этом пункте короче, чем на других станциях (измерения ведутся с лета 1974 г.), имеющиеся результаты могут в дальнейшем уточняться.

Особенности годового хода определяются, по-видимому, взаимодействием динамики локальных выбросов и метеорологических условий в пункте наблюдений. Следует отметить, что подобные разновидности годового хода отмечались и в других работах, в частности в [12], где приводился анализ данных о мутности, полученных на сети станций США за 1961—1966 гг. Интересно, что авторы [12] считают пункты, на которых проследивается весенний максимум мутности, наиболее репрезентативными с точки зрения регистрации фоновых характеристик и связывают весеннее повышение мутности в основном с процессами циркуляции в высоких слоях атмосферы.

Судить об уровне загрязнения в каждом пункте наблюдений позволяет табл. 1, которая содержит средние годовые и минимальные за год значения B_{500} .

Из таблицы следует, что наиболее чистая атмосфера на ст. Новопятигорск, где средние годовые значения B_{500} меняются от 0,019 до 0,029. На втором месте стоит ст. Туруханск, на которой даже в период максимальной мутности (рис. 4) B_{500} не превышает 0,080. В осенний же сезон характеристики B_{500} близки к наблюдаемым в горах. Наиболее существенно замутнена атмосфера на ст. Курган I, расположенной в степной зоне, где среднее значение B_{500} составляет 0,098.

Особое внимание следует обратить на минимальные значения B_{500} , указанные в табл. 1. Они оказываются в полтора-два раза и более ниже соответствующих средних значений и при этом более стабильными в пространстве, чем средние характеристики

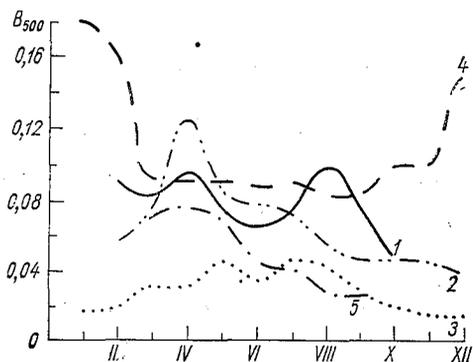


Рис. 4. Годовой ход B_{500} по данным 1972—1976 гг.

1 — Сыктывкар I; 2 — Иркутск; 3 — Новопятигорск; 4 — Курган I; 5 — Туруханск.

(меняются в основном от 0,030 до 0,045). Аналогичная картина имеет место и при рассмотрении средних месячных минимальных значений. Исключение составляет высокогорная станция Ново-пятитгорск, на которой, естественно, прозрачность значительно выше, и степная станция Курган I с повышенной аэрозольной мутностью. Чрезвычайно низкие минимальные значения B_{500} , несвойственные ни одной из перечисленных станций, находящихся на уровне моря, наблюдаются на ст. Ленинград I. Некоторое увеличение минимальных и средних значений параметра Шюппа по всем станциям в 1975 г. вызвано, по всей вероятности, глобальными процессами и скорее всего может быть интерпретировано как следствие извержения вулкана Фуэго (Гватемала) в октябре 1974 г. Подтверждение этого предположения можно

Таблица 1

Средние годовые и минимальные значения B_{500}

Станция		1972	1973	1974	1975	1976	Весь период наблюдений
Сыктывкар I	Ср.	0,089	0,059	0,069	0,087	0,033	0,078
	Мин.	0,032	0,037	0,046	0,055	0,042	0,044
Иркутск	Ср.	0,055	0,056	0,057	0,080	0,080	0,068
	Мин.	0,035	0,039	0,039	0,052	0,044	0,042
Новопятитгорск	Ср.	0,020	0,025	0,024	0,029	0,019	0,024
	Мин.	0,013	0,012	0,018	0,020	0,013	0,014
Курган I	Ср.			0,093	0,113	0,091	0,098
	Мин.			0,059	0,083	0,076	0,078
Туруханск	Ср.			0,044	0,060	0,056	0,054
	Мин.			0,036	0,031	0,035	0,035
Ленинград I	Ср.	0,077	0,074	0,064			0,073
	Мин.	0,023	0,021	0,015			0,021

найти в ряде работ, в частности в [13]. Таким образом, есть основание предположить, что для характеристики собственно фоновой мутности целесообразно использовать средние месячные минимальные значения B_{500} . Подобное заключение подтверждает вывод Е. С. Селезневой [14], предложившей считать показателем фоновое загрязнение атмосферных осадков их минимальную минерализацию.

Полученная информация была использована также для оценки изменчивости параметров мутности. В табл. 2 приведены для фоновых пунктов среднеквадратические отклонения $\sigma_{B_{500}}$ и количество случаев наблюдений (после отбраковки).

Статистические характеристики изменчивости коэффициента мутности B_{500}

Станция	1972		1973		1974		1975		1976		Весь период наблюдений	
	$\sigma_{B_{500}}$	n	$\sigma_{B_{500}}$	n								
Сыктывкар I	0,046	168	0,028	169	0,039	161	0,045	195	0,038	129	0,041	822
Иркутск	0,023	122	0,028	105	0,029	46	0,038	127	0,050	167	0,042	567
Новолятигорск	0,017	171	0,017	329	0,016	257	0,030	287	0,014	251	0,018	1295
Курган I					0,038	130	0,041	115	0,044	153	0,042	398
Туруханск					0,013	48	0,027	45	0,038	158	0,028	251

Таблица 3

Средние годовые значения α на фоновых станциях

Станция	α	Период наблюдений
Сыктывкар I	1,28	1972—1976
Иркутск	1,07	1972—1976
Новолятигорск	1,53	1972—1976
Курган I	1,27	1974—1976
Туруханск	1,47	1974—1976
Ленинград I	1,46	1972—1976

Оказывается, что $\alpha_{B_{500}}$ за весь период наблюдений колеблется от 0,018 до 0,042, причем наименьшее среднее квадратическое отклонение наблюдается на самой «чистой» станции Новополятигорск. Коэффициент вариации V меняется от 0,43 (ст. Курган I) до 0,75 (ст. Новополятигорск) и в среднем равен 0,58.

Анализируя изменения параметра Ангстрема α , прежде всего рассмотрим его суточный ход на примере станций Новополятигорск и Ленинград I (рис. 5) по данным за 1973 г. На этом же рисунке указаны доверительные интервалы для средних за каждый срок значений α . Для показателя α , как и для коэффициента мутности B_{500} , отсутствует четкий дневной ход, что подтверждают результаты других авторов, в частности материалы фотометрических измерений [3]. Вариации α от срока к сроку невелики и не вы-

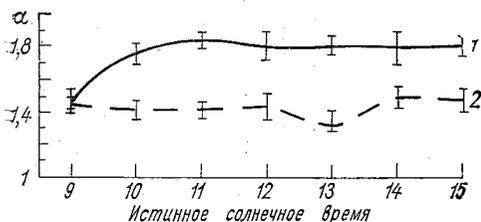


Рис. 5. Суточный ход α на станциях Новополятигорск (1) и Ленинград I (2).

от средних годовых (аналогичный вывод был сделан еще Ангстремом в 1929 г.). Поэтому для получения представления о значениях α в различных районах имеет смысл сравнить средние годовые α , рассчитанные по всей выборке для каждого пункта наблюдений (табл. 3).

Как видно из таблицы, средние за год значения α по всем станциям практически укладываются в пределы 1,0—1,5, установленные Ангстремом [10] для характеристики средних условий замутнения атмосферы. Наиболее высокие α наблюдаются на ст. Новополятигорск (срочные значения в этом пункте нередко превышают 2,0), где атмосфера наиболее прозрачна. Средние квадратические отклонения σ_α , рассчитанные на основании срочных наблюдений, колеблются от 0,28 для наиболее замутненной станции Курган до 0,43 на ст. Новополятигорск.

В заключение следует сказать, что, несмотря на незначительную длину ряда наблюдений за мутностью атмосферы на фоновых станциях СССР, в настоящее время уже имеется возможность получить предварительное представление о фоновых значениях мутности, сделав это на основании осредненных за пятилетие минимальных характеристик B_{500} . В частности, на горной станции они колеблются в интервале 0,010—0,020, в пунктах, находящихся на уровне моря, не превышают 0,045.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генихович Е. Л., Русина Е. Н. Сопоставление и оценка погрешностей методик обработки актинометрических наблюдений с широкополосными фильтрами. См. наст. сб., с. 64—77.
2. Временные методические указания по наблюдениям за загрязнением атмосферы на фоновых станциях ВМО. Ч. 2, Л., ГГО ГУГМС, 1976, 18 с.
3. Гушин Г. П. Некоторые результаты систематических измерений спектральной прозрачности атмосферы и аэрозоля на территории СССР.— Труды ГГО, 1974, вып. 344, с. 83—101.
4. Материалы Международных сравнений приборов и методов контроля загрязнения атмосферы на фоновых станциях ВМО. Терскол, июль, 1973. ГГО ГУГМС при СМ СССР, 1974, с. 8—30.
5. Пивоварова З. И. Радиационные характеристики климата СССР. Л., Гидрометеониздат, 1977, 336 с.
6. Руководство гидрометеорологическим станциям по актинометрическим наблюдениям. Л., Гидрометеониздат, 1971, 220 с.
7. Русина Е. Н. Определение характеристик аэрозольной мутности атмосферы по данным спектральных актинометрических наблюдений.—«Метеорология и гидрология», 1977, № 5, с. 49—55.
8. Шифрин К. С., Авасте О. Потоки коротковолновой радиации в безоблачной атмосфере.—Исследования по физике атмосферы АН ЭССР, 1960, № 2, с. 23—66.
9. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965, 424 с.
10. Angström A. On the Atmospheric Transmission of Sun Radiation and on Dust in the Air. 1929, Geografiska Annaler, B. XI, p. 156—166.
11. Atmospheric Turbidity and Precipitation Chemistry Data for the World. 1974. WMO, EPA, NOAA, 1976, 245 p.
12. Flowers E. C., McCormick R. A., Kurfis K. R. Atmospheric Turbidity over the United States, 1961—1966.—"J. of Appl. Met.", 1969, vol. 8, N 6, p. 955—962.
13. Hofmann D. J., Rosen J. M. Balloon Observations of the Time Development of the Stratospheric Aerosol Event of 1974—75, 1976, Report AP-36.
14. Selezneva E. C. Estimation of the Background Contamination of the Atmosphere from the Chemical Composition of Precipitation.—"Tellus" XXIV, 1972, 2, 122—127.
15. Thekarakara M. P., Drummond A. J. Standard Values for the solar Constant and its Spectral Components.—"Nature Phys. Sci.", 1971, vol. 229, N 1, p. 6—9.
16. WMO Operations Manual for Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents in Air and Precipitation. N 299. Geneva, WMO, 1971, 1—2, 7—14.

Р. Ф. Лавриненко

БАЛАНС СУЛЬФАТОВ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

Известно, что источниками аэрозолей в атмосфере являются поверхность континентов и океанов, промышленные выбросы и другие процессы. Однако выявить соотношения аэрозолей различного происхождения в атмосфере и атмосферных осадках довольно сложно, так как анализируется их смесь. Поэтому количественно вклад того или иного источника в формирование их состава еще полностью не выяснен и в этом вопросе имеются разногласия.

Природа сульфат-иона в атмосфере также различна и представляет большой практический интерес. Полагают, что сернистый газ является одной из наиболее распространенных примесей в атмосфере и его преобразование в сульфаты возможно путем фотохимического или каталитического окисления во влажном воздухе с образованием H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии аммиака и NO_2 [8]. Химический анализ атмосферных осадков показывает, что в атмосфере помимо H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ находится еще ряд других соединений сульфатов.

Для того чтобы выявить количественные соотношения между различными формами сульфатов в составе осадков, в данной работе были использованы результаты анализа проб, собранных на большом числе станций на территории СССР за продолжительный период (1965—1975 гг.). При этом результаты и последующие расчеты средних арифметических концентраций ионов были произведены в эквивалентной форме, когда все вещества выражены в тех химически равноценных единицах, пропорционально которым они вступают между собой в реакции. Рассмотрение данных в такой форме позволяет также судить о точности анализа, что учитывалось при их обработке.

Надежность результатов анализа оценивалась также сравнением значения измеренной удельной электропроводности с рассчитанным по формуле

$$\kappa = \sum C_n U_n, \quad (1)$$

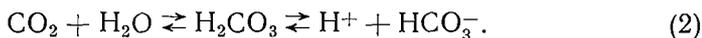
где κ — удельная электропроводность ($\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$), C_n — концентрация n -го иона в растворе ($\text{мг-экв} \cdot \text{л}^{-1}$), U_n — подвижность иона,

соответствующая температуре измерения удельной электропроводности ($\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$) [15].

Были взяты 20 постоянно действующих станций, из которых можно выделить промышленные, сельские и приморские. Рассмотрены также средние концентрации ионов в атмосферных осадках, собранных научными-исследовательскими судами в Тихом океане.

Расчеты средних арифметических концентраций ионов были произведены для теплого (май — октябрь) и холодного (ноябрь — апрель) полугодий. В каждом полугодии рассматривались раздельно пробы осадков, рН которых больше 5,5 и меньше 5,5. Такое деление сделано с учетом следующих соотношений.

Для большинства природных вод значение рН зависит главным образом от соотношения концентраций угольной кислоты и ее ионов:



В соответствии с законом действия масс имеем

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1, \quad (3)$$

откуда

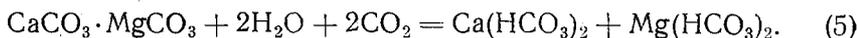
$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot K_1, \quad (4)$$

где $K_1 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ — первая константа диссоциации угольной кислоты; $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,27 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ — концентрация CO_2 в дистиллированной воде [1].

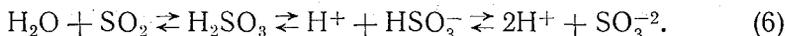
Решая уравнение (4) при заданных значениях HCO_3^- , характерных для атмосферных осадков, находим связь между рН и щелочностью, выраженную на рис. 1 кривой 2. По данным измерения рН и HCO_3^- в атмосферных осадках соотношение между ними представлено кривой 1, которая по характеру сходна с кривой 2.

При отсутствии других ионов или незначительной их концентрации, например, в дистиллированной воде или маломинерализованных осадках, $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$, как следует из уравнения (2). Тогда из уравнения (4) определяется равновесное значение рН = 5,65 при температуре 20°C [1]. Следовательно, значения рН от 5 до 6 должны соответствовать естественным условиям состояния атмосферы.

В осадках $[\text{HCO}_3^-]$ увеличивается в результате растворения частиц антропогенного происхождения (зола, цемент) и пыли с поверхности почвы и со скальных пород. Окислы кальция и магния как составная часть золы [13, 14], взаимодействуя с осадками и растворенным в них CO_2 , образуют соответствующие бикарбонаты. Частицы минеральной пыли растворяются в присутствии CO_2 с образованием также бикарбонатов кальция и магния по схеме



Кислый компонент продуктов сгорания каменного угля, нефти, мазута — сернистый газ — в растворенном состоянии приводит к установлению следующих равновесий:



В присутствии щелочных компонентов равновесия (6) смещаются вправо. Растворенный кислород окисляет сернистую кислоту и ее соли, образуя H_2SO_4 и сульфаты. В момент выпадения осадков в пробах обнаруживаются как SO_4^{2-} , так и SO_3^{2-} , причем в отдельных случаях в зимнее время концентрации SO_3^{2-} могут превышать концентрации сульфат-ионов [4, 5].

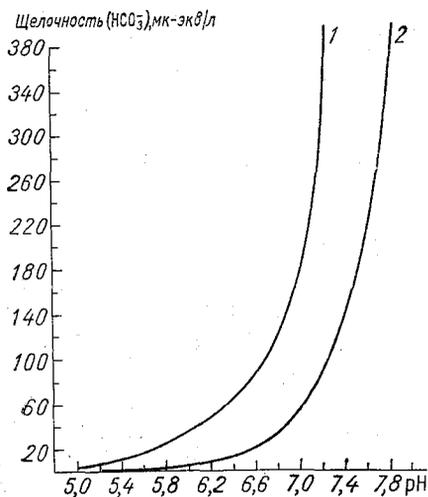


Рис. 1. Связь между pH и щелочностью в атмосферных осадках.

1 — по данным измерения pH и HCO_3^- , 2 — по рассчитанным значениям pH при заданных $[\text{HCO}_3^-]$.

Серная кислота нейтрализует щелочные окислы, бикарбонаты, взаимодействует с минеральными частицами аэрозоля, образуя при этом сульфаты кальция и магния. Как известно, присутствие аммиака увеличивает скорость захвата и поглощения SO_2 каплями [12], что также ведет к нейтрализации осадков в результате образования сульфата аммония.

Таким образом, при наличии в атмосфере кислых и щелочных компонентов продуктов сгорания твердого топлива в случае их полной нейтрализации в осадках устанавливается pH, близкий к равновесному значению. В этом случае значения pH от 5 до 6 не являются показателем естественного состояния атмосферы, и такие осадки отличаются высокими концентрациями SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ .

На рис. 2 представлена зависимость между измеренными значениями pH и кислотности в атмосферных осадках. Кривая линия представляет концентрацию свободных ионов водорода, рассчитанную по формуле

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]. \quad (7)$$

Экспериментальные точки равномерно распределяются вблизи кривой линии. Результаты определения pH и кислотности в пробах осадков, собранных в Ирландии, Канаде и Чехословакии [7], в согласии с нашими данными показывают, что кислотность

в осадках обусловлена сильной кислотой, например серной, азотной или соляной. Средние концентрации нитрат-иона в рассматриваемом десятилетии (1965—1975 гг.) характеризуются наименьшими значениями по сравнению с концентрациями других измеряемых ионов и мало подвержены сезонным колебаниям в отличие от иона SO_4^{-2} как в пробах, в которых $\text{pH} < 5,5$, так и в случаях, когда $\text{pH} > 5,5$. Поэтому мало вероятно, что кислотность в таких осадках обусловлена азотной кислотой. В работе [10] отмечается, что парциальное давление азотной кислоты над водными растворами более чем в 100 раз превышает давление концентрированной серной кислоты. Поэтому азотная кислота значительно менее устойчива в атмосфере, чем серная кислота.

Принцип составления стехиометрического баланса химического состава атмосферных осадков основывался на вышеизложенных представлениях о возможных химических превращениях веществ, поступающих в атмосферу от различных источников. В соответствии с этим на основании ионного состава рассчитывались следующие формы сульфатов: сульфат морского происхождения, сульфаты аммония, кальция, магния, натрия, серной кислоты.

Используя количественные соотношения между ионами в морской воде [2, 3], легко рассчитать стехиометрический баланс хлорид-иона.

Сульфат морского происхождения рассчитывался, как среднее из соотношений

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 0,14[\text{Cl}^-] \quad \text{и} \quad [\text{SO}_4^{-2}] = 0,25[\text{Na}^+].$$

Такой расчет более точен, хотя и в этом случае результаты несколько завышены, поскольку хлор и натрий чисто морского происхождения наблюдаются только над морскими пространствами.

В работе [9] морской сульфат в пробах снега был определен

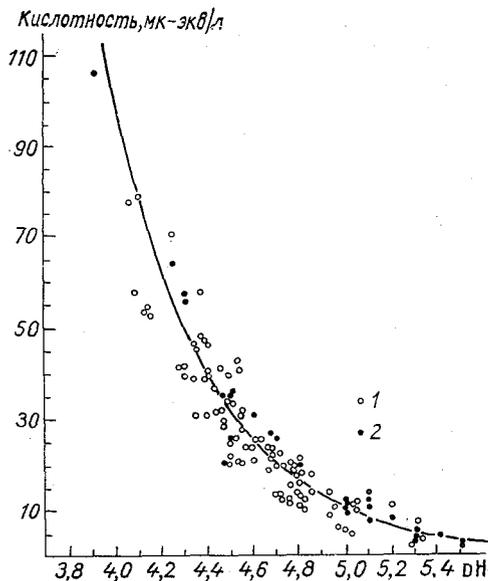


Рис. 2. Связь между pH и кислотностью в атмосферных осадках.

1 — данные автора, 2 — данные ирландской, канадской и чехословацкой станций [7].

по магнию из соотношения $[\text{SO}_4^{2-}] = 2[\text{Mg}^{2+}]$. Расчет показал, что морской сульфат составляет примерно 30% аналитической концентрации. По-видимому, это весьма завышенный результат, поскольку помимо магнезии морской природы существуют антропогенный и терригенный источники магнезии. Как следует из баланса хлор-иона, рассчитанная концентрация морского магнезии совпадает с аналитической только в осадках над океанами, в остальных случаях аналитическая концентрация магнезии значительно превышает рассчитанную соотношению $[\text{Mg}^{2+}] = 0,07 [\text{Cl}^-]$.

Доля морского сульфата, связанного с Ca, Mg и K морского происхождения, может быть определена из баланса хлор-иона.

Избыток иона натрия, рассчитанный в балансе хлор-иона, связан с эквивалентной долей сульфат-иона. Источником сульфата натрия в атмосфере могут быть поверхности сухих озер и солончаки. Возможно также окисление сернистой кислоты в серную в каплях, образовавшихся на морских солевых частицах, при этом часть хлорида натрия превращается в сульфат натрия [6]. Заметно высокое содержание Na_2SO_4 в осадках наблюдалось в засушливые 1971—1972 гг. Так, в летний период 1971 г. в пункте № 1 промышленного района доля сульфата натрия в пробах, составляла 34,5%-экв, когда $\text{pH} > 5,5$, и 16,7%-экв, когда $\text{pH} < 5,5$. Из табл. 2 видно, что средние значения доли сульфата натрия за десятилетний период в этом пункте составляли соответственно 7,7 и 7,8%-экв для $\text{pH} < 5,5$ и $\text{pH} > 5,5$.

Доля сульфата в серной кислоте определялась по эквивалентной концентрации иона водорода. Доля иона NH_4^+ , эквивалентная сульфат-иону, была определена путем вычета аналитической концентрации нитрат-иона из аналитической концентрации NH_4^+ , т. е. было принято, что содержание в осадках нитрат-иона соответствует форме молекулярного соединения NH_4NO_3 . Возможным источником этого соединения в осадках могут быть минеральные удобрения. Наблюдаемая в осадках связь между концентрациями ионов NH_4^+ и NO_3^- предполагает происхождение их от общего источника [11]. Потенциальная возможность образования соединения NH_4NO_3 в атмосфере рассматривается в работе [10].

Доля сульфат-иона, эквивалентная $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$, определялась как разность между аналитической концентрацией сульфат-иона и суммой концентраций морского сульфата и сульфатов, эквивалентных ионам аммония, натрия и водорода. С другой стороны, сумма $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$, эквивалентная сульфат-иону, рассчитывалась следующим образом. Определялась сумма кальция и магнезии, эквивалентная иону HCO_3^- для проб, в которых $\text{pH} > 5,5$. Разность между суммой аналитических концентраций кальция и магнезии и суммой концентраций морского и бикарбонатного кальция и магнезии составляет долю, эквивалентную сульфат-иону. Рассчитанные значения $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$, эквивалентные сульфат-иону, и в то же время концентрация сульфат-иона, эквивалентная $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$, близки между собой, и в расчетах были

Таблица 1

Молекулярные формы сульфатов, рассчитанные из ионного состава атмосферных осадков

Холодное полугодие

Район, № пункта сбора осадков	Число проб	A=[SO ₄ ²⁻] мг-экв·л ⁻¹	Морской сульфат CaSO ₄ MgSO ₄ K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	CaSO ₄ MgSO ₄	Σ %-экв от А

рН < 5,5

Промышленный								
1	50	0,300	1,3	4,3	6,0	17,0	72,5	101,1
2	12	0,596	3,2	4,2	2,0	12,9	86,5	103,8
3	19	0,707	1,4	4,5	2,1	8,2	81,0	97,2
Сельский								
4	87	0,202	2,0	14,8	6,4	19,0	62,5	104,7
5	6	0,160	2,5	0,0	12,5	21,9	62,5	99,4
6	91	0,102	2,9	2,9	12,8	39,2	41,2	99,0
Приморский								
7	16	0,368	6,8	0,0	1,9	11,6	81,3	101,6
8	13	0,129	9,3	0,0	10,1	20,2	60,5	100,1
9	72	0,095	7,4	0,0	10,0	38,0	55,0	110,4

рН > 5,5

Промышленный								
1	214	0,365	1,9	6,3		9,0	85,0	102,2
2	38	0,457	6,1	0,0		13,5	87,5	107,1
3	9	1,459	1,5	2,7		14,7	79,5	98,4
Сельский								
4	120	0,166	2,4	16,8		27,8	53,0	100,0
5	102	0,100	5,0	0,0		29,0	60,0	94,0
6	102	0,086	4,6	11,6		40,7	39,6	96,5
Приморский								
7	37	0,324	7,7	0,9		15,1	76,3	100,0
8	34	0,171	5,2	1,2		11,1	80,0	97,5
9	150	0,100	7,0	0,0		16,0	83,0	106,0
10	35	0,092	8,7	13,1		34,8	52,3	109,9
Тихий океан, холодное и теплое полугодие								
11	214	0,076	54,0	5,3		19,8	26,4	105,5

Примечание. В пунктах 1, 4, 5, 6, 9 рассматривались индивидуальные пробы осадков, а в пунктах 2, 3, 7, 8—месячные пробы. Пункт 2 расположен на морском побережье, пункт 10—в сельской местности.

Молекулярные формы сульфатов, рассчитанные из ионного состава атмосферных осадков

Теплое полугодие

Район, № пункта сбора осадков	Число проб	$A=[SO_4^{2-}]$ мг-экв·л ⁻¹	Морской сульфат CaSO ₄ MgSO ₄ K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	CaSO ₄ MgSO ₄	Σ %-экв от А
pH < 5,5								
Промышленный								
1	227	0,178	1,1	7,7	7,9	22,4	62,5	101,6
2	6	0,274	2,5	7,7	2,5	0,0	92,0	104,7
3	12	0,464	1,5	0,9	1,7	11,6	87,2	102,9
Сельский								
4	245	0,105	2,0	1,0	12,3	21,0	63,0	99,3
5	1	0,081	0,0	0,0	13,6	48,3	37,1	99,0
6	171	0,082	2,4	8,5	14,7	18,3	61,0	104,9
Приморский								
7	24	0,127	5,5	14,2	5,5	19,6	60,7	105,5
8	30	0,083	9,6	0,0	10,8	7,2	72,5	100,1
9	19	0,091	2,2	0,0	—	23,0	69,0	94,0
10	17	0,067	6,0	0,0	14,9	10,4	73,2	104,5
pH > 5,5								
Промышленный								
1	122	0,167	3,0	7,8	—	26,3	62,5	99,6
2	66	0,282	5,3	0,0	—	19,2	75,8	100,3
3	36	0,412	2,2	3,6	—	14,8	80,0	100,6
Сельский								
4	86	0,128	2,3	7,0	—	26,5	63,4	99,2
5	112	0,107	3,7	0,9	—	25,2	64,5	94,3
6	168	0,079	5,0	20,0	—	40,0	38,0	103,0
Приморский								
7	52	0,146	5,5	10,2	—	45,2	40,4	101,3
8	48	0,167	3,6	10,8	—	10,2	73,5	98,1
9	173	0,082	7,3	0,0	—	29,3	68,5	105,1
10	56	0,061	8,2	6,6	—	13,1	73,7	101,6

использованы их средние значения. Это подтверждает правильность схемы расчета молекулярных форм в атмосферных осадках.

В табл. 1 и 2 в качестве примера приводятся соотношения между формами сульфатов в процентах от аналитической концент-

рации сульфат-иона (А) в осадках промышленных, сельских и приморских районов для холодного и теплого полугодий.

Результаты расчета баланса сульфат-иона показывают, что для всех групп станций большую часть (от 50 до 90%-экв) составляют сульфаты кальция и магния как в зимний, так и в летний период. Сульфат аммония в большинстве пунктов составляет примерно от 10 до 30%-экв, однако в сельских районах в зимнее и летнее время вклад его в баланс сульфат-иона увеличивается и может достигать 20—60%-экв.

Сульфат-ион серной кислоты в кислых пробах осадков промышленных городов составляет примерно 2—10%-экв, тогда как в других районах вклад серной кислоты увеличивается до 20% экв. Известно, что сернистый газ и продукты его окисления могут распространяться от источника на большие расстояния [16], поэтому любое направление в районе находится постоянно под влиянием большого числа разнообразных источников. Этим фактом можно объяснить заметное возрастание вклада серной кислоты в баланс сульфат-иона с удалением от промышленных районов, связанное, по-видимому, с уменьшением содержания в атмосфере щелочного компонента продуктов сгорания твердого топлива — золы — в результате осаждения.

Морские сульфаты в промышленных городах составляют всего лишь 2—4%-экв, в сельских районах — от 2 до 8%-экв, в прибрежных районах Черного моря — от 4 до 7%-экв, на Тихоокеанском побережье 9—10%-экв. В осадках над океанами примерно половина сульфатов (54—57%-экв) морского происхождения. Для оценки морского сульфата в Атлантическом океане были использованы данные ирландской обсерватории Валенсия, опубликованные Международным центром данных [7]. Рассчитанный по этим данным морской сульфат составляет 57%-экв.

Из рассмотренных выше количественных соотношений химических соединений в осадках можно сделать следующие выводы:

1. Основным источником сульфатов в атмосфере над континентами являются кислые и щелочные продукты сгорания каменного угля — сернистый газ и зола; концентрация сульфат-иона обусловлена главным образом наличием сульфатов кальция, магния и аммония антропогенного происхождения.

2. Соли морского происхождения, состоящие в основном из хлоридов натрия и магния, содержат также сульфаты кальция, магния и калия, однако доля их в балансе сульфат-иона незначительна и становится заметной лишь в прибрежных районах.

3. Кислотность осадков вызвана содержанием в них серной кислоты, а щелочность — гидрокарбонатами кальция и магния антропогенного и терригенного происхождения.

4. Уменьшение выбросов в атмосферу только зольной части продуктов сгорания твердого топлива, имеющей щелочную природу, или использование беззольного топлива даже с более низким содержанием серы, чем в каменном угле, должно привести к увеличению кислотности осадков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, 443 с.
2. Алекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966, 247 с.
3. Дин Ф. Мартин. Химия моря. Л., Гидрометеиздат, 1973, 135 с.
4. Лавриненко Р. Ф. О содержании серы в атмосферных осадках.— «Труды ГГО», 1968, вып. 207, с. 87—91.
5. Лавриненко Р. Ф. О закономерностях изменения pH в атмосферных осадках.— «Труды ГГО», 1971, вып. 254, с. 184—189.
6. Химия нижней атмосферы. Под ред. С. Расула. М., «Мир», 1976. 408 с.
7. Atmospheric turbidity and precipitation chemistry data for the World, 1973. Publ. WMO, Environ. Prot. Agency and NOAA, Sept. 1975.
8. Brosset C., Andreasson K., Fert M. The nature and possible origin of acid particles observed at the Swedish west coast,— "Atmos. Environ.", 1975, 9, p. 631—642.
9. Forland E. G., Yngar T. Snow continuation from wash-out / rain-out and dry deposition.— "Atmos. Environ.", 1975, vol. 9, N 3, p. 339—352.
10. Hidy G. M., Burton C. S. Atmospheric aerosol formation by chemical reactions.— In Proc. of the Symp. on chemical kinetics data for the upper and lower atmosphere, 1975, 7, p. 509—541.
11. Jones M. J. Ammonium and nitrate nitrogen in the rainwater at Samaru, Nigeria.— "Tellus", 1971, vol. 23, N 4—5, p. 459—461.
12. Megaw W. J., Cox L. C. A comparison of the uptake of sulphur dioxide in growing and existing droplets.— In: Proc. of the 7th Int. Conf. on condensation and ice nuclei. Academia-Praque, 1969.
13. Newman L., Likens J. E., Bormann F. H. Acidity in rainwater: has an explanation been presented.— "Science", 1975, 188, p. 957—958.
14. Newman L., Forrest J., Manowitz B. The application of an isotopic ratio technique to a study of the atmospheric oxidation of sulphur dioxide in the plume from a coal fired power plant. "Atmos. Environ.", 1975, vol. 9, N 11, p. 969—974.
15. Selezneva E. S., Lavrinenko R. F. The significance of measurements of pH and electrical conductivity in investigations of chemical compositions of precipitation.— "Idöjärars", 1971, N 5—6, p. 288—293.
16. Scriven R. A., Fisher B. E. A. The long range transport of airborne material and its removal by deposition and wash-out. P. II: The effect of turbulent diffusion.— "Atmos. Environ.", 1975, vol. 9, N 1, p. 59—68.

О. П. Петренчук

О БАЛАНСЕ МОРСКИХ СОЛЕЙ И СЕРЫ В АТМОСФЕРЕ

При решении проблемы возможного воздействия человека на климат возникает важный вопрос об определении мощности различных источников аэрозолей и их вклада в процессы облакообразования. Приводимые в настоящее время глобальные оценки интенсивности выброса и формирования аэрозольных частиц в атмосфере колеблются в довольно широких пределах [4, 8, 9, 11, 21, 22, 25, 27, 30, 32, 38], в связи с чем чрезвычайно важно расширять и уточнять количественную информацию о величине глобального производства аэрозольных частиц. Нам кажется, что убедительное представление о мощности различных источников атмосферных аэрозолей дают результаты химического состава фоновых аэрозолей, полученные из исследований химического состава облачной воды и атмосферных осадков.

Действительно, результаты проводившихся в различных районах СССР многолетних исследований химического состава воды, взятой непосредственно из облаков, показали, что содержание в ней растворимых примесей зависит от синоптической ситуации, типа облаков и района исследований [13, 14, 36, 37]. Наиболее устойчивым является химический состав воды из фронтальных, дающих осадки облаков, который характеризует химическую природу фоновых аэрозолей, выполняющих роль облачных ядер конденсации.

В табл. 1 приводятся данные о химическом составе воды из фронтальных облаков, взятой в различных географических районах. При рассмотрении представленных результатов обращает внимание очень низкая минерализация облачной воды. Независимо от района сбора облачная вода характеризуется довольно постоянным содержанием примесей: средняя минерализация ее весьма устойчива в пространстве и составляет в среднем около 6 мг/л. Такое постоянство минерализации воды из фронтальных облаков, очевидно, объясняется тем, что она обусловлена фоновыми примесями, постоянно присутствующими в атмосфере и переносимыми воздушными массами вместе с облачными системами. При этом вклад локальных источников загрязнения в такие быстро движущиеся облака незначителен.

Химический состав воды из фронтальных облаков, дающих осадки, в различных географических районах

Район сбора	Концентрация, мг/л												Na ⁺	
	SO ₄ ²⁻		Cl ⁻		NO ₃ ⁻		HCO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺		Σион			
	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}		ср.
Север ЕТС	2,3	0,4	0,9	0,1	0,2	0,05	0,9	0,2	0,6	0,09	0,5	0,09	0,5	0,09
Северо-запад ЕТС	3,1	0,5	1,2	0,2	0,3	0,05	0,2	0,09	0,6	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2
Юго-запад ЕТС	2,4	0,3	1,0	0,1	0,2	0,03	0,9	0,2	0,8	0,1	0,3	0,03	0,3	0,03
Юго-восток ЕТС	3,1	0,2	0,8	0,07	0,1	0,03	1,1	0,2	0,5	0,06	0,3	0,03	0,3	0,03
Западная Сибирь	2,6	0,2	0,6	0,04	0,3	0,03	0,5	0,01	0,4	0,04	0,3	0,03	0,3	0,03
Черное море	2,5	0,4	1,0	0,14	0,6	0,10	0,4	0,10	0,3	0,08	0,4	0,07	0,4	0,07
Среднее, мг/л	2,7	0,1	0,8	0,04	0,3	0,02	0,7	0,07	0,5	0,03	0,4	0,03	0,4	0,03
Среднее, мг-экв/л	0,056		0,023		0,005		0,011		0,028		0,017		0,017	
Район сбора	Концентрация, мг/л												Чн-сло проб	
	K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		pH		Σ.10 ⁶ Ом ⁻¹ .см ⁻¹		Σион мг/л			
	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}	ср.	σ _{ср}		ср.
Север ЕТС	0,4	0,07	0,3	0,05	0,3	0,04	5,4	0,1	13	1,0	6,4	0,5	19	
Северо-запад ЕТС	0,3	0,04	0,2	0,03	0,2	0,04	5,0	0,1	17	1,6	6,6	0,7	20	
Юго-запад ЕТС	0,2	0,03	0,2	0,04	0,3	0,03	5,5	0,0	12	0,7	6,3	0,3	25	
Юго-восток ЕТС	0,2	0,02	0,4	0,04	0,6	0,04	5,6	0,1	14	0,9	7,1	0,4	26	
Западная Сибирь	0,2	0,02	0,3	0,02	0,3	0,04	5,2	0,1	13	0,6	5,5	0,3	55	
Черное море	0,3	0,02	0,4	0,05	0,2	0,01	5,2	0,1	15	1,9	6,1	0,7	17	
Среднее, мг/л	0,2	0,01	0,3	0,02	0,3	0,02	5,3	0,01	14	0,4	6,2	0,2	162	
Среднее, мг-экв/л	0,005		0,025		0,015		0,01		0,028		0,017		0,017	

Весьма характерно, что в составе воды из фронтальных облаков из анионов преобладают сульфаты, а из катионов — ионы NH_4^+ . Рассмотрение результатов химического анализа, выраженных в мг-экв форме, позволяет заключить о присутствии в облачной воде сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, представляющего существенную компоненту фоновых аэрозолей. Весовое содержание ионов SO_4^{2-} и NH_4^+ составляет около 51% растворимого неорганического вещества, образующего в основном активные облачные ядра конденсации. На долю ионов морского происхождения, основными из которых являются Cl^- , Na^+ (составляющие около 84% суммы веса всех ионов [1]) и частично Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , приходится около 23%. Остальные 26% растворимых в воде ионов, а именно HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , очевидно, в основном терригенного и частично антропогенного происхождения.

Оценим мощность различных источников растворимых аэрозолей, способствующих образованию облаков, используя для этого материалы о химическом составе фоновых аэрозолей, полученные на основании химического анализа облачной воды из фронтальных облаков. Примем, что баланс примесей, поступающих и удаляющихся из атмосферы в течение года, замыкается в глобальном масштабе. Если учесть, что за год на земном шаре выпадает $577 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ атмосферных осадков [10], то при средней минерализации облачной воды фронтальных облаков 6,2 мг/л на образование этого количества осадков только на формирование облаков затрачивается 3580 Мт/год растворимого вещества, поступающего в атмосферу от различных источников. При этом вклад морских солей составляет 810 Мт/год — 23% общего содержания растворимых аэрозолей. Вклад терригенных источников растворимых аэрозолей равен 920 Мт/год, т. е. около 26%, и вклад сульфатов, в том числе частиц сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, главным источником которых являются газовые реакции в атмосфере [11], достигает 1850 Мт/год, т. е. 51%.

Химический состав осадков формируется в облаках при конденсации водяного пара на облачных ядрах конденсации и в подоблачном слое атмосферы в результате захвата элементами осадков содержащихся в нем различных примесей. Исследования, проведенные автором [36], показали, что вклад облаков в общее содержание растворимых примесей в осадках составляет в зависимости от рассматриваемого района от 20 до 55%. В малозагрязненных областях севера ЕТС концентрация примесей в облаках достигает 55% общей минерализации осадков. На юго-западе и юго-востоке ЕТС, где заметно проявляются промышленные источники загрязнения, а также существует значительная запыленность атмосферы от естественных источников, вклад облаков составляет лишь 20%.

Примем в среднем для всего земного шара, что осадками вымывается из подоблачного слоя 50% растворимых примесей, содержащихся в них, т. е. 3580 Мт/год. При этом, поскольку

в нижнем слое атмосферы 0—250 м сосредоточена в основном крупнодисперсная фракция аэрозолей, обусловленная преимущественно ветровой эрозией почв и разбрызгиванием капель морской воды, при оценке мощности различных источников аэрозолей размером $r < 20$ мкм этот слой рассматривать не будем. В исследовании ядер конденсации, выполненном Е. С. Селезневой [16], показано, что в слое 0—1000 м находится около 50%, а в слое 0—250 м — 20% их общего содержания в атмосфере. Следовательно, если принять за среднюю высоту нижней границы облаков 1000 м, то атмосферными осадками при их выпадении вымывается из подоблачного слоя около 2150 Мт/год растворимого вещества с размером аэрозольных частиц менее 20 мкм,

Таблица 2

Мощность различных источников нерастворимых и растворимых неорганических аэрозолей ($r < 20$ мкм)

	Источник			Итого
	поверхность морей и океанов	выветривание почвы и горных пород	процессы образования соединений серы, в том числе сульфата аммония	
Общее поступление аэрозолей				
Мт/год	$1,3 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$
%	11	65	24	100
Расход аэрозолей на формирование облаков				
Мт/год	$8 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$
%	23	26	51	100

в химическом составе которого приблизительно сохраняется такое же соотношение между основными ионами, как и в облачной воде [17], т. е. ежегодно вымывается 495 Мт морских солей, 580 Мт ионов терригенного происхождения и 1075 Мт сульфатов.

Если принять, что нерастворимая фракция аэрозолей составляет около 75% их общего содержания [2, 19], то, очевидно, в подоблачный слой атмосферы поступает ежегодно 6450 Мт (75%) нерастворимого и 2150 Мт (25%) растворимого неорганического вещества с размерами частиц менее 20 мкм. А так как на процессы облакообразования затрачивается 3580 Мт растворимого вещества, то ежегодное поступление в атмосферу растворимого и нерастворимого неорганического вещества составляет 12180 Мт (около $1,2 \cdot 10^{10}$ т) или несколько больше за счет того, что осадками вымываются не все примеси и нами не учитывался вышележащий над облаками слой атмосферы.

На основании проведенной оценки мощности разных источников аэрозолей составлена табл. 2, данные которой заметно отличаются от приведенных в [11] (на объяснении этого останемся ниже). Данные таблицы показывают, что соотношение между ионами разного происхождения различно в аэрозолях и облаках. В процессе образования облаков более эффективно из атмосферы удаляются гигроскопические вещества, представляющие собой частицы морских солей (23%) и соединения серы, в том числе продукты газовых реакций $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (51%). Относительно аэрозольных частиц сульфата аммония следует заметить, что, согласно современным представлениям, они образуются в атмосфере в основном в результате реакций между газообразными составляющими серы (H_2S , SO_2), аммиаком и окислами азота, которые обусловлены как естественными, так и антропогенными источниками [11, 29]. Повсеместное распространение частиц сульфата аммония в глобальном масштабе [24, 26, 31, 33] и большой вклад их в минерализацию облачной воды свидетельствуют о значительной роли этих соединений в процессах облакообразования и влияния их на радиационные характеристики атмосферы.

Относительный вклад частиц морских солей и сульфатов в атмосферный аэрозоль в два раза ниже по сравнению с их содержанием в облаках. Преобладающей же фракцией в нем (около 65%) являются частицы почвенного происхождения, а также частицы, образующиеся за счет выветривания горных пород (сюда, очевидно, входят также продукты вулканической деятельности и лесных пожаров, но вклад их незначительный и составляет 1—5% [8, 9, 11]). Аналогичные выводы о значительном вкладе почвы как источника аэрозолей делаются также авторами работ [8, 9].

Относительно мощности источника морских аэрозолей в атмосфере существуют противоречивые мнения [4, 6, 21]. Согласно результатам «морского» КЭНЭКС-1973 и АТЭП, вклад аэрозоля морского происхождения в общее содержание аэрозоля составляет 10%, в противоположность исследованиям в США по программе GAARS (Глобальное радиационное исследование атмосферного аэрозоля), где доля аэрозолей морского происхождения имеет порядок 30% [3, 9, 23]. Если исходить из результатов исследований облачной воды (табл. 2), вклад морских аэрозолей в процесс облакообразования составляет 23%, в то время как в атмосферном аэрозоле их содержится около 11%.

Принимая во внимание большую роль морских солевых частиц в образовании облаков, чрезвычайно важно правильно оценить абсолютную производительность их источника. Следует заметить, что в настоящее время широкое распространение нашла оценка мощности разных источников аэрозолей, приводимая в [11]. По нашему мнению, она недостаточно верно отражает вклад морского источника аэрозолей, который с учетом заниженного речного стока оценивался Э. Эриксоном [21] в 300 Мт/год

(для хлоридов). Это относится также и к источникам сульфатных соединений. В табл. 2 мощность источника морских аэрозолей оценивается в $1,3 \cdot 10^3$ Мт/год, при этом возможная ошибка в ее определении с учетом погрешностей статистического характера, а также обусловленных точностью химического анализа, не превышает 20% [7]. Можно показать, что это значение довольно близко к фактическому.

Как известно, атмосфере принадлежит важная роль в крупномасштабной циркуляции морских солей от океана в глубь континента. Основными же связующими звеньями в обмене солей между континентом и океаном являются атмосферные осадки и материковый речной сток, содержащий различные ионы. Хлориды относятся к циклическим солям, т. е. считается, что количество хлора, поступающее из океана на сушу, равно количеству хлора, содержащемуся в мировом речном стоке [1, 5, 21]. При этом ионный сток $R_{и}$ рассчитывается по формуле

$$R_{и} = Q \cdot C_{и},$$

где Q — водный сток, $C_{и}$ — концентрация некоторого иона.

Взяв за основу данные Кларка о составе речной воды и годовом стоке растворимых неорганических веществ в различных частях мира, Эриксон оценил глобальный речной сток хлоридов с материка в океан [21]. Следует заметить, однако, что, не располагая достаточно надежными данными по некоторым крупным областям континента, Эриксон экстраполировал имеющиеся в его распоряжении величины. В частности, он отождествил химический состав речных вод СССР и вод Финляндии, состав рек южной Азии и Австралии и рек Южной Америки. Водосборная площадь ЕТС им не учитывалась.

Приняв речной сток воды за год равным $18,4 \cdot 10^3$ км³ (вместо значения $47 \cdot 10^3$ км³, характерного для всего земного шара [10]) и среднюю концентрацию хлоридов в речном стоке равной 5,5 мг/л, Эриксон оценил глобальный речной сток хлоридов с материка на океан в $101 \cdot 10^6$ т/год. Если учесть, что частицы морской соли разносятся воздушными массами в процессе крупномасштабной циркуляции на большие расстояния и равномерно распределяются по всему земному шару, то с учетом Мирового океана, составляющего около 2/3 поверхности планеты, общее количество солевых частиц размером менее 20 мкм, поступающих в атмосферу, равняется 300 Мт/год. Это заниженное значение используется в глобальной оценке мощности различных источников атмосферных аэрозолей [11]. (Следует заметить, что общее количество солевых частиц, поступающих в атмосферу с поверхности Мирового океана, Эриксон оценил при использовании литературных данных о содержании морских солей в атмосфере в 1000 Мт/год. Однако он полагал, что основная масса их осаждается над океаном и только около 100 Мт/год хлоридов переносится воздушными течениями на сушу, а затем возвращается обратно в океан с речным стоком [21].)

Более точные значения ионного стока хлоридов в океан получены О. А. Алекиным [1] и Д. А. Ливингстоном. О. А. Алекин оценил, что речной сток хлоридов в океан для различных частей континента при речном стоке в моря и океаны $35,6 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ и средней концентрации хлоридов в нем $6,4 \text{ мг/л}$ составляет $228 \cdot 10^6 \text{ т/год}$. По Ливингстону, концентрация хлоридов в речном стоке составляет $7,8 \text{ мг/л}$ и речной сток хлоридов равен соответственно $280 \cdot 10^6 \text{ т/год}$. Если принять, что речной сток формируется в основном атмосферными осадками, то с учетом всей поверхности земного шара общее количество хлоридов, поступающих в атмосферу, составит 684 Мт/год (по Алекину) или 840 Мт/год (по Ливингстону) вместо 300 Мт/год , приведенных в [11]. В пересчете на морскую соль получим в таком случае 1230 или 1510 Мт соответственно, что довольно близко к значению мощности морского источника аэрозолей 1300 Мт/год , приведенному в табл. 2.

Дополнительную проверку правильности исходных положений можно осуществить путем сравнения концентрации хлоридов в атмосферных осадках и речном стоке. Атмосферные осадки, являясь основным механизмом самоочищения атмосферы, принимают участие в круговороте солевых веществ, содержащихся в ней. Согласно данным о химическом составе облачной воды, 462 Мт/год хлоридов поступает в осадки в процессе облакообразования и примерно столько же удаляется из всего подоблачного слоя в результате вымывания хлоридов падающими осадками. Это соответствует средней концентрации хлоридов в них $1,6 \text{ мг/л}$ (при годовом количестве глобальных осадков $577 \cdot 10^3 \text{ км}^3$). Так как сухое осаждение составляет около 10% выпадений с осадками [7, 28], то общее поступление хлоридов за счет влажных и сухих выпадений эквивалентно выпадению жидких осадков с концентрацией хлоридов в них $1,8 \text{ мг/л}$.

Довольно близкие цифры получаем для содержания хлоридов в осадках над сушей, если принять во внимание концентрацию хлоридов в речном стоке и значение испарения над сушей. Действительно, при концентрации хлоридов в речном стоке $6,4 \text{ мг/л}$ и отношении осадков к стоку, равном в среднем для ЕТС $3,78$ (по Алекину [1]), концентрация хлоридов в осадках должна составлять $6,4/3,78 = 1,7 \text{ мг/л}$. При отношении количества осадков над континентом Европа к объему речного стока, равном $3,2$ [10], концентрация хлоридов в осадках составит 2 мг/л . Столь близкие значения полученных концентраций показывают, что основной вклад в ионный сток хлоридов дают осадки.

Таким образом, проведенные независимым способом глобальные оценки мощности источника морских аэрозолей дают хорошо согласующиеся между собой значения. Это обстоятельство позволяет заключить, что применяемый нами способ, основанный на использовании результатов исследований облачной воды и основных процессов формирования химического состава атмосферных осадков, дает близкие к фактическим оценки мощности и других источников атмосферных аэрозолей.

Схематически круговорот морских солей в атмосфере можно представить следующим образом (рис. 1). В глобальном масштабе на образование облаков, дающих осадки, расходуется 810 Мт морских солей в год. Из них 167 Мт идет на облака над континентом и 643 Мт — на облака над Мировым океаном при годовом количестве осадков над этими областями соответственно $119 \cdot 10^3$ и $458 \cdot 10^3$ км³. За счет вымывания примесей падающими осадками такое же количество морских солей удаляется

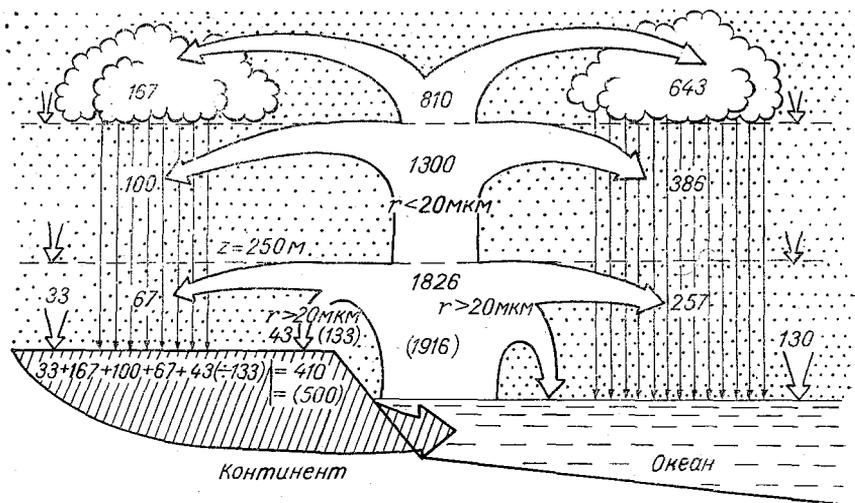


Рис. 1. Схема круговорота морских солей в атмосфере (Мт/год).

из всего подоблачного слоя атмосферы. Соответственно 33 и 130 Мт приходится на сухое осаждение, если учесть, что оно составляет 10% влажного [7, 28]. Так как значение годового речного стока морских солей в океан составляет 410 Мт (по Алекину) или 500 Мт (по Ливингстону), для замыкания баланса предполагаем, что 43 или 133 Мт морских солей переносится с океана на сушу в нижнем приводном слое атмосферы. Их дальность распространения на континент, как показали исследования [15, 39], довольно ограничена, и на расстоянии примерно 300 м от берега осаждается до 80% первоначального содержания их на берегу. Однако эти соли вносят определенный вклад в речной сток, поэтому их следует учитывать. Локальный круговорот морских солей существует также в приокеаническом слое атмосферы за счет срыва крупных капель воды при шторм-

мовых условиях. Но его роль в общем круговороте ограничена действием силы гравитационного осаждения, и он оказывает незначительное влияние на крупномасштабный перенос морских солей в атмосферу.

Таким образом, из атмосферы на поверхность континента и Мирового океана ежегодно приносится 1826—1916 Мт морских солей. Так как в среднем за год баланс замыкается, такое же количество солей поступает ежегодно с поверхности океана в атмосферу. Если исключить из рассмотрения нижний слой воздуха толщиной 250 м, где в основном сосредоточена крупнодисперсная фракция, то ежегодный вынос морских солей с размером частиц $r < 20$ мкм составит 1300 Мт. Согласно оценке речного стока солей в океан при учете всей поверхности земного шара, годовой вынос морских солей в атмосферу составляет 1230 или 1510 Мт, что согласуется с нашей оценкой.

Большой интерес представляет оценка мощности источников соединений серы в атмосфере. Как следует из табл. 2, в атмосферу ежегодно поступает около 2900 Мт соединений серы или около 2600 Мт сульфатов. Последнее значение нетрудно проверить, используя данные о содержании сульфатов в атмосферных осадках. Действительно, средняя концентрация SO_4^{2-} в осадках над сушей равна 4—5 мг/л [7, 20], а над океаном ее можно принять равной 2,5—3,5 мг/л (2,5 мг/л — средняя концентрация SO_4^{2-} в осадках над Атлантическим океаном по данным А. Ниберга [34], 3,5 мг/л — медианное значение концентрации SO_4^{2-} в атмосферных осадках над Тихим океаном согласно данным Е. С. Селезневой [18]). При годовом количестве осадков над сушей и океаном соответственно $119 \cdot 10^3$ и $458 \cdot 10^3$ км³ [10] количество сульфатов, приносимых осадками, составляет 500—600 Мт/год для суши и 1150—1600 Мт/год для океана, т. е. для всего земного шара 1650—2200 Мт/год, что с учетом сухого осаждения почти соответствует приведенному в табл. 2 значению, пересчитанному на SO_4^{2-} .

В отличие от хлоридов, соединения серы поступают в атмосферу в основном в газообразной форме в виде SO_2 и H_2S от морских и континентальных источников естественного и антропогенного происхождения, о которых в настоящее время имеется недостаточно данных. В связи с этим затруднительно оценить баланс серы по речному стоку в глобальном масштабе, как это было сделано для хлоридов. Между тем при некоторых предположениях такую ориентировочную оценку возможно выполнить для суши.

Как известно [21, 22, 32], соединения серы, поступающие в речной сток, обусловлены в основном атмосферными осадками, промыванием грунтовых пород и вносимыми в почву удобрениями. Согласно оценке Эриксона [22, 32], с речным стоком, концентрация сульфатов в котором составляет 12 мг/л, в океан выносится около $200 \cdot 10^6$ — $240 \cdot 10^6$ т/год сульфатов, из них $75 \times$

$\times 10^6$ т/год от последних двух источников. Следует заметить, однако, что речной сток сульфатов, как и рассмотренный выше речной сток хлоридов, основан на использовании заниженного водного стока с материка, который, по Эрикссону, составляет лишь около $18 \cdot 10^3$ км³/год. При речном стоке $36 \cdot 10^3$ км³/год в океан поступает около $430 \cdot 10^6$ т/год сульфатов. Если же учесть весь материковый сток, равный $47 \cdot 10^3$ км³, то вынос сульфатов в океан в предположении, что концентрация сульфатов в подземных, не дренируемых реками водах также равна 12 мг/л, составит около $560 \cdot 10^6$ т/год. Можно заметить, что это количество довольно близко к количеству сульфатов, переносимых атмосферными осадками, выпадающими на суше, равному 500×10^6 — $600 \cdot 10^6$ т/год.

Среди континентальных источников соединений серы в атмосфере довольно существенным является антропогенный, обусловленный сжиганием топлива. Согласно оценке Келлога и соавторов [32] и Робинсона, Роббинса [38], в атмосферу ежегодно поступает 100—150 Мт SO₂ за счет сжигания каменного угля и нефти, что соответствует 150—225 Мт SO₄²⁻. С учетом этого значения и данных, приведенных в табл. 2, вклад антропогенных источников сульфатов составляет около 7% их суммарного поступления в атмосферу. Соответственно около 3% активных облачных ядер конденсации состоят из сульфатов антропогенного происхождения. Очевидно, полученные значения близки к фактическим, так как за последние несколько десятилетий, сопровождающихся интенсивным развитием промышленности, существенных изменений в режиме осадков в глобальном масштабе не отмечается. Однако они должны были бы проявиться, если при определении баланса серы в атмосфере исходить из оценок [11], а также приведенных Келлогом с соавторами [32] и Георгием с Месарошем [25], которые мощность всех источников соединений серы оценивают лишь в 550 Мт/год. Около 30% этого количества приходится на промышленные источники, которые в свою очередь дают около 15% сульфатов, расходующихся на процессы образования облаков. Значение 550 Мт/год, очевидно, занижено, так как только над сушей вместе с осадками выпадает 500—600 Мт/год сульфатов, что хорошо согласуется со значением материкового стока сульфатов в океан.

Из проведенного исследования вытекает, что поступление в атмосферу различных примесей в значительной мере контролируется круговоротом воды. Поэтому для обнаружения возможного тренда в химическом составе атмосферы, обусловленного действием антропогенных факторов, и выяснения роли атмосферных аэрозолей в процессах облакообразования целесообразно систематически определять химический состав облачной воды, так как он характеризует природу фоновых растворимых аэрозолей. В некоторых случаях для этой цели возможно также использовать данные о химическом составе атмосферных осадков, выпа-

дающих из фронтальных обложных облаков, поскольку, как показали исследования [7, 12, 35], по своей минерализации они приближаются к облачной воде, взятой из фронтальных облаков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеониздат, 1970. 444 с.
2. Андреев Б. Г., Лавриненко Р. Ф. Некоторые данные о химическом составе атмосферных аэрозолей Средней Азии. — «Метеорология и гидрология», 1968, № 4, с. 63—69.
3. Андреев С. Д. и др. Аэрозольные исследования (г. Баку). — «Труды ГГО», 1975, вып. 366, с. 47—53.
4. Бруевич С. В., Иваненков В. Н. Проблемы химического баланса Мирового океана. — «Океанология», 1971, т. XI, вып. 5, с. 835—841.
5. Бруевич С. В. и Кулик Е. З. Химическое взаимодействие между океаном и атмосферой (солевой обмен). — «Океанология», 1967, т. VII, вып. 3, с. 363—379.
6. Грабовский Р. И. Мировой океан как источник атмосферных ядер конденсации. — «Изв. АН СССР, сер. геофиз.», 1952, № 2, с. 56—74.
7. Дроздова В. М. и др. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л., Гидрометеониздат, 1964. 209 с.
8. Кондратьев К. Я. и др. Влияние аэрозоля на перенос излучения: возможные климатические последствия. Л., изд. ЛГУ, 1973. 266 с.
9. Кондратьев К. Я., Васильев О. Б., Ивлев Л. С. Глобальный аэрозольно-радиационный эксперимент (ГАРЭКС). Сер. метеорология. Обнинск, Информ. центр, 1976. 26 с.
10. Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л., Гидрометеониздат, 1974. 638 с.
11. Непреднамеренные воздействия на климат. Результаты исследования влияния человека на климат. Пер. с англ. Л., Гидрометеониздат, 1974, 260 с.
12. Петренчук О. П. Изменения состава осадков в районе Свердловска в зависимости от метеорологических условий. — «Труды ГГО», 1963, вып. 141, с. 28—35.
13. Петренчук О. П. Химический состав облачной воды в районах Западной Сибири. — «Труды ГГО», 1968, вып. 234, с. 130—136.
14. Петренчук О. П., Дроздова В. М. Химический состав облачной воды в районах промышленных городов при разных метеорологических условиях. — «Труды ГГО», 1969, вып. 238, с. 201—209.
15. Петренчук О. П. Влияние физико-географических условий прибрежной зоны на поступление морских аэрозолей в атмосферу. — «Метеорология и гидрология», 1977, № 6, с. 9—16.
16. Селезнева Е. С. Атмосферные аэрозоли. Л., Гидрометеониздат, 1966. 174 с.
17. Селезнева Е. С., Петренчук О. П., Свистов П. Ф. О распределении и химическом составе естественных аэрозолей над разными районами Европейской территории СССР. — «Труды ГГО», 1968, вып. 234, с. 125—29.
18. Селезнева Е. С. Некоторые физико-химические характеристики атмосферных осадков на акватории Тихого океана. — «Труды ГГО», 1974, вып. 343, с. 46—53.
19. Хусанов Г. Х., Петренчук О. П., Дроздова В. М. Химический состав аэрозолей в некоторых районах Средней Азии. — «Труды ГГО», 1974, вып. 314, с. 192—220.
20. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. Пер. англ. под ред. Ю. А. Израэля. М., «Мир», 1965. 424 с.
21. Eriksson E. The yearly circulation of chloride and sulfur in nature; meteorological, geochemical and pedological implications. P. 1. — «Tellus», 1959, vol. 11, p. 375—403; P. 2. — «Tellus», 1960, vol. 12, p. 63—109.

22. Eriksson E. The yearly circulation of sulfur in nature.—"J. Geoph. Res.", 1963, vol. 68, N 13, p. 4001—4008.
23. Global Atmospheric Aerosol Radiation Study (GAARS). Research Plan NCAR, Univ. Arizona, Univ. Wisconsin, Univ. Washington, NOAA, 1973. 56 p.
24. Georgii H. W., Gravenhorst G. Untersuchungen zur Konstitution des Aerosols über dem Atlantischen Ozean.—"Met. Rdsch.", 1972, Bd 25. S. 180—181.
25. Georgii H. W., Jost D., Mészáros E. On the chemistry and budget of sulfur compounds in the atmosphere.—"Acta Geologica Acad. Sci., Hungar, 1974, t. 18(1—2), p. 79—88.
26. Georgii H. W. Recent research on atmospheric cloud nuclei.—In: Proc. of the 8th Int. Conf. on nucleation. M., Gidrometeoizdat, 1975, p. 398—403.
27. Hidy G. M., Brock J. R. An assessment of the global sources of tropospheric aerosols.—In: Proc. of the 2nd Intern. Clean Air Congress, New-York and London, Acad. Press, 1971, p. 1088—1096.
28. Junge C. E., Gustafson P. E. Precipitation sampling for chemical analysis.—"Bull. Amer. Met. Soc.", 1956, vol. 37, p. 244.
29. Junge C. E., Chagnon C. W., Manson J. E. Stratospheric aerosols.—"J. Met.", 1961, vol. 18, p. 81—108.
30. Junge C. E. Atmosphärische Aerosole und Wolkenbildung—Stand unseres Kenntnisse und Probleme.—"Kolloid-Zeitschr. und Zeitschr. für Polymere" 1972, Bd 250, H. 7, S. 638—645.
31. Junge C. E. Our knowledge of the physico-chemistry of aerosols in the undisturbed marine environment.—"J. Geoph. Res.", 1972, vol. 77, N 27 p. 5183—5200.
32. Kellogg W. W. e. a. The sulfur cycle.—"Science", 1972, vol. 172 N 4022, p. 587—596.
33. Mészáros E., Mészáros A., Vissy K. Estimation of the size and nature of cloud nuclei from aerosol measurements carried out in pure maritime air.—In: Proc. of the 8th Int. Conf. on nucleation. M., Gidrometeoizdat, 1975, p. 431—436
34. Nyberg A. On transport of sulfur over the North Atlantic.—In: Proc. of Meeting on Education and Training in Meteorol. WMO Publ., 1977.
35. Petera V. Iontměničová recirkulační aparatura pro přípravu zolaš čistí vody.—"Chem. Listy", 1974, 68, p. 201—205.
36. Petrenchuk O. P., Selezneva E. S. Chemical composition of precipitation in region of the Soviet Union.—"J. Geoph. Res.", 1970, vol. 75, N 18 p. 3629—3634.
37. Petrenchuk O. P. Estimation of condensation nuclei chemical composition from the results of cloud water analysis.—In: Proc. of the 8th Int. Conf. of nucleation. M., Gidrometeoizdat, 1975, p. 445—449.
38. Robinson E., Robbins R. C. Gaseous sulfur pollutants from urban and natural sources.—"J. Air Pollut. Contr. Assoc.", 1970, vol. 20, N 4, p. 233—238
39. Rosknecht G. F., Elliot W. P., Ramsey F. L. The size distribution and inland penetration of sea salt particles.—"J. Appl. Met.", 1973, vol. 12 N 5, p. 825—830.

О. П. Петренчук, Н. В. Нестерова

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ИХ КИСЛОТНОСТИ

В 1972 г. в рамках Организации экономического сотрудничества и развития по инициативе скандинавских стран была разработана исследовательская программа «Перенос загрязнений воздуха на дальние расстояния», координацию работ по которой осуществлял Норвежский институт исследования воздуха [5]. Эти исследования стимулировались возросшим загрязнением атмосферных осадков, выпадающих на территории скандинавских стран. Было обнаружено, что за последние 10—15 лет концентрация ионов SO_4^{2-} в осадках возросла примерно от 2 до 4 мг/л. Соответственно этому понизились значения рН до 4,2—4,5, и область кислых осадков, а также зона закисления воды рек и озер существенно расширились к северу Скандинавского полуострова. Максимальное значение годового влажного выпадения серы достигло 13 кг/га (в пересчете на SO_4^{2-} 40 кг/га) на юге и составило примерно 3 кг/га в глубине полуострова. При этом экстремальные выпадения серы с осадками имели место в течение ограниченных интервалов времени, так называемых эпизодов, когда при прохождении воздушной массы над областями Европы отмечались большие выбросы двуокиси серы. В процессе исследования химического состава осадков и аэрозолей в зависимости от траекторий воздушных масс было обнаружено наличие четкой корреляции между типом воздушной массы и концентрацией сульфатных ионов. Наибольшая концентрация сульфатов наблюдалась при юго-западном, южном и юго-восточном переносе [3, 5].

Такое загрязнение осадков в Скандинавии, прогрессирующее на протяжении последних двух десятилетий, объясняется значительно возросшим в этот период потреблением ископаемого топлива в европейских странах, сопровождающимся усиленным выбросом двуокиси серы в атмосферу. В результате скандинавские страны и особенно Норвегия получают с осадками соединения серы в количестве, значительно превышающем их собственное производство SO_2 .

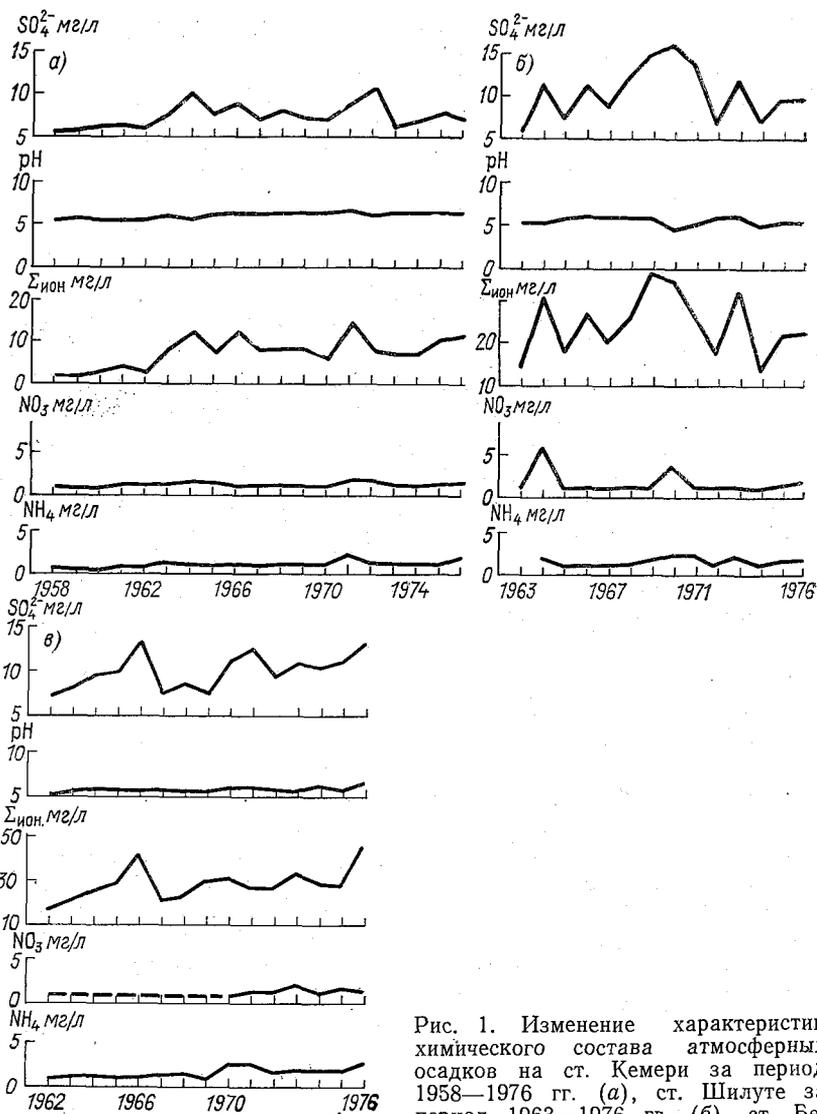


Рис. 1. Изменение характеристик химического состава атмосферных осадков на ст. Кемери за период 1958—1976 гг. (а), ст. Шилуте за период 1963—1976 гг. (б), ст. Березино за период 1962—1976 гг. (в).

Интересно проследить, обнаруживается ли тенденция к изменению химического состава осадков, выпадающих на западе СССР за последнее десятилетие, и в какой степени возможно использование данных о химизме осадков для обнаружения переноса загрязнений через границу. В Советском Союзе систематическое изучение химического состава атмосферных осадков

было начато в 1957—1958 гг. и продолжается по настоящее время [1, 2]. В данной работе рассматриваются результаты анализа химического состава суммарных за месяц проб атмосферных осадков, собранных на трех станциях, расположенных вблизи западной границы.

Использовались данные для станций Кемери за период с 1958 по 1976 г., Шилуте — с 1963 по 1976 г., Березино — с 1964 по 1976 г. Станция Кемери расположена в приморской низменности на расстоянии 11 км к югу от Рижского залива и окружена полосой леса смешанных пород шириной 5—10 км. В окрестности станции в радиусе 10—15 км крупные объекты загрязнения атмосферы отсутствуют. Станция Шилуте находится на северо-западной окраине г. Шилуте Литовской ССР на расстоянии 2 км от его центра. Окрестности станции представляют собой вспаханное и засеянное сельскохозяйственными культурами ровное поле с деревьями возле дорог и домами на расстоянии 0,5 км друг от друга. Промышленные объекты вблизи станции отсутствуют. Станция Березино расположена на слабохолмистой местности на расстоянии 0,8 км к западу от р. Березина. В радиусе 1—5 км от метеостанции находятся участки смешанного леса. Источниками загрязнения станции являются грунтовые дороги на западе и востоке, дым отдельных жилых домов и небольшого завода, расположенного в юго-западном направлении от станции.

На рис. 1 представлены многолетние изменения концентрации ионов SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , величины рН и суммарной минерализации осадков. Из рис. 1 а видно, что на ст. Кемери в целом на протяжении 19-летнего периода четко выраженной тенденции увеличения концентрации сульфатных ионов не наблюдается, хотя период с 1963 по 1972 г. и характеризуется содержанием сульфатов в осадках, в 1,5—2 раза превышающим концентрацию в 1958 г. Средняя годовая концентрация SO_4^{2-} за этот период изменяется от 5,1 до 10,4 мг/л. Довольно устойчивой на протяжении всего времени сохраняется величина рН. Она характеризует осадки в целом как близкие к равновесным растворам, и диапазон ее изменений составляет 5,2—6,3. Отмечается возрастание суммарной минерализации осадков, при этом высокие значения в отдельные годы (1964, 1966, 1971) связаны с высокими концентрациями SO_4^{2-} . Вообще же вклад SO_4^{2-} в суммарную минерализацию изменяется от 33 до 50%, причем он уменьшается с увеличением минерализации осадков, что связано с возрастанием концентрации других ионов.

На рис. 1 б показаны изменения химических характеристик атмосферных осадков для периода с 1963 по 1976 г. на ст. Шилуте. Атмосферные осадки на этой станции минерализованы больше, чем на ст. Кемери. Средняя годовая концентрация ионов SO_4^{2-} за 14-летний период изменялась от 5,5 до 15,7 мг/л, а суммарная минерализация — от 14,8 до 35,0 мг/л. Устойчивой тен-

денции возрастания содержания ионов SO_4^{2-} и минерализации осадков здесь также не наблюдается, но в период с 1968 по 1971 г. отмечается повышенная концентрация сульфатов, достигающая 15,7 мг/л в 1970 г. Среднее годовое значение рН в этот год было минимальным и равнялось 4,86, что соответствует кислотным осадкам. В остальные годы рН изменялось от 5,2 до 6,1. Ион SO_4^{2-} доминирует в суммарной минерализации осадков, в связи с чем кривые изменения иона SO_4^{2-} и $\Sigma_{\text{ион}}$ в рассматриваемый период почти параллельны. Каких-либо тенденций к увеличению концентрации ионов NO_3^- и NH_4^+ в осадках не наблюдается.

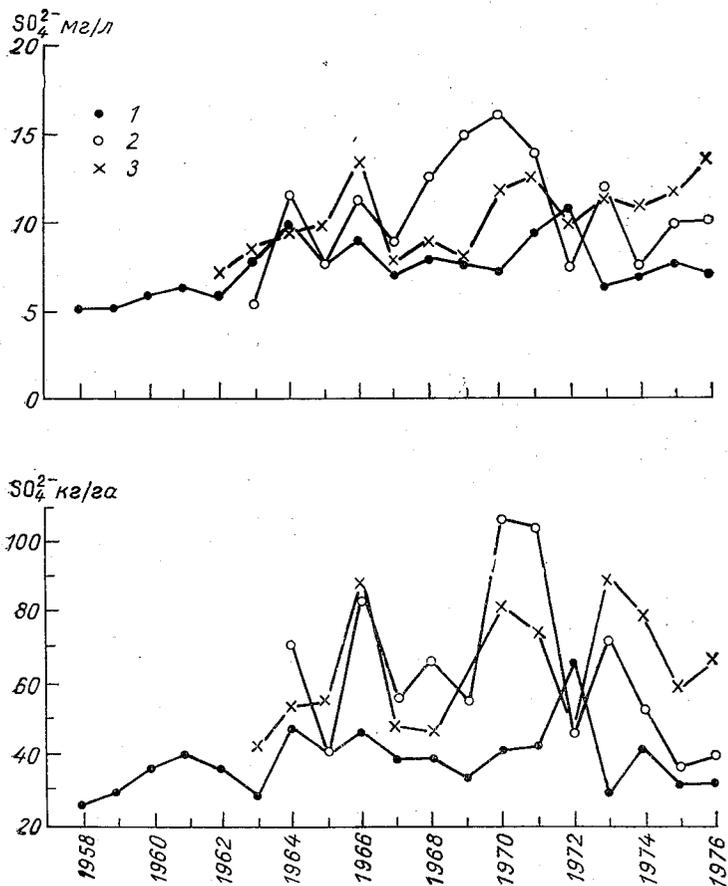


Рис. 2. Годовые изменения концентрации сульфатов (SO_4^{2-} мг/л) и их выпадения (SO_4^{2-} кг/га) с осадками.
1 — Кемери, 2 — Шилутге, 3 — Берзино.

На рис. 1 в показаны изменения суммарной минерализации, концентрации ионов SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ и значений рН за 15-летний период на ст. Березино. Как и на других станциях, здесь отмечается повышенная концентрация ионов за отдельные годы, причем максимумы концентрации SO_4^{2-} и суммы ионов в 1966 и 1971 гг., наблюдавшиеся на ст. Шилуте, проявляются также и на ст. Березино. За последние пять лет (с 1972 по 1976 г.) произошло увеличение концентрации SO_4^{2-} в осадках по сравнению с концентрацией в 1962 г., однако значение рН сохраняется на протяжении всего 15-летнего периода в пределах 5,2—6,7 и закисления осадков не происходит.

Наблюдавшиеся высокие концентрации SO_4^{2-} в осадках приводят к значительным выпадениям соединений серы на подстилающую поверхность. Как видно из рис. 2, выпадение сульфатов с осадками в отдельные годы может достигать 100 кг/га в год и более или в пересчете на серу около 30 кг/га.

Большие годовые выпадения сульфатов (от 70 до 105 кг/га) наблюдаются на станциях Шилуте и Березино в 1966, 1970, 1971 и 1973 гг. Детальный анализ показывает, что в 1966 г. на ст. Березино за три месяца (февраль, июнь, октябрь) с осадками, составившими 28% их годового количества, отложения составили 50% годового выпадения сульфатов, равного 87,4 кг/га. Столь высокие значения выпадения обусловлены большими концентрациями сульфатов, которые для трех указанных месяцев равны 15,1; 32,5 и 20,2 мг/л соответственно. Концентрация сульфатов в осадках на ст. Шилуте за эти месяцы была также довольно велика и составляла 11,2; 12,0 и 14,0 мг/л. Однако из-за небольшого количества осадков (15% их годовой суммы) выпадения сульфатов за эти месяцы составили лишь 17% годового выпадения, равного 83,4 кг/га.

В 1971 г. высокие концентрации сульфатов в осадках наблюдались в течение января—марта на всех трех станциях. Из табл. 1 видно, что на протяжении трех месяцев осадки в Шилуте характеризовались низкими значениями рН. Кислые осадки отмечались также в январе на ст. Кемери. В отношении остальных месяцев и ст. Березино следует заметить, что, несмотря на высокие концентрации SO_4^{2-} , закисления осадков не наблюдается, что, по-видимому, объясняется большим содержанием в них других ионов, в частности HCO_3^- , Ca^{2+} , нейтрализующих кислую среду.

Влажные выпадения сульфатов на станциях Шилуте и Березино за три рассматриваемых месяца довольно велики и равны соответственно 58,4 и 33,1 кг/га, т. е. 56 и 44% годового выпадения. Однако на ст. Кемери за этот период выпало сравнительно небольшое количество осадков, составившее 21% годовой суммы. Это в свою очередь обусловило небольшое влажное выпадение сульфатов, равное 11,3 кг/га, т. е. 27%.

Химический состав осадков и выпадение сульфатов в 1971 г.

Месяц	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Сумма ионов, мг/л	pH	Количество осадков, мм	Выпадение SO ₄ ²⁻ , кг/га
Январь	мг/л	13,50	1,77	2,50	0,00	2,40	1,10	0,98	2,90	26,25	4,89	21,7	3,0
	мг-экв/л	0,281	0,050	0,040	0,00	0,133	0,048	0,028	0,145				
	мг/л	7,20	1,13	1,23	0,00	1,50	0,60	0,40	0,35	0,90	13,31	39,1	2,8
	мг-экв/л	0,150	0,032	0,019	0,00	0,083	0,026	0,010	0,029	0,045			
	мг/л	12,30	1,20	2,75	2,81	1,90	0,90	1,20	0,89	1,90	25,85	45,0	5,5
мг-экв/л	0,256	0,034	0,045	0,046	0,106	0,039	0,031	0,073	0,095				
Сумма осадков за год 503,9 мм; выпадение SO ₄ ²⁻ за год 42,0 кг/га. Шилуте													
Январь	мг/мл	21,50	2,34	1,36	0,00	1,57	1,35	0,55	1,24	3,40	4,37	83,7	18,4
	мг-экв/л	0,456	0,066	0,023	0,00	0,087	0,059	0,014	0,102	0,170	33,71		
	мг/л	17,40	2,98	2,12	0,00	4,10	1,70	0,45	0,97	2,68	32,40	71,3	12,4
	мг-экв/л	0,362	0,084	0,034	0,00	0,228	0,074	0,012	0,080	0,134			
	мг/л	28,80	2,84	2,02	0,00	2,78	1,45	0,52	2,33	4,00	44,74	95,8	27,6
мг-экв/л	0,600	0,080	0,033	0,00	0,154	0,063	0,013	0,192	0,200				
Сумма осадков за год 748,1 мм; выпадение SO ₄ ²⁻ за год 104,0 кг/га. Березино													
Январь	мг/л	43,00	3,30	2,25	0,43	10,00	1,80	1,25	1,84	3,00	5,17	39,0	16,8
	мг-экв/л	0,895	0,093	0,036	0,007	0,556	0,078	0,032	0,151	0,150	67,11		
	мг/л	13,20	2,91	1,76	7,87	4,78	1,90	1,25	0,86	1,86	36,39	68,6	9,1
	мг-экв/л	0,275	0,082	0,029	0,129	0,265	0,083	0,032	0,071	0,093			
	мг/л	15,60	2,09	1,25	6,95	3,62	2,00	1,20	1,11	2,10	35,92	46,1	7,2
мг-экв/л	0,325	0,059	0,020	0,114	0,201	0,087	0,031	0,091	0,105				
Сумма осадков за год 586,2 мм; выпадение SO ₄ ²⁻ за год 74,0 кг/га													

Большое выпадение сульфатов на станциях Шилуте и Березино отмечалось также в 1970 г. Кислые осадки с рН, равным 4,4 и 4,9, выпадали на ст. Шилуте в марте и июне. Концентрация SO_4^{2-} в осадках за эти два месяца была довольно высокой, 29,4 и 32,0 мг/л, а их выпадение составило 39,1 кг/га, т. е. 37% годового значения. На ст. Березино в течение января и февраля вместе с осадками выпало 29,6 кг/га сульфатов, что составляет 36% годового выпадения. Выпадение SO_4^{2-} на ст. Шилуте за это время из-за небольшого количества осадков (10% годовой суммы) составило лишь 8,3 кг/га, т. е. 8% годового выпадения.

Аналогичным образом в 1973 г. высокие концентрации SO_4^{2-} в осадках на ст. Шилуте в январе и апреле, равные соответственно 50,5 и 11,2 мг/л, обусловили сравнительно большое влажное выпадение сульфатов, равное 16 кг/га, т. е. 22% годового значения. За те же месяцы на ст. Березино при концентрации SO_4^{2-} в осадках 27,7 и 12,4 мг/л из-за небольшого количества осадков выпадение составило 12 кг/га, или 12% годового выпадения.

Почти синхронное появление высоких концентраций сульфатов в атмосферных осадках, выпадающих в различных пунктах, позволяет заключить о действии единого механизма, вызывающего их. При этом не исключена возможность переноса соединений серы через западную границу. Однако, поскольку в нашем распоряжении имелись результаты анализа лишь суммарных за месяц проб осадков, представляется затруднительным установить тип траектории воздушной массы, связанной с наибольшим загрязнением осадков. Тем не менее была сделана попытка определения преобладающего переноса воздушных масс при выпадении осадков на трех указанных станциях. В качестве первого приближения при анализе случаев с осадками в течение месяца за преобладающее принималось такое направление переноса, при котором выпадало более 60% месячной суммы осадков. Повторяемость осадков, выпадающих при адвекции воздуха на высоте AT_{700} из сектора СЗ—ЮЗ, т. е. при переносе его из Скандинавии и Западной Европы, рассчитанная таким образом для ст. Кемери, Шилуте, Березино за двухлетний период 1974—1975 гг., составляет 75—80%. С учетом же южного направления, включающего юг ЕТС, повторяемость осадков равняется 95%.

Разумеется, такой подход нивелирует случаи с небольшим количеством осадков, которые могут выпасть при различных направлениях переноса. Следовательно, для установления более детальной зависимости концентрации примесей в осадках от траектории воздушных масс в будущем нужно собирать и анализировать единичные пробы осадков и исследовать их химический состав с учетом макропереноса.

Интересная особенность проведенного исследования заключается в отсутствии выраженного закисления осадков в западных

Концентрация примесей в осадках за отдельные месяцы 1975 г.

Месяц	Концентрация	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺	pH
Кемери												
Апрель	мг/л	7,75	2,62	2,00	8,40	2,46	2,80	1,65	0,35	1,55	—	—
	мг-экв/л	0,161	0,074	0,032	0,138	0,136	0,122	0,042	0,029	0,077	0,000	6,60
Май	мг/л	4,12	4,85	1,96	2,20	0,48	2,50	0,15	0,57	2,05	—	—
	мг-экв/л	0,086	0,137	0,032	0,036	0,027	0,126	0,04	0,047	0,102	0,001	6,27
Июнь	мг/л	13,50	1,67	3,40	2,07	1,47	1,60	0,40	1,12	3,20	—	—
	мг-экв/л	0,281	0,047	0,055	0,034	0,082	0,070	0,010	0,092	0,160	0,001	6,28
Шилуте												
Апрель	мг/л	13,20	3,47	1,90	1,47	2,08	2,10	1,35	0,40	2,95	—	—
	мг-экв/л	0,275	0,098	0,031	0,024	0,116	0,091	0,035	0,033	0,147	0,002	5,72
Май	мг/л	5,90	3,98	1,58	7,75	3,42	0,70	0,50	0,44	2,33	—	—
	мг-экв/л	0,123	0,112	0,025	0,127	0,190	0,030	0,013	0,036	0,116	0,000	6,81
Июнь	мг/л	5,20	0,65	1,20	0,73	0,74	0,42	0,20	0,45	1,50	—	—
	мг-экв/л	0,108	0,018	0,019	0,012	0,041	0,018	0,005	0,037	0,075	0,005	5,31
Березино												
Апрель	мг/л	10,10	0,98	0,62	0,66	2,10	0,80	0,40	0,27	2,55	—	—
	мг-экв/л	0,210	0,028	0,010	0,011	0,117	0,045	0,010	0,023	0,127	0,001	5,85
Май	мг/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	мг-экв/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Июнь	мг/л	2,33	1,50	1,10	2,20	0,38	1,05	0,40	0,17	1,25	—	—
	мг-экв/л	0,049	0,042	0,019	0,036	0,021	0,046	0,010	0,014	0,062	0,001	6,15
Биркенес (Норвегия) [5]												
Апрель	мг/л	5,9	—	1,9	—	1,0	—	0,2	—	0,2	0,08	—
	мг-экв/л	0,123	—	0,030	—	0,057	—	0,005	—	0,012	0,080	—
Май	мг/л	4,6	—	1,7	—	0,7	—	0,12	—	0,2	0,07	—
	мг-экв/л	0,095	—	0,027	—	0,040	—	0,003	—	0,012	0,070	—
Июнь	мг/л	3,7	—	2,5	—	0,5	—	0,3	—	0,2	0,08	—
	мг-экв/л	0,077	—	0,040	—	0,030	—	0,008	—	0,012	0,077	—

районах СССР, несмотря на интенсивное развитие промышленности в Европе за последние десятилетия, сопровождающееся сжиганием большого количества топлива и увеличенным поступлением SO_2 в атмосферу. Хотя влажное выпадение сульфатов на западе ЕТС достигает 100 кг/га в год, т. е. в 2,5 раза превышает соответствующее значение на юге Норвегии, среднее годовое значение рН в осадках равняется 5—6, и осадки близки к равновесным растворам.

Для иллюстрации сказанного приводится табл. 2, содержащая данные о химическом составе осадков за три месяца 1975 г. на советских станциях Кемери, Шилуте, Березино и одной норвежской станции Биркенес, расположенной на юге Норвегии. Из таблицы видно, что в целом осадки, выпадающие на западе Советского Союза, более минерализованы, чем на норвежской станции. Наряду с большим содержанием ионов SO_4^{2-} в них отмечается высокая концентрация ионов HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , что, вероятно, и обуславливает значения рН, типичные для растворов, близких к равновесным.

В противоположность этому атмосферные осадки, выпадающие до 60-х годов в скандинавских странах, характеризовались незначительной минерализацией [2, 4, 5]. Однако на протяжении последних 10—15 лет концентрация ионов SO_4^{2-} возросла примерно в 2 раза, при этом существенного изменения содержания ионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ не отмечалось. Возросшая концентрация сульфатных ионов обусловила наблюдаемое закисление атмосферных осадков, что в свою очередь привело к ощутимому закислению почв, рек, озер и повлияло на некоторые экологические системы.

В заключение следует заметить, что атмосферные осадки, являющиеся чувствительным индикатором загрязнения атмосферы, могут использоваться в качестве одного из параметров при изучении переноса примесей на дальние расстояния. Однако для этого необходимо отбирать единичные пробы осадков на более густой сети станций как в пределах СССР, так и на зарубежной территории и располагать сведениями о размещении основных источников загрязнения атмосферы и их интенсивности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлянд М. Е., Селезнева Е. С. Защита воздушной среды от загрязнения и исследование атмосферных примесей. — «Труды ГГО», 1974, вып. 344, с. 209—231.
2. Дроздова В. М. и др. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л., Гидрометеиздат, 1964, 209 с.
3. Brosset C. Airborne particles: black and white episodes. — "AMBIO", 1976, vol. 5, N 4, p. 157—163.
4. Current data in the chemical composition of air and precipitation. — "Tellus", 1960, vol. 12, p. 112—118.
5. Doyland H., Joranger E., Semb A. Deposition of air pollutants in Norway. — In: Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway. SNSF-project, FR 6/76, p. 15—35.

Е. Л. Генихович, Е. Н. Русина

СОПОСТАВЛЕНИЕ И ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ МЕТОДИК ОБРАБОТКИ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ С ШИРОКОПОЛОСНЫМИ ФИЛЬТРАМИ

В качестве одного из методов наблюдений за характеристиками аэрозольной мутности на фоновых станциях по контролю загрязнения атмосферы Всемирная метеорологическая организация (ВМО) рекомендовала пиргелиометры Ангстрема с набором стеклянных светофильтров. Высокая надежность такого способа оценки спектральной прозрачности подтверждена Международной конференцией по методам измерения загрязнения атмосферы (Гетеборг, 1976). Однако принятая ВМО методика обработки [15] основана на вычислении разности отсчетов с двумя соседними светофильтрами, т. е. на экспериментальном определении малой разности двух больших величин. В результате рассчитанные параметры мутности очень чувствительны к влиянию случайных ошибок измерений, что препятствует использованию менее точных, чем пиргелиометры, приборов. В связи с применением на фоновых станциях СССР для наблюдений за мутностью атмосферы вместо пиргелиометров более удобного и простого в эксплуатации термоэлектрического актинометра Янишевского АТ-50 с набором стеклянных светофильтров в [8] была предложена методика обработки, менее чувствительная к случайным ошибкам.

Целью настоящей работы является сопоставление погрешностей той и другой методик обработки спектральной актинометрической информации.

При решении этой задачи была использована широко применяющаяся в исследованиях советских специалистов оптическая модель атмосферы, предложенная К. С. Шифриным и О. Я. Авасте [9]. В работе [9] приведены аппроксимационные формулы для расчета ослабления солнечной радиации в полосах поглощения водяного пара и углекислого газа, которые в данной статье использованы совместно с формулой Линке

$$\tau_R(\lambda) = 0,00879 \lambda^{-4,09} \quad (1)$$

для оптической толщины релейского рассеяния $\tau_R(\lambda)$, формулой Шюппа

$$B_{a\lambda} = B_{500}(2\lambda)^{-\alpha} \quad (2)$$

для десятичного показателя аэрозольного ослабления [13] и с данными Вигру о коэффициентах ослабления озонном [7]. Наиболее существенная модификация [9] заключается в замене спектральной солнечной постоянной Джонсона [11] на более позднее распределение Секекары и Драммонда [14], перенормированное в соответствии с [8] к стандартному значению солнечной постоянной 1,98 кал/(см²·мин).

Программа расчета по описанной модели на ЭВМ БЭСМ-6 значений прямой солнечной радиации, прошедшей через светофильтр с заданной функцией пропускания, реализована на языке БЭСМ-алгол и позволяет производить вычисления при различных значениях оптической массы m , атмосферного давления P , содержания водяного пара w_{H_2O} , озона Ω и углекислого газа w_{CO_2} , а также при различных значениях параметров аэрозольного ослабления B_{500} и α .

Стандартная методика обработки результатов наблюдений по пиргелиометрам (актинометрам) со стеклянными фильтрами [15] основана на предположении о применимости для достаточно широких спектральных интервалов, расположенных левее длины волны $\lambda = 0,7$ мкм, закона Бугера

$$\Delta I = \Delta I_0 \cdot 10^{-m(B_a + B_{R\Omega})} \quad (3)$$

Здесь ΔI и ΔI_0 —приходящиеся на рассматриваемый спектральный интервал значения прямой радиации вблизи земли и на верхней границе атмосферы, а $B_{R\Omega}$ и B_a —средние на этом интервале значения десятичных показателей релейского, озонного и аэрозольного ослабления. Если величины ΔI , ΔI_0 и $B_{R\Omega}$ известны, то из (3) можно определить B_a

$$B_a = \frac{1}{m \ln 10} \ln \frac{\Delta I_0}{\Delta I} - B_{R\Omega} \quad (4)$$

При этом ΔI находится по формуле

$$\Delta I = F_1 I_1 - F_2 I_2, \quad (5)$$

где I_1 и I_2 —значения прямой солнечной радиации, измеренные светофильтрами, коротковолновые границы пропускания которых совпадают с левым и правым концами рассматриваемых спектральных интервалов, а F_1 и F_2 —так называемые редуцированные коэффициенты этих светофильтров. Обзор методов определения редуцированных коэффициентов выходит за рамки настоящей работы. Их получают либо расчетным путем [4], либо путем сопоставления с эталонным светофильтром. Для наших целей достаточно указать, что погрешность определения величины F состав-

ляет 0,5—1% [12]. Эта оценка не учитывает ошибки в определении F , связанные не с собственными свойствами светофильтра, а с вариациями содержания всех оптически активных компонент атмосферы, поскольку от них также зависят редуccionные множители.

Обозначим δF — погрешность определения редуccionного множителя и ε — погрешность измерения пиргелиометра (актинометра). Тогда, дифференцируя формулу (5), получим выражение для погрешности определения значения прямой радиации, приходящейся на рассматриваемый спектральный интервал $\delta \Delta I$:

$$\delta \Delta I = (F_1 + F_2)\varepsilon + (I_1 + I_2)\delta F. \quad (6)$$

За счет этой погрешности соотношение (4) будет приводить к ошибочным значениям B_a . Точность определения B_a будет зависеть и от правильности задания величин ΔI_0 , $B_{R\Omega}$ и оптической массы m . Если погрешности определения этих величин обозначить $\delta \Delta I_0$, $\delta B_{R\Omega}$ и δm соответственно, то, дифференцируя выражение (4), можно получить формулу для погрешности определения среднего на рассматриваемом интервале показателя аэрозольного ослабления δB_a :

$$\delta B_a = \frac{1}{m \ln 10} \left[\frac{\delta \Delta I_0}{\Delta I_0} - \frac{\delta \Delta I}{\Delta I_0} \cdot 10^{m(B_a + B_{R\Omega})} \right] + (B_a + B_{R\Omega}) \frac{\delta m}{m} - \delta B_{R\Omega}. \quad (7)$$

Для актинометрических и пиргелиометрических наблюдений роль слагаемых с $\delta B_{R\Omega}$, $\delta m/m$ и $\delta \Delta I_0/\Delta I_0$ сравнительно невелика. Поэтому мы ограничимся рассмотрением приближенной формулы

$$\delta B_a = - \frac{1}{m \ln 10} \cdot 10^{m(B_a + B_{R\Omega})} \frac{\delta \Delta I}{\Delta I_0}, \quad (8)$$

дающей несколько заниженную по сравнению с (7) оценку погрешности.

Как видно из (8), погрешность δB_a немонотонно зависит от оптической массы m . В частности, существует также значение m , равное m^* , при котором $\delta B_a = \delta B^*$ минимально. Дифференцируя (8), легко получить, что

$$m^* = \frac{1}{\ln 10 (B_a + B_{R\Omega})}; \quad (9)$$

$$\delta B^* = -e(B_a + B_{R\Omega}) \frac{\delta \Delta I}{\Delta I_0}, \quad (10)$$

где $e \approx 2,718$ — основание натуральных логарифмов. При $0 < m < m^*$ абсолютное значение погрешности $|\delta B_a|$ с увеличением массы убывает, а при $m > m^*$ — возрастает. Отношение $\delta B_a/\delta B^*$ при значениях массы $m \neq m^*$ можно определить из графика, приведенного на рис. 1.

Воспользуемся полученными формулами для оценки погрешности стандартной методики [15] для условий высокой прозрачности ($B_a=0,050$), умеренной ($B_a=0,100$) и пониженной прозрачности ($B_a=0,200$). При этом примем, согласно [2], что средняя квадратическая погрешность пиргелиометра $0,004$ кал/($\text{см}^2 \times \text{мин}$), а актинометра АТ-50 $0,02$ кал/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$) [3]. Абсолютную погрешность определения редуционного множителя δF положим равной $\pm 0,01$ [12]. Из формулы (6) следует, что погрешность определения прямой радиации, приходящей на спектральный интервал, $\delta \Delta I$ составляет $0,028$ кал/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$) для пиргелиометра и $0,06$ кал/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$) для актинометра. Если ограничиться рассмотрением только влияния случайных ошибок, т. е. принять, что редуционные множители известны абсолютно точно, то $\delta \Delta I$ составит $0,008$ и $0,04$ кал/($\text{см}^2 \times \text{мин}$) для пиргелиометра и актинометра соответственно.

Для удобства сопоставления методик расчета [15] и [8] ограничимся спектральными интервалами $0,38-0,53$ и $0,53-0,69$ мкм, для которых ΔI_0 составляют $0,42$ и $0,38$ кал/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$). Поскольку в стандартной методике [15] используются несколько другие спектральные интервалы, нами были выполнены по описанной выше оптической модели расчеты зависимости от оптической массы m средних на этих интервалах значений показателей ослабления $\bar{B}_{R\varnothing}$ при атмосферном давлении 1013 мбар и содержании озона $0,3$ см (рис. 2а) и эффективных длин волн λ^e (рис. 2б). Для оценки погрешностей достаточно принять, что на первом спектральном интервале $\bar{B}_{R\varnothing}=0,1$, а на втором спектральном интервале $\bar{B}_{R\varnothing}=0,044$. Результаты расчета минимальных погрешностей $\delta B^*/\delta B_a$ для пиргелиометра и актинометра АТ-50 при указанных выше значениях параметров приведены в табл. 1. В графе 6 приведены значения m^* , которым соответствуют δB^* . Значения m^* уменьшаются с ростом B_a от $2,90$ до $1,45$ для первого спектрального интервала и от $4,64$ до $1,78$ для второго спектрального интервала.

Как видно из этой таблицы, при использовании пиргелиометра Ангстрема, для которого случайная ошибка определения ε составляет $0,008$ кал/($\text{см}^2 \cdot \text{мин}$), стандартная методика дает удовлетворительные результаты, а основная проблема состоит в надежном определении редуционных множителей светофильтров. Действительно, из сопоставления граф 2 и 3 табл. 1 следует, что если редуционные множители определены с погрешностью 1% ,

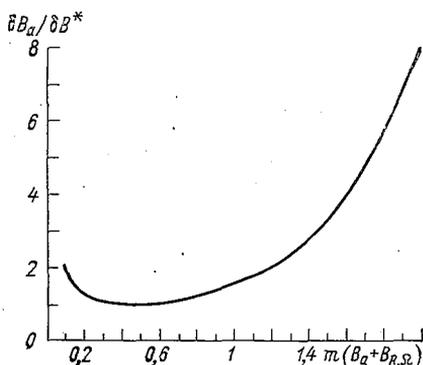


Рис. 1. Зависимость $\delta B_a/\delta B^*$ от оптической массы m .

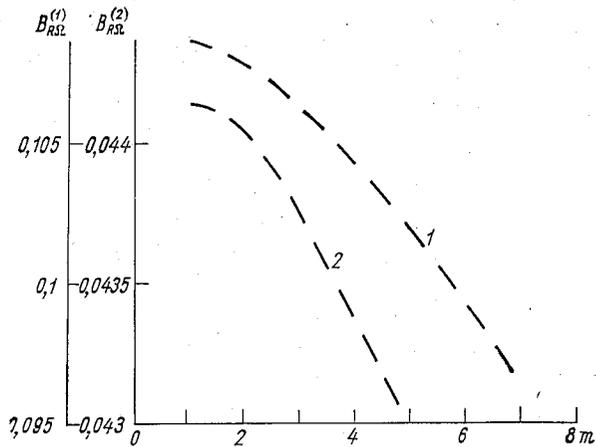


Рис. 2а. Зависимость от m величины $B_{R\Omega}$ для спектральных интервалов 0,38—0,53 мкм (1) и 0,53—0,69 мкм (2).

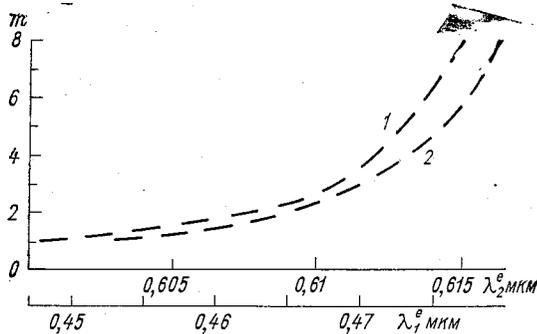


Рис. 2б. Изменение эффективных длин волн $\lambda_{1,2}^e$ на спектральных интервалах 0,38—0,53 мкм (1) и 0,53—0,69 мкм (2) с изменением оптической массы m .

то минимальная относительная погрешность $|\delta B^*|/B_a$ более чем в три раза превышает погрешность, связанную только со случайной ошибкой измерений пиргелиометром. Обратную картину мы имеем при использовании актинометра АТ-50. По сути дела, более или менее удовлетворительные результаты по стандартной методике можно получить с этим прибором только в условиях пониженной прозрачности. При этом влияние случайных ошибок больше, чем влияние погрешностей в определении редуционных множителей (см. графы 4 и 5 табл. 1).

Как уже отмечалось, в табл. 1 приведены минимальные значения погрешностей, полученные при $m=m^*$. Оценить зависимость отношения $\delta B_a/\delta B^*$ от m можно с помощью табл. 2. В ней для различных m и B_a приведены величины $\delta B_a/\delta B^*$ на первом и втором спектральных интервалах (числитель и знаменатель соответственно). Как видно из этой таблицы, при достаточно большой высоте солнца погрешности мало отличаются от минимальных. Однако при $m \sim 5$ начинается быстрый рост ошибок. Так,

Таблица 1

Минимальные относительные погрешности (%) определения аэрозольной мутности [δB^*] для первого (числитель) и второго (знаменатель) спектральных интервалов по стандартной методике [15]

B_a	$\delta \Delta I$ кал/(см ² ·мин)				
	0,008	0,028	0,04	0,06	m^*
1	2	3	4	5	6
	Пиргелиометр		Актинометр		
0,050	15	54	77	115	2,90
	11	38	54	80	4,64
0,100	10	36	51	77	2,17
	8	29	41	62	3,03
0,200	8	27	38	58	1,45
	7	24	35	52	1,78

например, для пиргелиометра относительная погрешность в определении B_a на первом спектральном интервале, вызванная влиянием только случайных ошибок измерения, при $B_a=0,200$ составит 8% для $m=1,45$ и 134% для $m=8$.

Такое поведение погрешностей объясняется тем, что при больших m значение прямой радиации ΔI , приходящейся на спектральный интервал, уменьшается так, что относительная погреш-

Таблица 2

Зависимость отношения $\delta B_a/\delta B^*$ от массы m

B_a	m						
	1	1,5	2	3	5	8	10
0,050	1,50	1,19	1,06	1,00	1,19	2,11	3,37
	2,12	1,58	1,32	1,09	1,00	1,20	1,47
0,100	1,27	1,06	1,00	1,06	1,60	3,98	7,99
	1,55	1,22	1,08	1,00	1,16	1,96	3,04
0,200	1,06	1,00	1,06	1,41	3,37	16,72	53,26
	1,15	1,02	1,01	1,18	2,17	7,29	17,89

ность ее определения становится очень большой. Это обстоятельство ограничивает возможности применения стандартной методики [15] для обработки данных, полученных с помощью даже пиргелиометров Ангстрема, не говоря уже об актиомере АТ-50.

В соответствии с результатами Ангстрема [10] и Шюппа [13], в стандартной методике предполагается, что зависимость $B_{\alpha\lambda}$ от длины волны описывается соотношением (2). При этом измерений на двух спектральных интервалах достаточно для определения как коэффициента мутности Шюппа B_{500} , так и параметра Ангстрема α . В частности, α определяется с помощью соотношения

$$\alpha = \frac{\ln \frac{B_{a1}}{B_{a2}}}{\ln \frac{\lambda_2^e}{\lambda_1^e}}. \quad (11)$$

Здесь величины с индексом 1 относятся к интервалу 0,38—0,53 мкм, а с индексом 2 — к интервалу 0,53—0,69 мкм, B_{a1} и B_{a2} — показатели аэрозольного ослабления, рассчитанные для этих интервалов с помощью (4), а λ_1^e и λ_2^e — эффективные длины волн, т. е. такие значения λ из указанных спектральных интервалов, к которым относятся рассчитанные значения B_{a1} и B_{a2} (характер зависимости этих эффективных длин волн от оптической массы m иллюстрирует рис. 2б). Формула для погрешности $\delta\alpha$ определения параметра α получается дифференцированием (11):

$$\delta\alpha = \frac{1}{\ln \lambda_2^e / \lambda_1^e} \left(\frac{\delta B_{a1}}{B_{a1}} - \frac{\delta B_{a2}}{B_{a2}} \right) - \frac{\alpha}{\ln \frac{\lambda_2^e}{\lambda_1^e}} \left(\frac{\delta \lambda_2^e}{\lambda_2^e} - \frac{\delta \lambda_1^e}{\lambda_1^e} \right). \quad (12)$$

Последнее слагаемое в этой формуле описывает погрешности в α , связанные с ошибками в определении эффективных длин волн λ_1^e и λ_2^e . Как для актиометров, так и для пиргелиометров роль этих ошибок невелика, т. е. можно ограничиться приближенной формулой

$$\delta\alpha \approx \frac{1}{\ln \lambda_2^e / \lambda_1^e} \left(\frac{\delta B_{a1}}{B_{a1}} - \frac{\delta B_{a2}}{B_{a2}} \right). \quad (13)$$

Для грубой оценки величины $\delta\alpha$ примем $\lambda_1^e = 0,464$ мкм, а $\lambda_2^e = 0,609$ мкм (согласно результатам, приведенным на рис. 2б, эти значения соответствуют массе $m=2$). При этом $1/\ln \lambda_2^e / \lambda_1^e = 3,62$. Если принять, что для пиргелиометра Ангстрема относительная погрешность определения показателя аэрозольного ослабления $\delta B_a / B_a$ за счет случайных ошибок измерений составляет для обоих спектральных интервалов всего $\pm 10\%$ (в соответствии с табл. 1), то из (13) следует $\delta\alpha \approx 0,72$. Таким образом, при ис-

пользовании стандартной методики даже для пиргелиометра Ангстрема при средних условиях прозрачности ($B_a=0,100$) относительная погрешность $\delta\alpha/\alpha$ составляет 144% при $\alpha=0,5$ или 55% при $\alpha=1,3$. Поскольку, согласно данным табл. 1, случайная погрешность в определении $\delta B_a/B_a$ для актинометра АТ-50 примерно в четыре раза больше, из (13) следует, что при указанных выше значениях входных параметров для этого прибора $\delta\alpha=2,9$ только за счет случайной ошибки измерений. Весь диапазон изменения α примерно равен 4, так что этот результат свидетельствует о полной нереальности использования в рамках стандартной методики актинометра АТ-50 для определения параметра α . Правда, в [15] предусмотрено вычисление среднего показателя α по трем отдельным значениям. Но, так как эти значения не являются независимыми, такая процедура, по-видимому, не может существенно уменьшить погрешности. Недостатки стандартной методики [15], препятствующие ее использованию при обработке спектральных наблюдений по актинометру АТ-50, отчетливо проявились при проведении международных сравнений приборов и методов контроля загрязнения атмосферы на фоновых станциях [5].

Разработанная в Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова методика расчета характеристики аэрозольной мутности, которая предложена в работе [8], основана на численном решении системы алгебраических уравнений, связывающих средние на спектральных интервалах значения показателей аэрозольного ослабления со значениями прямой радиации, прошедшей через стеклянные фильтры. Увеличение «помехоустойчивости» методики достигается за счет того, что число уравнений в системе больше числа неизвестных (такая система называется переопределенной). При численном решении используется метод наименьших квадратов в сочетании с методом регуляризации, позволяющим повысить надежность определения параметра α . В результате показатели аэрозольного ослабления оказываются сложным образом зависящими от всех измеренных с различными фильтрами значений прямой радиации, функций пропускания стекол и атмосферы, содержания оптически активных компонент. Поскольку при этом аналитическая оценка погрешностей довольно затруднительна, в настоящей работе был избран другой путь, основанный на проведении численного эксперимента с использованием упоминавшейся выше оптической модели атмосферы.

Алгоритм расчета состоял из двух частей. В первой части решалась «прямая» задача определения интенсивности прямой радиации, пришедшей к земной поверхности, по данным о закономерностях ее ослабления. При этом задавалось содержание оптически активных компонент атмосферы, включая параметры аэрозольного ослабления B_{500} и α , и затем при различных массах m рассчитывалось спектральное распределение солнечной радиации вблизи земли. С учетом функций пропускания светофильтров БС-8, ЖС-16, ОС-11, КС-13 и КС-19 определялись значения пря-

мой радиации, прошедшей через указанные фильтры. При этом предусматривалась возможность умножения вычисленных значений на поправочный множитель κ , учитывающий влияние около-солнечного ореола, определенный с помощью следующего соотношения, аппроксимирующего данные, приведенные в [1]:

$$\kappa = 1 + \frac{0,075mB_{500}}{1 + 4\alpha^2 - 0,075mB_{500}(1 - 0,075mB_{500})}. \quad (14)$$

Затем к полученным значениям прямой радиации добавлялись случайные числа, распределенные по нормальному закону со средним значением нуль и стандартным отклонением ϵ , равным средней квадратической погрешности используемого прибора (актинометра или пиргелиометра). Иначе говоря, расчетным путем моделировался процесс измерения радиации актинометрическим прибором со стеклянными фильтрами.

Полученные на первом этапе вычислений значения прямой радиации использовались для определения по методике [8] расчетных значений характеристик мутности \tilde{B}_{500} и $\tilde{\alpha}$. При этом была предусмотрена возможность использовать функции пропускания светофильтров, отличные от тех, с которыми производились расчеты при решении прямой задачи. Аналогично можно было варьировать содержание ослабляющих компонент атмосферы. Полученные при этом различия между исходными значениями B_{500} и α и рассчитанными \tilde{B}_{500} и $\tilde{\alpha}$ характеризуют влияние тех или иных факторов на точность определения параметров аэрозольной мутности.

Описанный алгоритм был реализован в виде программы на ЭВМ БЭСМ-6. Выполненные расчеты позволили оценить случайную ошибку определения B_{500} и α при различных ϵ , вычислить погрешности, связанные с отказом от учета зависимости используемых функций пропускания светофильтров от температуры, оценить влияние околосолнечного ореола и пр. Расчеты проводились для оптических масс m от 1 до 5 при изменении полного влагосодержания ω_{H_2O} от 0,5 до 5 см осажденной воды. Параметр мутности Шюппа B_{500} варьировался от 0,050 до 0,300. Как и следовало ожидать, распределение относительных погрешностей η_B определения параметра Шюппа B_{500} близко к нормальному. Среднее значение относительной погрешности близко к нулю, а стандартное отклонение S_B и средний модуль относительной погрешности $|\eta_B|$ приблизительно линейно зависят от случайной ошибки ϵ . Эту зависимость можно аппроксимировать формулами $S_B \approx 15 \epsilon$; $|\eta_B| \approx 13 \epsilon$, где случайная ошибка ϵ задается в кал/(см²·мин). Аналогичные аппроксимации формулы были получены для среднего модуля и стандартного отклонения относительной погрешности определения показателя Ангрстрема α , причем $S_\alpha \approx 0,22 + 12 \epsilon$ и $|\eta_\alpha| \approx 0,12 + 20 \epsilon$. Таким образом, при использовании методики [8] даже для актинометра

АТ-50 с $\epsilon=0,02$ кал/(см²·мин) в диапазоне относительных ошибок $\pm 30\%$ по B_{500} и $\pm 50\%$ по α лежит около 70% всех рассчитанных характеристик мутности (точнее, в интервал $\pm\sigma$ попадает около 68,3% распределенных по нормальному закону значений [6]). Заметим, что реализованная на сети фоновых станций СССР методика наблюдений предусматривает определение каждого значения прямой солнечной радиации как среднего из двух отсчетов. Таким образом, результирующая погрешность несколько уменьшается. Применение методики [8] для обработки данных, полученных по пиргелиометру Ангстрема, также дает существенный выигрыш по сравнению с использованием стандартной методики [15]. Если принять для пиргелиометра ϵ равным 0,008 кал/(см²·мин), то в 70% случаев погрешность определения B_{500} по [8] заключена в интервале $\pm 12\%$, а погрешность определения α — в диапазоне $\pm 32\%$. Осреднение для каждого светофильтра двух последовательных отсчетов позволяет еще немного улучшить этот результат.

Оценка с помощью (14) совместного влияния случайных ошибок измерений и околосолнечного ореола на значения относительных погрешностей B_{500} и α показала, что распределение η_α практически не меняется, в то время как распределение η_B несколько сдвигается в сторону отрицательных значений. Однако этот сдвиг оказался сравнительно невелик: при $\epsilon=0,005$ кал/(см²·мин) среднее значение погрешности η_B составило $-0,02$. Таким образом, за счет влияния околосолнечного ореола коэффициент мутности Шюппа B_{500} занижается в среднем примерно на 2%.

Выполненная работа позволила также установить, как изменяются рассчитываемые по методике [8] характеристики аэрозольной мутности при изменении функций пропускания светофильтров за счет колебаний температуры окружающего воздуха. При этом использовались данные измерения функций пропускания пяти упомянутых выше светофильтров для температур от -100 до $+100^\circ\text{C}$ (эксперименты проводились совместно с сотрудником Государственного оптического института им. С. И. Вавилова А. А. Жилиным). Измерения показали, что при повышении температуры на 1°C коротковолновая граница пропускания смещается в сторону больших длин волн для стекол БС-8 на 0,084 нм, ОС-11 на 0,110 нм, КС-13 на 0,125 нм, КС-19 на 0,141 нм. Для стекла ЖС-16 величина сдвига зависит от коэффициента пропускания и в диапазоне пропусканий 7,5—80% составляет 0,049 нм/ $^\circ\text{C}$. На горизонтальных участках функций пропускания температурных изменений практически нет.

С учетом этих данных описанный выше алгоритм расчета был модифицирован таким образом, чтобы при решении прямой задачи значения прямой радиации рассчитывались по функциям пропускания, соответствующим заданной температуре окружающего воздуха. При решении же обратной задачи использовались функции пропускания, относящиеся к стандартной температуре $+20^\circ\text{C}$, при которой обычно производится фотометрирование све-

тофильтров. Результаты расчетов, проводившихся для температур от -20 до $+40^{\circ}\text{C}$, показали, что характеристики мутности меняются практически линейно с изменением температуры, причем при изменении температуры на 1°C относительные изменения $|\delta B_{500}|/B_{500}$ и $|\delta\alpha|/\alpha$ зависят от состояния прозрачности атмосферы. Вид этих зависимостей приводится на рис. 3. Из этого рисунка видно, что если температурные зависимости не учитываются, то даже при высокой прозрачности ($B_{500}=0,050$) погрешности в определении B_{500} и α составляют $0,12-0,22$ и $0,05-0,25 \text{ \%}/^{\circ}\text{C}$

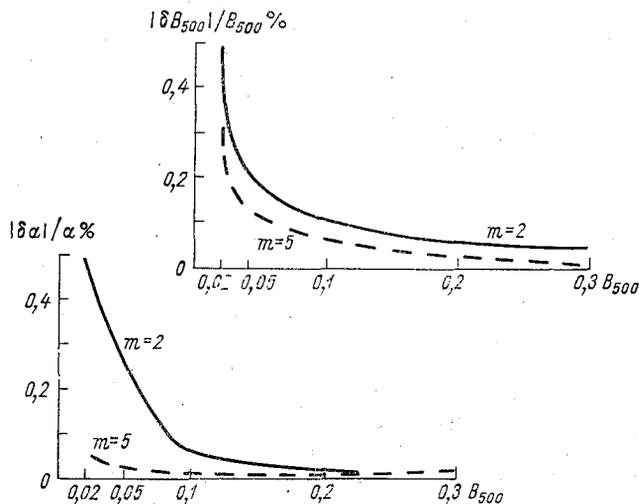


Рис. 3. Зависимость $|\delta B_{500}|/B_{500}$ и $|\delta\alpha|/\alpha$ от температуры при различных оптических массах.

соответственно. Таким образом, при изменении температуры окружающего воздуха на $20-30^{\circ}\text{C}$ вариации параметров мутности малы по сравнению с разбросом этих характеристик за счет случайных ошибок измерений.

Приведенные результаты показывают, что погрешности в определении характеристик аэрозольной мутности при использовании актинометрических наблюдений прибором со стеклянными фильтрами определяются главным образом случайными ошибками измерений. Применение методики обработки [8] вместо [15] позволяет уменьшить роль случайных погрешностей. Тем не менее даже и в этом случае заметный процент рассчитанных параметров мутности существенно отличается от своих истинных значений. Поэтому при использовании наблюдений по актинометру с фильтрами необходимо разработать эффективную

методику отбраковки данных. С этой точки зрения методика, описанная в [8], также имеет преимущества перед стандартной методикой расчета, так как в процессе вычислений предусматривается определение параметров δ' и η' , используемых для объективной отбраковки результатов. Показатель δ' характеризует среднее квадратическое отклонение измеренных прибором со светофильтрами значений прямой солнечной радиации от их значений, рассчитанных с использованием определенных по методике [8] параметров мутности B_{500} и α . Параметр η' представляет собой относительную полуширину 68 %-ного доверительного интервала для полученных оптических толщин аэрозоля на указанных выше спектральных интервалах.

Параметр δ' используется в качестве основной характеристики, по которой производится отбраковка. Его граничное значение $\delta'_{гр}$, превышение которого влечет за собой вывод об ошибочности измерений, за рассматриваемый срок определяется по формуле

$$\delta'_{гр} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{r}}, \quad (15)$$

где r — количество используемых светофильтров. Соотношение (15) получено в предположении, что разброс измеренных значений прямой радиации относительно соответствующих расчетных характеристик определяется только случайными ошибками измерений.

Анализ материалов наблюдений с помощью актинометра АТ-50 с фильтрами за 1976 г. по горной станции Новопятигорск показывает, что условие $\delta' \leq \delta'_{гр}$ не выполнялось примерно в 5% случаев (вся выборка состояла из 260 чисел). Поэтому функция распределения B_{500} в результате отбраковки практически не изменилась (различия в средних значениях и средних квадратических отклонениях B_{500} составили 0,6 и 0,1% соответственно. Для равнинной станции Сыктывкар I в 1976 г. из общего количества 148 случаев по критерию $\delta' > \delta'_{гр}$ было отбраковано 14% случаев. Изменения в среднем значении и стандартном отклонении за счет этой отбраковки не превосходили 1 и 3% соответственно.

Параметр Ангстрема α может определяться со значительной ошибкой даже в тех случаях, когда выполнено условие $\delta' \leq \delta'_{гр}$, поскольку расчет показателя α связан с определением тангенса угла наклона кривой $B_a(\lambda)$ в билогарифмических координатах. Можно показать, что ошибка в определении этого тангенса угла наклона связана с введенным выше показателем η' . Критерий отбраковки по этому параметру был получен на основе анализа эмпирических функций распределения параметра α по данным измерений в 1976 г. на станциях Новопятигорск и Сыктывкар I, а также по данным [5] и сравнений приборов и методов определения мутности атмосферы, проводившихся в июле 1975 г. на ст. Карадаг. Оказалось, что вычисленные показатели α следует

считать ошибочными, если $\eta' > 80\%$. Процент отбракованных при этом данных зависит от условий прозрачности в пункте наблюдений и тем выше, чем больше эта прозрачность. Так, для горной станции Новопятигорск по этому критерию в 1976 г. было отбраковано 47 % значений α . При этом для исходной выборки α среднее равняется 2,02, а среднее квадратическое отклонение $\sigma_\alpha = 0,75$. В результате отбраковки эти величины существенно изменились (1,58 и 0,40 соответственно). Таким образом, процедура отбраковки в этом случае привела к уменьшению среднего значения α на 28%, а среднего квадратического отклонения на 86%. Для расположенной на уровне моря ст. Сыктывкар I по критерию $\eta' > 80\%$ было отбраковано всего 1,5 % случаев, при этом среднее значение α и σ_α составляли до отбраковки 1,38 и 0,50, а после отбраковки 1,42 и 0,37 соответственно (т. е. изменились незначительно).

Приведенные результаты подтверждают целесообразность замены стандартной методики обработки актинометрических наблюдений со стеклянными фильтрами [15] на методику обработки [8], применяемую на фоновых станциях СССР, так как при этом существенно увеличивается надежность определения характеристик аэрозольной мутности и имеется возможность ввести объективные критерии контроля достоверности получаемой информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голиков В. И. Об ореольном эффекте отечественных и зарубежных актинометров и пиргелиометров.— «Труды ГГО», 1969, вып. 237, с. 40—51.
2. Клеванцова В. А. Оценка случайных погрешностей пиргелиометрических измерений.— «Труды ГГО», 1972, вып. 280, с. 99—101.
3. Клеванцова В. А. Случайные погрешности переводных множителей термоэлектрических актинометров.— «Труды ГГО», 1973, вып. 295, с. 143—149.
4. Кондратьев К. Я. Актинометрия. Л., Гидрометеоздат, 1965, 692 с.
5. Материалы международных сравнений приборов и методов контроля загрязнения атмосферы на фоновых станциях ВМО. Терскол, июль 1973, ГГО, ГУГМС при СМ СССР, 1974, с. 8—30.
6. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., «Наука», 1971, 576 с.
7. Радиационные характеристики атмосферы и земной поверхности под ред. К. Я. Кондратьева. Л., Гидрометеоздат, 1969, 564 с.
8. Русина Е. Н. Определение характеристик аэрозольной мутности атмосферы по данным спектральных актинометрических наблюдений.— «Метеорология и гидрология», 1977, № 5, с. 49—55.
9. Шифрин К. С., Авасте О. Я. Потoki коротковолновой радиации в безоблачной атмосфере.— «Исследования по физике атмосферы АН ЭССР», 1960, № 2, с. 23—66.
10. Angström A. On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air.— „Geograf. Annal”. 1929, B. 11, p. 156—166.
11. Johnson F. S. The solar constant.— “J. Met.”, 1954, vol. 11, p. 431—439.
12. Kramer M. Untersuchung der Atmosphärischen Trübung in Basel und ihrer Abhängigkeit von den Wetterlagen.— “Arch. Met. Geoph., Biokl.”, 1970, Ser. B. 18, S. 53—82.

13. Schüepf W. Die Bestimmung der Komponenten der Atmosphärischen Trübung aus Aktinometermessungen.—"Arch. Met. Geoph., Biokl.", 1949, Ser. B, Bd 1, S. 257—346.

14. Thekaekara M. P., Drummond A. J. Standard values for the solar constant and its spectral components.—"Nature Phys. Sci.", 1971, vol. 229, N 1, p. 6—9.

15. WMO Operations Manual for Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents in Air and Precipitation. N 299. Geneva, WMO, 1974, p. 3—12.

*А. С. Зайцев, С. А. Коньков,
А. И. Решетников*

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ФОНОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Программа наблюдений за фоновым загрязнением атмосферы Всемирной метеорологической организации (ВМО) предполагает создание трех типов станций: базовых, региональных и региональных с расширенной программой [5]. В СССР в течение нескольких лет наблюдения по минимальной программе проводятся на одной базовой и нескольких региональных станциях. Произведенный анализ измерений химического состава осадков и мутности атмосферы показал, что по этим параметрам выбранная в качестве базовой ст. Новопятигорск (предгорный район Северного Кавказа вблизи горы Эльбрус) является достаточно «чистой» и может характеризовать условия фонового загрязнения атмосферы [3]. Однако указанные виды измерений являются лишь небольшой частью полной программы наблюдений на базовых станциях, поэтому вопрос о репрезентативности станции по другим параметрам остается открытым. В связи с этим, а также учитывая, что ст. Новопятигорск является удобным местом для испытания новых методов, в августе—сентябре 1977 г. была организована комплексная экспедиция в район ст. Новопятигорск.

Место проведения комплексных измерений было достаточно удалено от источников примесей антропогенного происхождения и выбрано на высоте 2070 м над ур. м., чтобы по возможности исключить влияние нижнего аэрозольного слоя, а также локальных циркуляций атмосферы на результаты измерений.

В период работы экспедиции общей продолжительностью 25 дней число дней с осадками составило 11, а с туманами 14. В некоторые из дней в течение суток наблюдались и осадки, и туманы. Число ясных дней составило четыре. Преимущественные направления ветров восточные и юго-восточные.

Комплекс произведенных измерений состоял из стандартной программы наблюдений на ст. Новопятигорск (метеорологиче-

ские измерения, спектральные измерения по актинометру АТ-50 с набором стеклянных фильтров), а также включал отбор месячных проб осадков для химического анализа и дополнительные измерения широкого комплекса характеристик с помощью специальной аппаратуры. Наиболее важной для указанных выше целей являлась вторая часть программы.

Измерения интегрального содержания газов (CO_2 , CO и CH_4) в вертикальном столбе атмосферы производились с помощью спектральной аппаратуры при использовании Солнца в качестве источника света. Инфракрасный спектрометр ИКСС-2 [2] среднего разрешения обеспечивал быстрое сканирование спектров поглощения атмосферы в области 2,07 мкм для CO_2 , 3,36 мкм для CH_4 и 4,63 мкм для CO .

Методика исследований была основана на измерении функций пропускания в узких спектральных интервалах в областях спектра, характеризующихся наличием достаточно интенсивных колебательно-вращательных полос поглощения вышеуказанных газовых примесей при относительно слабом вкладе линий поглощения других газов. Она также включала численную калибровку спектрометра на основе данных о параметрах тонкой структуры спектра и определенной модели атмосферы.

Химический состав атмосферных аэрозолей в районе станции определялся путем отбора аэрозолей с помощью блока отбора проб БОП-1 на лавсановые фильтры с диаметром пор 0,43 мкм и площадью 30 см². Химический анализ отобранных в полевых условиях аэрозолей производится рентгеноспектральным методом с прогонным возбуждением характеристических рентгеновских излучений. Измерения ядер конденсации производились с помощью счетчика Шольца.

В связи с тем что параметры атмосферного электричества связаны с загрязнением атмосферы (особенно ее нижнего слоя) и прежде всего с содержанием аэрозолей [4], измерительный комплекс включал датчик «Электропроводимость» (ГГО) и аспирационные счетчики аэроионов (Тартуский государственный университет) для измерения полярных электропроводностей воздуха (λ^+ и λ^-), аппаратуру для измерения количества легких (n_+ и n_-) и тяжелых (N_+ и N_-) ионов. Напряженность электрического поля измерялась флюксометром «Поле-1».

Характеристики спектральной прозрачности атмосферы в видимой и ближней ИК областях и интегральное содержание озона измерялись с помощью актинометра с узкополосными интерференционными фильтрами и озонметра М-83М.

Одним из наиболее важных прямых показателей загрязнения атмосферы является содержание в воздухе газообразных примесей. Методикой измерения SO_2 , NO_2 и NH_3 предусматривался отбор проб воздуха в специальные поглотительные приборы, дальнейшая консервация отобранных проб и химический анализ производились в лаборатории. Для отбора проб применялась система сорбционных трубок. В качестве побудителя расхода воз-

духа при отборе проб на SO_2 использовалась система ПРГ-СРГ газоанализатора ГКП-1, которая обеспечивала прокачку окружающего воздуха через сорбционные трубки со скоростью 1 л/мин; для окислов азота и аммиака применялся микрокомпрессор МК-1, обеспечивающий скорость прокачки 0,5 л/мин для NO_2 и 0,1—0,2 л/мин для NH_3 .

С целью более детального изучения зависимости химического состава осадков от направления воздушного потока и характера облачности производился отбор проб отдельных дождей по методике ГГО [1]. В целом режим измерений всех параметров определялся задачей изучения характеристик фоновое загрязнения атмосферы при различных погодных условиях и зависел от требований методик наблюдений. Так, измерения интегральных содержаний CO_2 , CO , CH_4 , O_3 и спектральной прозрачности атмосферы производились в безоблачные дни в период от восхода до захода солнца. Отбор проб воздуха и аэрозолей осуществлялся круглосуточно (за исключением периодов выпадения осадков), регистрация электрических параметров атмосферы производилась непрерывно.

Комплексный анализ полученных в результате эксперимента данных может быть произведен полностью лишь после обработки спектров, полученных на установке ИКСС-2, элементарного анализа фильтров с отобранными пробами аэрозолей и обработки на ЭВМ данных спектральных измерений. Однако полученные результаты позволяют дать предварительную характеристику условий загрязнения атмосферы в этот период. Так, характерные значения концентрации SO_2 в этот период были равны 0,1 мкг/м³, NO_2 — от десятых долей мкг/м³ до 1 мкг/м³, NH_3 — от 0,3 до 0,5 мкг/м³.

Согласно результатам измерения спектральной прозрачности значения оптической толщины аэрозоля лежат в пределах от 0,056—0,180 в ультрафиолетовой и 0,012—0,014 в видимой областях спектра. Спектральная прозрачность атмосферы изменялась от 0,77 до 0,99 в видимой и от 0,43 до 0,63 в ультрафиолетовой областях спектра.

Интегральное содержание озона оказалось в пределах 0,3—0,4 см⁻¹.

В период туманов и дождей были получены относительно малые значения электропроводности атмосферы, ее средние значения составили $(4...10) \cdot 10^{-15}$ См/м, что объясняется, очевидно, вымыванием легких ионов, концентрации которых составляли $n_+ = 60-200$ эл.зар/см³ и $n_- = 50-200$ эл.зар/см³ при $K_0 = 20$ см³/В·с, в то время как концентрации тяжелых ионов составили $N_+ \sim 1500$ эл.зар/см³ и $N_- \sim 1500$ эл.зар/см³ при $K_0 = 1,26 \cdot 10^{-3}$ см³/В·с. В период сухой солнечной погоды средние значения и электропроводностей были значительно выше и составляли $36 \cdot 10^{-15}$ См/м. Одновременно вырастали и концентрации легких ионов: $n_+ \sim 330$ эл.зар/см³ и $n_- \sim 340$ эл.зар/см³, в то время

как концентрации тяжелых ионов оказались близкими к полученным при наличии осадков.

Проведенный эксперимент показал, что измерения комплекса прямых и косвенных показателей загрязнения атмосферы могут быть весьма эффективны для оценки условий фонового загрязнения атмосферы на базовых и региональных станциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Временные методические указания по наблюдениям за загрязнением атмосферы на фоновых станциях. ВМО, ч. 1, Л., изд. ГГО, 1976 г., 18 с.
2. Решетников А. И., Рабинович Ю. И. Самолетная установка для исследования спектральной прозрачности атмосферы.— «Труды ГГО», 1970, вып. 325, с. 171—175.
3. Русина Е. Н. К определению мутности атмосферы по данным наблюдений на фоновых станциях.— «Труды ГГО», 1975, вып. 352, с. 239—245.
4. Семенов К. А. Связь элементов атмосферного электричества с загрязнением воздуха.— В кн.: Атмосферное электричество. Труды I Всесоюзного симпозиума по атмосферному электричеству, под ред. И. М. Имянитова и В. П. Колоколова. Л., Гидрометеиздат, 1976, с. 75—79.
5. WMO Operations Manual for Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents in Air and Precipitation. N 299, Geneva, WMO, 1974.

Р. Ф. Лавриненко, Н. А. Першина

О ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

Пламенная фотометрия является удобным методом для определения натрия, калия и кальция в атмосферных осадках. Чувствительность определения этих элементов методом пламенной фотометрии выше, чем методом атомно-абсорбционной спектроскопии [2, 4], и с этой точки зрения метод пламенной фотометрии предпочтительнее. С другой стороны, метод атомной абсорбции отличается высокой точностью из-за отсутствия или ограниченной интерференции. Интерференция излучения обусловлена составом пробы, когда один элемент может заставить другой элемент видоизменять интенсивность его нормальной эмиссии как в положительном, так и в отрицательном направлении. Такая помеха свойственна методу пламенной фотометрии и может исказить результаты определений данным методом.

Пробы атмосферных осадков представляют собой сложные растворы, в связи с этим возникает необходимость выявления мешающих влияний при анализе щелочных и щелочноземельных элементов методом пламенной фотометрии. В соответствии с этим проведено исследование с целью оценки взаимных влияний натрия, калия и кальция на точность их определения, а также детально изучено влияние ионов магния и сульфата на точность определения кальция и внесена поправка для устранения этого влияния.

Исследования проводили на стандартных растворах и пробах осадков, используя разные фотоэлектрические пламенные фотометры Ланге [3] и ПФМ. Исходный стандартный раствор содержал 200 мг/л каждого из ионов натрия, калия и кальция, концентрация второго стандартного раствора составляла 10 мг/л Na, K, Ca. Рабочие стандартные растворы 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/л готовились из второго стандартного раствора непосредственно перед измерением. Растворы концентраций 3,0; 5,0 и 8,0 мг/л можно хранить более длительный срок.

Для повышения точности и чувствительности измерения натрия, калия и кальция в пробах с малой минерализацией градуировоч-

ная кривая строилась для узкого диапазона концентраций (0,2—2,0 мг/л) при более высокой чувствительности измерительного инструмента. Для проб с большей минерализацией градуировочная кривая определялась по стандартным растворам с концентрацией в диапазоне 2,0—8,0 мг/л, при этом чувствительность измерения соответственно понижалась.

Измерение интенсивности излучения определяемого элемента в исследуемом и стандартном растворах следует производить при строго неизменном режиме фотометра. Сосуды, из которых про-

Таблица 1

Влияние натрия на интенсивность излучения кальция (при концентрации 2,0 мг Ca^{2+} /л)

Соотношение кон- центраций Ca : Na в растворе	Концентрация Ca^{2+} мг/л	
	фотометр Ланге	фотометр ПФМ
0 : 1	0,00	1,45
1 : 0	2,10	0,60
1 : 1	2,10	2,30
1 : 2	2,20	3,35
1 : 5	2,30	6,70
1 : 10	2,50	Больше 10,00

исходит засасывание анализируемой пробы и стандартного раствора, должны быть однотипными по форме, объему и качеству материала, так как поверхностное натяжение жидкости и высота столба ее (гидростатическое давление) влияют на процесс засасывания.

Прежде всего было выяснено, что калий и кальций в пределах возможных их концентраций в атмосферных осадках не оказывают существенного влияния на интенсивность излучения натрия. Интенсивность спектральных линий калия не изменяется в присутствии ионов натрия и кальция, если концентрация каждого из них не превышает 10 мг/л. Отсюда следует, что определение натрия и калия в атмосферных осадках методом пламенной фотометрии вполне надежно. Сравнение результатов определений натрия и калия в пробах осадков на приборах ПФМ и Ланге показало, что измеренные значения концентраций натрия на приборе ПФМ выше в среднем на 0,1 мг/л, а калия, напротив, ниже примерно на 0,1 мг/л.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния ионов натрия на интенсивность эмиссии кальция при использовании фотометров Ланге и ПФМ.

Как видно из таблицы присутствие в растворе натрия практически не влияет на точность определения концентрации кальция на фотометре Ланге. Завышение концентрации кальция становится заметным лишь при соотношениях $Ca:Na$, равных 1:5 и 1:10. Такие соотношения могут наблюдаться в пробах атмосферных осадков, собранных на побережьях морей и океанов или над их поверхностями; в пробах, собранных на континенте, концентрация натрия, как правило, не превышает концентрацию кальция.

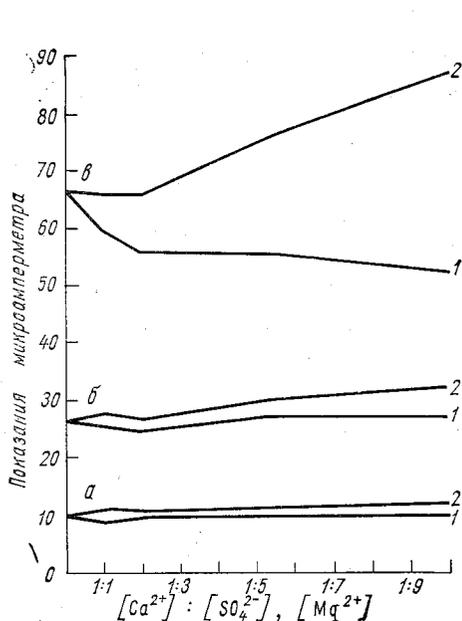


Рис. 1. Влияние ионов сульфата (1) и магния (2) на интенсивность эмиссии кальция (фотометр Ланге).

а) 0,5 мг Ca^{2+} /л; б) 2,0 мг Ca^{2+} /л; в) 5,0 мг Ca^{2+} /л.

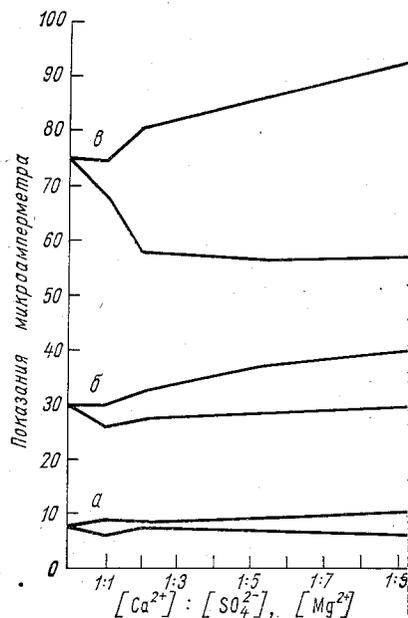


Рис. 2. Влияние ионов сульфата и магния (2) на интенсивность эмиссии кальция (фотометр ПФМ).

а) 0,5 мг Ca^{2+} /л; б) 2,0 мг Ca^{2+} /л; в) 5,0 мг Ca^{2+} /л.

Изучение влияния натрия на эмиссию кальция на приборе ПФМ показало, что присутствие натрия в растворе сильно завышает определяемые концентрации кальция. С другой стороны, при соотношении $Ca:Na=1:0$ найденная концентрация кальция в чистом растворе сильно занижена. Как видно из табл. 1, результаты определения кальция на данном приборе ПФМ будут весьма сомнительными, поэтому определение кальция практически не представляется возможным. По-видимому, в этом случае кальциевый светофильтр обладает низкой избирательной способностью.

Результаты оценки влияния ионов сульфата и магния на интенсивность спектральных линий кальция представлены на рис. 1

и 2. При концентрации $0,5 \text{ мгCa}^{2+}/\text{л}$ результаты определений на приборах Ланге и ПФМ фактически не зависят от присутствия ионов сульфата и магния (кривые 1 и 2 на рис. 1а, 2а). При более высоких концентрациях кальция наличие ионов сульфата и магния существенно изменяет интенсивность исследуемых спектральных линий. Эти изменения более сильно проявляются при определении концентрации кальция на фотометре ПФМ.

Так, для концентрации $5 \text{ мг Ca}^{2+}/\text{л}$ при содержании Mg^{2+} в меньших или сопоставимо равных концентрациях интенсивность излучения кальция не изменяется, но при превышении содержания магния в растворе она резко возрастает (кривые 2в на рис. 1 и 2). Концентрация ионов магния в пробах осадков, как правило, приблизительно равна или незначительно превышает концентрацию кальция, поэтому присутствие в пробах магния практически не должно оказывать заметного влияния на определение кальция. В случаях, когда магний значительно превышает содержание кальция в растворе, например в осадках, собранных над океаном, точность определения кальция будет весьма сомнительной, и здесь необходимо вносить поправку разведением раствора.

Кривые 1в на рис. 1 и 2 показывают изменение интенсивности излучения кальция при содержании в растворе ионов магния и сульфата, причем соотношение $\text{Ca}:\text{Mg}$ изменяется от 1:0,2 до 1:2, а $\text{Ca}:\text{SO}_4$ от 1:1 до 1:10. Присутствие магния в вышеуказанных соотношениях, как показывают кривые 2 на этих рисунках, не должно влиять на интенсивность излучения кальция, и, следовательно, резкое уменьшение интенсивности излучения кальция вызвано главным образом наличием больших количеств сульфат-иона. Однако при значительном превышении концентрации сульфат-иона в растворе изменение интенсивности эмиссии кальция становится незначительным. Эту особенность широко используют в пламенной фотометрии: исследуемые пробы и стандартные растворы «забуферивают», т. е. прибавляют к ним значительные количества соединений посторонних элементов [1]. В пробах атмосферных осадков концентрация сульфат-ионов обычно значительно превышает концентрацию кальция. Поэтому для повышения точности определения кальция в данном случае достаточно вводить избыток сульфат-иона только в стандартный раствор.

Учитывая исследуемые особенности влияния ионов Mg и сульфата на точность определения кальция, необходимо «забуферить» исходный стандартный раствор по отношению к ионам сульфата и магния. Для этого удобно использовать соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, так как при равных концентрациях в растворе магния и кальция 100 мг/л сульфат-ион превышает концентрацию кальция в 5 раз. Это позволяет получать более надежные данные при определении концентрации кальция в атмосферных осадках методом пламенной фотометрии. Сравнение результатов анализа контрольных проб, присланных ВМО в 1976 г., показало, что данные определения натрия, калия и кальция этим методом в основном хорошо

согласуются с заданными концентрациями растворов Национальным бюро стандартов США.

Таким образом, выполненное исследование влияния одних ионов на интенсивность излучения других показывает, что такое влияние особенно сильно проявляется при определении кальция. Влияние ионов натрия на точность определения кальция на фотометре Ланге незначительно, тогда как на приборе ПФМ совершенно искажает результаты анализа. При небольших концентрациях кальция, примерно до 2 мг/л, наличие магния и сульфата в растворе практически не влияет на точность определения кальция. Однако с повышением концентрации кальция их мешающее влияние становится существенным, и это необходимо учитывать, приготовляя стандартный раствор.

При измерении достаточно высоких концентраций ионов металлов, когда более заметно проявляется интерференция, по-видимому, целесообразнее использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Этот метод рекомендуется ВМО [4] для исследования атмосферных осадков фоновых станций.

Результаты данной работы указывают на необходимость выявления взаимного влияния элементов при использовании метода пламенной фотометрии для каждого конкретного фотометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973. 269 с.
2. Дин Ф. Мартин. Химия моря. Л., Гидрометеиздат, 1973. 135 с.
3. Дроздова В. М. и др. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л., Гидрометеиздат, 1964. 209 с.
4. WMO Operations Manual for Sampling and Analysis Techniques for Chemical constituents in Air and Precipitation. N 299. Geneva, WMO, 1974.

Н. Ш. Вольберг, З. Г. Тульчинская

ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАРОЗАНИЛИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОНОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРНИСТОГО ГАЗА

Наиболее чувствительным и точным методом определения двуокиси серы в атмосфере населенных пунктов в настоящее время является парарозанилин-формальдегидный метод [4, 6, 7]. Однако, по имеющимся в литературе данным, при концентрациях сернистого газа в воздухе ниже 25 мкг/м^3 эффективность улавливания газа раствором тетрахлормеркурата натрия падает, и поэтому обычные поглотительные приборы не могут обеспечить необходимую полноту его улавливания [5].

Ранее нами были описаны эффективные поглотительные приборы для отбора проб на SO_2 , основанные на использовании тонкопленочного твердого сорбента — стеклянных гранул, покрытых $0,04 \text{ M}$ раствором тетрахлормеркурата натрия, содержащим $1,6\%$ ацетата натрия и 15% глицерина [2, 3]. Их высокая поглотительная способность достигается благодаря большой поверхности соприкосновения воздуха с пленкой раствора, сильной турбулизации газа при движении через слой гранул и сравнительно высоким рН раствора. Проверка эффективности этих приборов (сорбционных трубок) производилась при концентрациях двуокиси серы выше 100 мкг/м^3 . Поэтому возможность их использования для определения фоновых концентраций SO_2 , составляющих единицы мкг/м^3 , должна быть проверена специально, поскольку в данном случае от поглотительного прибора требуется не только эффективное улавливание малых концентраций, но и сохранение этой эффективности при протягивании очень больших объемов воздуха.

Целью настоящего исследования и явилось выяснение возможности использования сорбционных трубок для отбора проб воздуха при определении фоновых концентраций SO_2 .

Вначале проверка производилась в лабораторных условиях на заданных количествах двуокиси серы, получаемых от стабильных источников микропотока газа (СИМПов), основанных на использовании проницаемых трубок из фторопласта [1]. Для получения

особенно малых потоков SO_2 СИМПы термостатировались в ледяной бане — термосе, заполненном льдом. В опытах использовались два СИМПа, производительностью порядка 0,0006 и 0,006 мкг/мин, что при скорости разбавляющего воздуха 2 л/мин позволяло получать концентрации порядка 0,3 и 3 мкг/м³. Эффективность поглощения оценивалась по проскоку во второй поглотительный прибор. Опыты проводились при комнатной температуре (+18°C).

Основной сложностью при работе с такими малыми концентрациями в условиях промышленного города являлось предотвращение загрязнения разбавляющего воздуха различными мешающими примесями, особенно аммиаком. Наиболее удачным оказалось

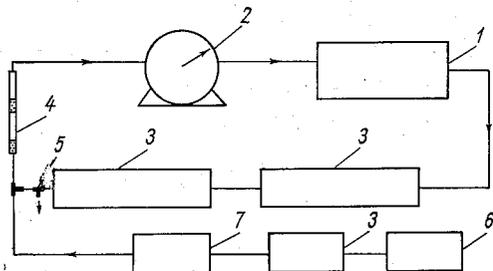


Рис. 1. Схема установки для проверки эффективности улавливания малых концентраций SO_2 .

1 — компрессор, обеспечивающий расход воздуха через трубки; 2 — газовый счетчик; 3 — фильтры; 4 — сорбционные трубки; 5 — тройник; 6 — компрессор, обеспечивающий постоянный расход воздуха через дозатор; 7 — дозатор.

использование для этой цели принципа циркуляции, осуществленного по схеме, представленной на рис. 1. В собранной установке в качестве газа-носителя используется одна и та же проба воздуха, циркулирующая в системе: сорбционные трубки, газовый счетчик, компрессор, фильтры для очистки газа. Достоинством этой схемы является высокая надежность очистки даже при использовании фильтров небольшой емкости.

Полнота улавливания малых концентраций двуокиси серы оценивалась по проскоку во вторую сорбционную трубку. Опыты проводились так, чтобы накопленное в первой трубке количество SO_2 было достаточным для обнаружения проскока менее 5%, если учесть, что минимум концентрации определяется данным методом менее 0,1 мкг. В ряде опытов можно было уловить проскок менее 1%. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что даже при пропускании такого большого объема воздуха, как 11—18 м³, в 5—10 раз превышающего количество, необходимое для надежного анализа фоновых концентраций, проскок практически отсутствует.

Полученные результаты позволили перейти к проверке поглотительных приборов в натуральных условиях. В этом случае пробы воздуха также отбирались через две последовательно соединенные сорбционные трубки со скоростью 2 л/мин. Отборы производились при температурах воздуха от -10 до +15°C. В случае необходимости трубки защищались от прямого солнечного света чехлом из алюминиевой фольги. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Проверка эффективности поглощения фоновых концентраций SO₂ сорбционными трубками

Объем пробы воздуха, м ³	Найдено SO ₂ , мкг		Проскок, %
	I трубка	II трубка	
В лабораторных условиях			
6,9	1,8	0	0
11,8	3,6	0	0
15,0	4,7	0	0
18,0	5,4	0,1	1,8
2,2	6,5	0	0
2,2	6,7	0	0
2,5	7,9	0	0
3,1	9,0	0	0
3,4	10,5	0	0
3,6	10,9	0	0
4,3	12,7	0,1	0,8
В натуральных условиях			
2,1	22,6	0	0
2,3	40,8	0	0
2,4	35,3	0	0
3,4	28,5	0	0
3,5	27,2	0	0
4,4	39,5	0	0
4,5	25,5	0	0
5,1	127,0	1,1	0,9

Как видно из данных этой таблицы, и в натуральных условиях эффективность поглощения является весьма высокой. Несмотря на накопление в первой трубке сравнительно большого количества SO₂, что позволяло оценивать проскок величиной в 0,1—0,3%, в большинстве проб он не был обнаружен.

Полученные данные позволяют считать метод отбора проб на сорбционные трубки пригодным для определения фонового содержания двуокиси серы.

Одним из недостатков метода отбора проб SO₂ в раствор тетрахлормеркурата натрия является постепенное окисление двуокиси серы при хранении [9]. Скорость окисления в обычных условиях составляет примерно 1,5% в сутки. Поскольку отборы проб для фоновых измерений во многих случаях производятся вдали от лабораторий, хорошая сохраняемость проб особенно важна. По-

этому данному вопросу было уделено большое внимание. Вначале нами был испытан способ, предложенный в последние годы рядом французских ученых [8], в котором в качестве поглотительного раствора служит 1М раствор ацетата цинка с добавкой глицерина. Авторы этого способа указывают на хорошую сохраняемость отобранных проб. Однако проведенная нами проверка не дала положительных результатов. Было найдено, что скорость окисления SO_2 при улавливании раствором ацетата цинка и глицерина составляет 9,2% в сутки, что намного хуже, чем при поглощении солями ртути. Поэтому дальнейшие исследования проводились с солями ртути. Была предпринята попытка улучшить сохраняемость проб путем уменьшения концентрации ионов Hg^{++} , которые

Таблица 2

**Влияние концентраций ацетата натрия
на устойчивость проб, отобранных
в тетрахлормеркурат натрия
(срок хранения 10 дней)**

Концентрация ацетата натрия, %	Задано SO_2 , мкг	Скорость окисления SO_2 , % в сутки
0,8	1,1	2,6
	4,1	2,2
1,6	1,1	1,8
	4,1	1,3
3,2	1,1	1,9
	4,1	0,8

могут выступать в качестве окислителей. С этой целью были испытаны более прочные комплексы ртути с бромом и с хлором и бромом. Однако в обоих случаях не удалось получить заметного улучшения устойчивости.

Поскольку изменение рН поглотительного раствора могло влиять на сохраняемость проб, этот вопрос выяснялся нами в специальных опытах. Кислотность раствора изменяли добавлением различных количеств ацетата натрия. Результаты проверки, средние из семи определений, представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что увеличение содержания ацетата натрия несколько повышает устойчивость проб. Однако при концентрации выше 3% появляется опасность выпадения в осадок соединений ртути. Учитывая возможность концентрирования раствора за счет испарения воды при отборе проб, в дальнейшем мы использовали ацетат натрия концентрацией 1,6%.

Предположив, что присутствие кислорода воздуха уменьшает сохраняемость отобранных проб, мы провели оценку сохраняемости их в среде CO_2 . С этой целью сорбционные трубки с ото-

бранными пробами помещали в стеклянные пробирки и вытесняли из них воздух углекислым газом, который получали в колбе Вюрца в результате взаимодействия мрамора с разбавленной (1:1) соляной кислотой. Затем пробирки плотно закрывали и, защитив от попадания света, проверяли сохраняемость при комнатной температуре (+18°C). Полученные данные, средние из восьми серий опытов, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что при хранении проб в среде CO₂ потери составляют всего 8% за 30 дней,



Рис. 2. Устойчивость проб при комнатной температуре.

1 — хранение в воздухе, 2 — хранение в атмосфере CO₂.

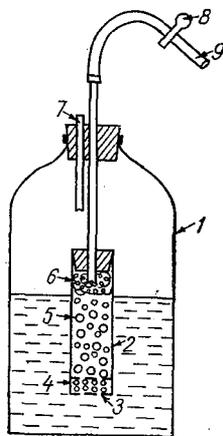


Рис. 3. Прибор для получения CO₂.

1 — литиевая бутылка емкостью 1 л; 2 — трубка; 3 — дно из винилпластиковой или другой кислотостойкой сетки; 4 — слой гранул кислотостойкой пластмассы; 5 — куски мрамора; 6 — слой ваты; 7 — предохранительное отверстие; 8 — зажим Мора; 9 — резиновая трубка.

или 0,27% в сутки, т. е. в этих условиях устойчивость отобранных в сорбционные трубки проб заметно повышается. Возможность хранения отобранных проб почти без изменения в течение недели позволяет решать большую часть задач, возникающих при измерениях фоновых концентраций.

Прибор простой конструкции, удобный для получения CO₂ в полевых условиях, изображен на рис. 3.

Проверка метода в полевых условиях производилась на фоновых станциях под Ленинградом и на Кавказе. Скорость отбора составила 1 л/мин. Пробы отбирались в течение суток. С помощью указанного метода были найдены следующие уровни концент-

раций двуокиси серы: 1 мкг/м³ под Ленинградом, 0,1 мкг/м³ на Кавказе. В результате исследования просок во вторую трубку не был обнаружен.

Таким образом, на основании полученных данных, парарозанилин-формальдегидный метод с отбором проб в сорбционные трубки может быть рекомендован для определения фоновых концентраций сернистого газа. При отсутствии холодильника отобранные пробы можно предохранять от окисления, герметизируя их в пробирках, заполненных СО₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольберг Н. Ш., Скарарь В. Н. Дозирующие устройства для двуокиси серы.— «Труды ГГО», 1975, вып. 352, с. 159—162.
2. Вольберг Н. Ш., Тульчинская З. Г. Определение двуокиси серы в атмосфере парарозанилин-формальдегидным методом с отбором проб сорбционными трубками.— «Труды ГГО», 1975, вып. 352, с. 163—168.
3. Вольберг Н. Ш., Тульчинская З. Г. Определение сернистого газа в полевых условиях с использованием сорбционных трубок.— «Труды ГГО», 1977, вып. 387, с. 134—137.
4. Унифицированные методы определения атмосферных загрязнений.— В кн.: Сборник СЭВ, Ч. 1. М., изд. СЭВ, 1970, с. 7—10.
5. Federal register. Washington, D. C., 1971, P. 2, 36, 84.
6. Gaekke G. C., West P. W. Method for the determination of sulfur dioxide.— "Anal. Chem." 1956, 28, p. 1816—1819.
7. Methods of air sampling and analysis. Washington, D. C., 1972, p. 447—455.
8. Bourbon P., Malbos R., Bel M. J. Contribution á la détermination du dioxyde de soufre sur absorbant sec: application aux atmosphères polluées. Etude de la stabilité.— „La Tribune du CEBEDEAU”, 1972, 341, 25, 182.
9. Scaringelli, F. P. e. a. Enhanced Stability of sulfur dioxide in solution.— "Anal. Chem.", 1970, 42, 1818.

*А. М. Броунштейн, Е. В. Фабер
А. Д. Фролов, А. А. Шашков*

ОБ ОПЫТЕ РЕАЛИЗАЦИИ ИНТЕГРАЛЬНОГО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ CO_2 В АТМОСФЕРЕ

1. С 1974 г. в Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова испытывается разработанный здесь оптический метод определения интегрального содержания углекислого газа в вертикальном столбе атмосферы по спектрам солнечной радиации. Подробно метод изложен в работах [2, 5], а кратко изложенную там процедуру определения количества CO_2 этим методом можно описать следующим образом:

а) спектрофотометром со средним разрешением (около $1-5 \text{ см}^{-1}$) регистрируется участок солнечного спектра шириной около 150 см^{-1} , включающий полосу поглощения CO_2 с центром у $2,06 \text{ мкм}$. По этой спектрограмме определяется значение некоторой величины Q , представляющей собой отношение среднего пропускания в спектральном интервале, расположенном в полосе поглощения углекислого газа, к среднему пропусканию в двух соседних интервалах на крыльях этой полосы, где CO_2 поглощает мало;

б) на основе известной спектроскопической информации о параметрах линий поглощения CO_2 и водяного пара (в регистрируемом спектральном интервале кроме линий углекислого газа присутствуют только слабые линии H_2O) и о зависимости этих параметров от температуры и давления воздуха производится прямой численный расчет зависимости величины Q от количества CO_2 на неоднородном пути луча. Эта рассчитанная градуировочная кривая позволяет по экспериментально измеренным значениям Q определить количество углекислого газа на пути луча. Если предположить, что углекислый газ в атмосфере перемешан равномерно (т. е. его объемная концентрация не меняется с высотой), то через известную атмосферную массу в момент измерения можно перейти от количества CO_2 на пути луча к эффективной объемной концентрации этого газа, соответствующей такому равномерному распределению.

В процессе испытания и отработки метода в расчетную процедуру, изложенную в [2, 5], были внесены некоторые усовершенствования. В частности, в настоящее время в качестве исходной спектроскопической информации для прямых расчетов используются параметры линий из таблиц параметров линий поглощения атмосферных газов Р. А. Мак-Клатчи и др. [7]. При создании этих таблиц авторы работы [7] использовали тщательно отобранные, наиболее представительные экспериментальные и теоретические данные, имеющиеся в настоящее время.

Способ учета вертикальных профилей метеопараметров в прямом расчете Q был также несколько модифицирован в соответствии с выводами работы [2]. Проведенные в этой работе численные эксперименты показали, что зависимость результатов прямого

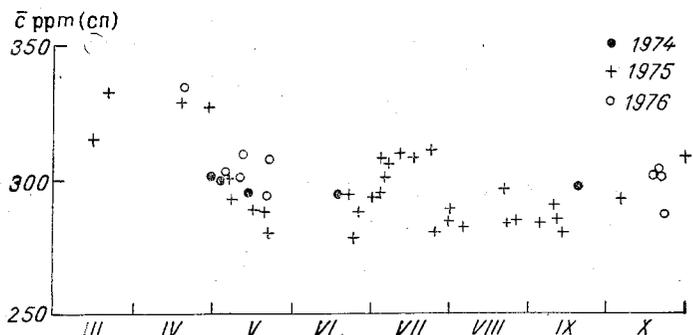


Рис. 1. Результаты измерений средних по высоте концентраций CO_2 .

На шкале ординат отложены средние по высоте объемные концентрации CO_2 . Единицы ppm (сп) несколько отличаются по величине от обычных единиц ppm, коэффициент перехода определяется использованной для градуировки спектроскопической информацией (см. текст).

расчета Q от вертикальных профилей температуры невелика. Это открывает возможность замены реальных профилей, получаемых из данных радиозондирования, на несколько характерных (например, сезонных) модельных профилей без внесения заметных дополнительных погрешностей. Для условий, наблюдавшихся в период измерений в Воейково, оказалось удобным использовать для всех дней измерений модельное распределение температуры с высотой вида [8]

$$T_z = T_0 \left(1 + \frac{z}{37} \right),$$

где z — высота рассматриваемого уровня в атмосфере (км), T_0 — приземная температура (К), T_z — температура на уровне z , число 37 соответствует наилучшей аппроксимации среднего профиля температуры за период измерений в Воейково. Распределение давления с высотой считалось экспоненциальным.

Использование модельных стратификаций атмосферы вместо реальных позволило существенно сократить требуемое для обработки экспериментальных данных машинное время путем создания «матрицы CO_2 ». Матрица CO_2 — это градуировочная таблица с четырьмя входами (Q, t, p, W) для указанной выше модели атмосферы. Приземные значения метеопараметров изменялись в следующих пределах: температура t — от -30 до $+30^\circ\text{C}$ с шагом 5°C ; давление p — от 980 до 1030 мбар с шагом 5 мбар; содержание водяного пара в вертикальном столбе атмосферы W — от 0,2 до $4,0 \text{ г/см}^2$ с шагом $\approx 0,4 \text{ г/см}^2$. Матрица CO_2 рассчитывается на ЭВМ и записывается на магнитную ленту. Использование матрицы сводит обработку экспериментальных результатов к многомерной интерполяции между соответствующими значениями входных параметров. Так как шаг изменения метеопараметров в матрице невелик, процедура интерполяции практически не вносит дополнительных погрешностей в конечный результат.

2. К настоящему времени обработано около 500 спектров CO_2 , полученных на установке ИКАУ-1 [3] в Воейково под Ленинградом. Спектры были записаны в течение 49 дней измерений в период 1974—1976 гг. Эти измерения проводились в целях практической отработки метода, однако, как нам представляется, их результаты имеют и самостоятельный интерес, как первые данные о вариациях средних по высоте концентраций CO_2 , полученные интегральным спектроскопическим методом.

Средние дневные значения концентраций представлены на рис. 1, условия наблюдений приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что данные рис. 1 получены в условной «спектроскопической шкале», несколько отличающейся от истинной, но неизменной во времени¹. Так как «эталоном», обеспечивающим стабильность этой условной шкалы, является исходный набор спектроскопической информации о параметрах спектральных линий (при зафиксированном алгоритме расчета), то, очевидно, такая относительная шкала в единицах ppm (sp) (рис. 1) может измениться лишь при замене используемой исходной информации на другую. Переход же от относительной шкалы в единицах ppm (sp) к абсолютной в единицах ppm может быть осуществлен путем проведения интеркалибрации интегрального спектроскопического метода и, например, недисперсного оптико-акустического, который привязан к абсолютной шкале, основанной на мировых газовых стандартах. Проведение такой интеркалибрации является важным для обеспечения сопоставимости данных по CO_2 , получаемых разными методами.

3. Рассмотрим вопрос о сопоставимости представленных результатов измерений, полученных в разное время в течение трех лет.

¹ В [2] показано, что погрешности в исходной спектроскопической информации, заложенной в расчет, приводят к сдвигу шкалы абсолютных значений относительно действительной шкалы, практически не искажая относительных изменений концентраций.

Условия измерений

Дата	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>W</i>	Дата	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>W</i>
1974 г. 29 IV	4	0,988	288	0,7	1975 г. 15 VII	10	0,988	292	0,9
3 V	5	0,988	280	0,7	22	12	0,990	291	1,4
13	7	1,014	282	0,5	23	6	0,989	298	2,4
47 VI	10	0,995	294	1,7	30	21	0,999	296	2,2
18 IX	11	0,996	289	1,8	31	12	0,997	296	2,9
1975 г. 14 III	6	1,007	277	1,1	4 VIII	10	0,997	298	2,4
20	5	1,001	275	0,4	20	5	0,999	292	1,4
18 IV	15	1,008	281	0,5	21	8	0,996	291	1,6
29	19	1,000	282	0,8	24	6	0,989	297	1,8
5 V	13	1,010	281	0,5	3 IX	10	0,997	289	1,2
6	18	1,011	285	0,9	9	6	0,996	279	1,7
7	12	1,009	292	1,2	10	15	0,997	291	1,6
45	8	0,999	293	2,1	12	9	0,999	286	1,9
19	10	1,002	292	1,1	5 X	12	1,003	280	0,5
20	10	1,000	288	1,6	30	9	0,983	272	0,3
20 VI	9	0,999	294	2,2	1976 г. 19 IV	2	0,993	277	0,6
22	11	1,003	293	1,8	10 V	7	1,000	291	1,0
24	7	0,992	296	1,9	11	5	0,997	292	1,3
30	10	1,003	290	1,7	20	7	0,998	282	0,9
2 VII	12	0,999	296	2,1	21	5	1,003	282	0,8
3	18	0,993	294	1,9	18 X	5	1,019	274	0,5
4	11	0,987	295	2,2	19	6	1,015	274	0,7
5	12	0,991	290	1,1	20	6	1,014	277	1,0
6	10	0,990	293	1,7	22	5	1,008	272	0,5
10	31	0,999	294	1,9					

Примечание. Здесь *W* — содержание водяного пара в вертикальном столбе атмосферы в г/см², *p* и *T* — приземное давление в атмосферах и температура в кельвинах, соответственно; *n* — число спектров, по которым определено среднее дневное значение концентрации.

Как уже было сказано, неизменность во времени расчетной градуировки метода обеспечивается неизменностью исходной спектроскопической информации. Стабильность же экспериментальной части метода определяется устойчивостью фотометрических характеристик спектрофотометра. В установке ИКАУ-1 используется двухлучевой призмный спектрофотометр UR-20 (народное пред-

приятие «Карл-Цейсс, Иена», ГДР). Специалистами фирмы разработаны различные процедуры определения метрических характеристик указанного прибора [6], в том числе нелинейности шкалы, неучет которой может привести, согласно [2], к существенным погрешностям в результатах. Начиная с 1975 г. мы регулярно исследовали кривую нелинейности используемого спектрофотометра для введения необходимых поправок в экспериментальные результаты. За весь указанный период эти поправки оставались неизменными с точностью до воспроизводимости показаний прибора. Дополнительную погрешность в показания прибора вносит также слу-

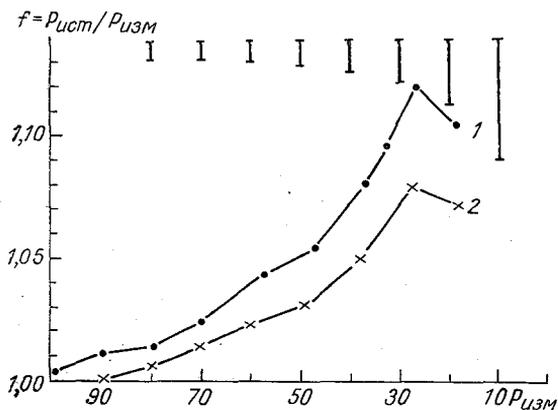


Рис. 2. Огибающие всех кривых нелинейности спектрофотометра UR-20, снятых в период измерений.

По оси абсцисс отложены показания прибора $P_{изм}$, по

оси ординат — поправочный множитель $f = \frac{P_{ист}}{P_{изм}}$.

Отрезки наверху соответствуют 0,5% от шкалы прибора;
1 — f_{max} , 2 — f_{min} .

чайная ошибка в установлении начальной и конечной точек шкалы, производимом каждый день перед началом измерений. Разработанная в процессе исследования процедура градуировки прибора позволила снизить эту погрешность. В настоящее время мы оцениваем максимальную суммарную погрешность фотометрирования для приведенных здесь данных измерений в $\pm 0,5\%$ шкалы прибора. Этот вывод сделан на основании сравнения кривых нелинейности прибора, снятых в разное время (рис. 2). Их разброс не превосходит $\pm 0,5\%$ верхнего предела шкалы. Это значение в 2—3 раза меньше суммарной погрешности фотометрирования, указанной в паспорте спектрофотометра UR-20.

Таким образом, стабильность расчетной градуировки и достаточная точность фотометрирования обеспечивает сопоставимость данных за различные периоды времени.

4. Полученные за последние годы материалы наблюдений подтвердили ранее сделанную экспериментальную оценку случайной

погрешности единичного измерения концентрации CO_2 . Согласно [2], она составляла около 2—3% для дней с хорошей и средней оптической стабильностью. На рис. 3 представлена гистограмма, показывающая повторяемость наблюдавшихся в период с 1974 по 1976 г. средних квадратических отклонений результатов единичных измерений от средних дневных значений концентрации. Аналогичная гистограмма для средних квадратических погрешностей средних за день значений концентрации CO_2 приведена на рис. 4. Эти

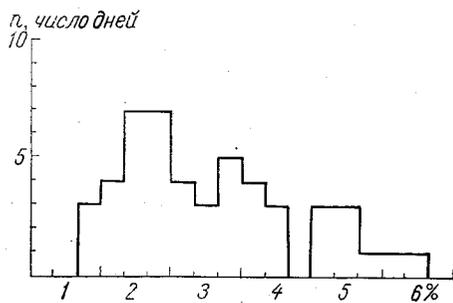


Рис. 3. Повторяемость средних квадратических отклонений единичных измерений от средних дневных значений концентрации для всего массива данных.

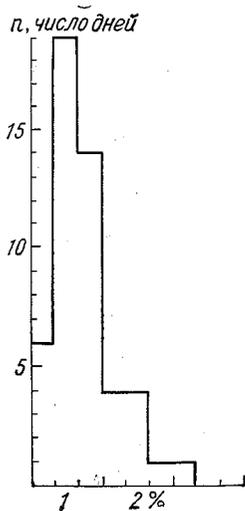


Рис. 4. Повторяемость средних квадратических погрешностей средних дневных значений концентрации CO_2 .

данные получены на основе обработки всего массива измерений, произведенных в дни с различной оптической стабильностью атмосферы. Из рис. 3 и 4 видно, что наиболее вероятное значение средней квадратической ошибки единичного измерения для охваченных экспериментом условий составляет 2—3% измеренных значений концентрации, а аналогичное значение для средних дневных значений не превосходит 1%.

Из рис. 1 видно, что средние дневные значения концентраций CO_2 , полученные в Воейково, испытывают в течение года существенные колебания. Такие колебания, достигающие максимального размаха почти в 50 ppm, далеко выходят за пределы погрешностей метода измерений, рассмотренных в [2], и в настоящей статье.

5. Углекислый газ — долгоживущая атмосферная примесь, его время жизни в атмосфере оценивается в 3—4 года [1]. Поэтому средние по высоте концентрации, получаемые оптическим методом, должны зависеть от предыстории находящихся в районе измерений воздушных масс. Интерпретация этих данных требует привлечения крупномасштабного синоптического анализа, который, по-видимому, сможет дать полезную информацию для понимания процессов накопления и дальнего переноса CO_2 для конкретных периодов измерений. Не исключено также влияние на приведенные результаты и такого крупного источника CO_2 , как Ленинград, окраина которого расположена в 8 км от Воейково.

Данных о приземных концентрациях CO_2

в крупных промышленных регионах в литературе очень мало, данных об их распределении по высоте в слое перемешивания найти не удалось. Известно, что в Нью-Йорке часто регистрируются приземные концентрации на уровне 500—1000 ppm [1], а в Лондоне уже 40 лет назад наблюдались концентрации около 900 ppm [4]. Распространение высоких концентраций на несколько сот метров вверх в районе наблюдений, согласно [2], может обеспечить полученные в настоящей работе колебания средних по высоте концентраций. С этой точки зрения представляют большой интерес данные о распределении по высоте концентраций CO_2 над промышленными регионами.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность К. В. Казаковой, Н. Н. Парамоновой, Т. М. Гуляевой за большую помощь в проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батчер С., Чарлсон Р. Введение в химию атмосферы. М., «Мир», 1977, 159 с.
2. Броунштейн А. М. и др. Оптический метод определения общего содержания CO_2 в вертикальном столбе атмосферы.— «Труды ГГО», 1976 вып. 369, с. 5—24.
3. Броунштейн А. М., Демидов В. В., Сакин И. Л. Стационарная установка для исследований спектральной прозрачности атмосферы в инфракрасной области спектра.— «Труды ГГО», 1972, вып. 279.
4. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М., «Советское радио», 1970, 34 с.
5. Фролов А. Д., Шашков А. А. О применении прямого расчета поглощения ИК радиации к задаче определения общего содержания CO_2 в вертикальном столбе атмосферы.— «Труды ГГО», 1976, вып. 369, с. 41—47.
6. Крамер L., Спотт S. Methoden zur Linearitätprüfung von Ultrarot—Spectralphotometer UR—10.— "Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin", Math., Phys., Techn., 1964, N 6, S. 9—23.
7. R. A. McClatchey e. a. Atmospheric absorption line parameters compilation. AFCRL-73-0096— "Environ. Res. Pap.", 1973, N 434.
8. Shaw J. H. The abundance of atmospheric carbon monoxide above Columbus, Ohio.— "Astrophys. J.", 1958, vol. 128, N 2, p. 428.

*Н. Н. Александров, С. М. Немец,
А. И. Гунченко*

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА АТМОСФЕРНОЙ ПЫЛИ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ

В последние десятилетия в связи с интенсивным развитием промышленности резко увеличились выбросы вредных веществ в атмосферу. Поэтому чрезвычайно важным становится сейчас вопрос о сохранении качества окружающей среды. Для этой цели создается глобальная сеть фоновых станций, одним из видов наблюдений на которых является определение химического состава атмосферной пыли, представляющей собой грубодисперсную фракцию аэрозолей со сложным минералогическим и химическим составом. Но мы располагаем пока еще весьма разрозненными и скудными сведениями о содержании в атмосферной пыли различных микроэлементов. Для анализа такого сложного объекта, как атмосферная пыль, необходимо выбрать метод, который одновременно обладал бы высокой чувствительностью, избирательностью, точностью, широким диапазоном определяемых элементов, возможностью автоматизации процесса анализа.

Можно назвать следующие методы инструментального анализа, которые уж сейчас находят широкое применение: нейтронно-активационный, рентгено-спектральный [12], полярографический [1], эмиссионный спектральный анализ [2] и др.

Как показано в работе [6], для качественного анализа часто применяют методы эмиссионной спектроскопии. Для целей количественного анализа наиболее перспективными, особенно в тех случаях, когда анализируемые образцы представляют собой жидкости (атмосферные осадки) или их легко можно перевести в раствор, являются методы фотометрии пламени (эмиссионный, абсорбционный и флуоресцентный). Если требуется одновременное определение нескольких элементов в одном образце, максимальная скорость анализа может быть обеспечена с помощью многоканальных оптических или рентгеновских квантометров. Следует отметить, что, хотя применение квантометров и обеспечивает вы-

сокую производительность анализа, одновременное определение с его помощью нескольких элементов не позволяет создать оптимальные условия для анализа каждого элемента в отдельности.

Это обуславливает ошибку метода 15—25%. Кроме того, эти установки дороги, из-за высокой производительности требуют создания централизованной лаборатории для обеспечения достаточной экономической эффективности. Учитывая оснащенность большинства лабораторий в УГМС спектрографами ИСП-30, вопрос одновременного анализа на несколько компонентов из одного образца может быть решен с помощью методов эмиссионного спектрального анализа.

В связи с этим сотрудниками ГГО и ЛГУ при участии сотрудников УГМС Грузинской ССР и ИЭМ разработана «методика для определения металлов в разовых пробах атмосферного воздуха методом эмиссионного спектрального анализа. Она предназначена для определения следующих металлов: Ва, Рв, Sn, Сг, Мп, Со, Ni, V, Мо, Ti, Zr, Cd, Cu, Al, Fe, Mg, Са. Объектом анализа служат разовые пробы атмосферной пыли, отобранные на фильтры типа ФПП-15, АФА-ВП-40 и др.

Анализ проб производится на серийной установке, включающей в себя спектрограф ИСП-30 (ИСП-28) и в качестве источника возбуждения генератор дуги переменного тока ДГ-2. Система освещения щели — трехлинзовая. Рабочая ширина щели 10 мкм, высота щели 1 мм. Диафрагма промежуточного конденсора 3,2 мм. Фотографирование спектров проб и эталонов производится при токе 9 А. Экспозиция 35 с.

При анализе используются тонкостенные угольные электроды, изготовленные из углей марки С-3. Форма и размер угольного электрода представлены на рис. 1.

На каждый электрод наносится капля защитного лака, который готовится растворением 2 г полистирола в 98 г CCl_4 . После полного испарения лака на электрод наносится 0,035—0,040 мл буферного раствора (0,5%-ного раствора хлористого натрия). Буфер, состоящий из угольного порошка и раствора хлористого натрия, добавляется для ослабления влияния переменного состава проб на результаты анализа. Введение буфера также способствует оптимизации условий испарения и возбуждения элементов.

Процедура анализа включает в себя предварительную подготовку проб к анализу, заключающуюся в комбинированном озонении проб пыли, отобранных на фильтрах.

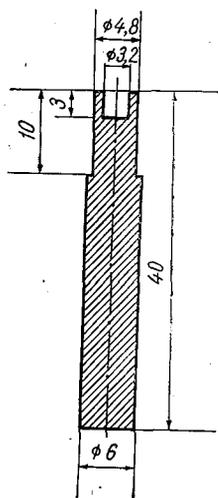


Рис. 1. Электроды для спектрального анализа атмосферной пыли на содержание тяжелых металлов.

Для озоления весь фильтр с пробой пыли сворачивается комочком и помещается в керамический тигель № 3. В каждый тигель с фильтром добавляется 0,2 мл концентрированной серной кислоты и 0,1 мл концентрированной азотной кислоты. Затем тигли с фильтрами помещаются в песочную баню, температура которой не должна превышать 300°C. В песочной бане пробы находятся до полного испарения кислот. Затем тигли закрывают крышками и помещают в холодную муфельную печь, которая постепенно нагревается до температуры 500—550°C. Пробы озоля-

Таблица 1

Состав эталонов

№ эталона	Содержание примесей, %		Абсолютное содержание примесей на электроде (мкг) для навески 15 мг	
	Ca, Al, Mg, Fe	Ba, Pb, Sn, Cr, Mn, Co, Ni, Bi, V, Mo, Ti, Zr, Cu, Cd	Ca, Al, Mg, Fe	Ba, Pb, Sn, Cr, Mn, Co, Ni, V, Mo, Ti, Zr, Cu, Cd
1	6,0	—	900	—
2	3,0	—	900	—
3	1,0	1,0	150	150
4	0,3	0,3	45	45
5	0,1	0,1	15	15
6	0,03	0,03	4,5	4,5
7	0,01	0,01	1,5	1,5
8	0,003	0,003	0,45	0,45
9	0,001	0,001	0,15	0,15
10	0,0003	0,0003	0,045	0,045

ются в течение 1—2 ч, до полного исчезновения обугленных частей фильтра. Такая подготовка позволяет устранить влияние материала фильтра и химической формы соединений, входящих в состав атмосферной пыли, на результаты анализа. При озолении пробы определяемые примеси переходят в единую химическую форму — сульфаты.

После высушивания раствора хлористого натрия, в канал электрода помещается зольный остаток фильтра с пробой пыли, разбавленный угольным порошком в отношении 1 : 4.

Для регистрации спектров используются фотопластинки спектральные типа II чувствительностью 14—22 ед. ГОСТ форматом 9×12 см². Для проявления используется проявитель Чибисова и кислый фиксаж.

Количественный анализ проб пыли производится по методу трех эталонов, когда на одной пластинке фотографируются спек-

тры проб и эталонов. Содержание элементов определяется путем сравнения относительных почернений аналитической линии определяемого элемента в эталонах и пробах. В качестве внутреннего стандарта используется фон возле линии. Состав применяемых эталонов представлен в табл. 1.

Эталоны приходится приготавливать в каждой лаборатории УГМС самостоятельно, так как в настоящий момент нет возможности централизованно обеспечивать все лаборатории требующимися эталонными смесями с соответствующей аттестацией. Однако самостоятельная подготовка эталонов может приводить к неоднородности или даже несопоставимости результатов измерений. Поэтому целесообразно осуществлять обмен эталонами между лабораториями. В настоящее время ведется работа по организации централизованного изготовления эталонов.

Данные по абсолютным пределам обнаружения, диапазону определяемых концентраций и точности метода приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пределы определяемых концентраций и их точность

Элемент	Начальная чувствительность, мкг	Интервал определяемых концентраций, мкг	Стандартное отклонение, %	Примечание
Ba	0,2	0,45—45	25	
Al	0,05	0,45—300	18	
Fe	0,02	0,45—450	15	
Mg	0,1	0,45—900	16	
Pb	0,02	0,045—45	17	
Sn	0,03	0,045—45	17	Мешает Cu(>0,3%)
Cr	0,1	0,15—45	14	Мешает Fe(>10%)
Mn	0,07	0,45—900	15	
Ca	0,3	0,15—45	20	
Co	0,05	0,15—45	18	
Ni	0,08	0,15—45	20	Мешает V(>0,1%)
Bi	0,1	0,15—45	17	Мешает Fe(>1%)
V	0,07	0,15—45	18	Мешает Ca(>10%)
Mo	0,1	0,15—45	18	
Ti	0,1	0,15—45	16	
Zr	0,03	0,045—45	20	
Cu	0,008	0,045—45	12	
Cd	0,1	0,15—45		

Предел обнаружения элементов микропримесей для обычных
и спектрально-чистых фильтров

	Определяемые элементы															
	Al	Fe	Mg	Pb	Sn	Cr	Mn	Ca	Co	Ni	Bi	V	Mo	Ti	Zr	Cu
Содержание элемента в чистом фильтре (А), мкг	0,05	0,18	0,008	0,05	0,01	0,13	0,130	0,013	—	0,40		0,07	0,01	0,05		0,1
Погрешность определения фона фильтра (3σ)	0,024	0,09	0,003	0,003	0,005	0,008	0,008	0,004	—	0,024		0,004	0,006	0,003	—	0,036
Порог чувствительности на фильтре (А + 3σ), мкг	0,07	0,27	0,1	0,053	0,030	0,140	0,140	0,3	0,1	0,424	0,10	0,074	0,10	0,10	0,03	0,14
Порог определения концентрации, мкг/м ³ для обычного фильтра	0,017	0,07	0,025	0,013	0,003	0,040	0,040	0,075	0,025	0,106	0,025	0,018	0,025	0,025	0,007	0,04
для спектрально-чистого фильтра	0,012	0,015	0,025	0,005	0,008	0,027	0,019	0,075	0,025	0,026	0,025	0,018	0,025	0,025	0,007	0,005

Принципиальная особенность настоящей методики, отличающая ее от существующих методик, заключается в возможности использования малой навески и в проведении количественного анализа из навесок различной массы за счет разбавления буфером.

Применение методики эмиссионного спектрального анализа разовых проб атмосферной пыли является первым этапом в разработке инструментальных методов элементного анализа объектов окружающей среды. Эта методика позволяет определять одновременно не менее 14 элементов из одной пробы, независимо от величины навески. В то же время анализу предшествует длительная пробоподготовка, а обработка результатов анализа включает в себя длительный и утомительный процесс фотометрирования. Но эти недостатки не являются принципиальными.

Очевидно, что действительный предел обнаружения элементов и нижний предел рабочего интервала измерений ограничиваются загрязнением применяемых фильтров, на которые отбирается проба (ФПП-15, АФА-ВП). Из данных работы [3] видно, что в золе фильтров содержатся макро- и микроэлементы, которые определяются в пробах атмосферной пыли. Присутствие этих элементов в фильтрах можно объяснить загрязнением их в процессе производства. В табл. 3 приведены данные о загрязнении фильтров ФПП-15 (с рабочей поверхностью 36 см^2), погрешности их определения по пределам обнаружения на фильтре и определения концентрации элементов при протягивании через фильтр 4 м^3 воздуха как для обычных, так и спектрально-чистых фильтров. Из данных таблицы видно, что для таких элементов, как Al, Fe, Pb, Mn, Ni, Cu, Cr, V, абсолютный предел обнаружения меньше, чем предел обнаружения на обычном фильтре. Отсюда вытекает необходимость учета фона этих элементов при использовании обычных фильтров.

При учете фона фильтров точность и чувствительность анализа разовых проб атмосферной пыли позволяют контролировать загрязнение воздуха металлами от уровня $20\text{--}70 \text{ нг/м}^3$ и выше. Этого достаточно для определения и фоновый уровень загрязнения городского воздуха. Как видно из таблицы, при условии применения спектрально чистых фильтров, порог определения указанных выше элементов может быть снижен в 2—4 раза. При этом может быть повышена точность измерений, так как исключается необходимость учета фона фильтров.

При переходе к анализу суточных проб, в которых масса накапливаемых примесей возрастает на 1—2 порядка, с помощью данной методики эмиссионного спектрального анализа возможно проведение анализа проб атмосферной пыли на фоновых станциях. Это важно для решения задач мониторинга окружающей среды, так как уже сейчас, используя имеющуюся в лабораториях ХВА сети ГМС спектральную аппаратуру и данную методику эмиссионного спектрального анализа, можно наладить определение концентрации многих металлов на фоновом уровне.

Следующим этапом усовершенствования инструментальных методов анализа является использование атомно-абсорбционного метода и разработка методик, предназначенных для анализа атмосферной пыли, которые в настоящее время приобретают широкое распространение. Но при этом пробы требуется отбирать на спектрально чистые фильтры.

Преимущества атомно-абсорбционного метода перед эмиссионным заключаются в высокой избирательности, обусловленной тем, что при атомной абсорбции вероятность поглощения спектральных линий при совместном присутствии в анализируемом образце группы элементов гораздо ниже, чем при эмиссионном спектральном анализе. За счет снижения неселективных помех для большинства элементов стандартное отклонение уменьшается до 2—5%, что существенно ниже, чем при эмиссионном спектральном анализе. При наличии в лаборатории относительно недорогого оборудования и специально обученного персонала метод атомной абсорбции может позволить просто, надежно и точно определять большую часть из интересующих нас элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Ti, Zn. Эти элементы определяются прямыми методами. Косвенными методами определяют хлоридные, фосфатные, сульфатные ионы. Наиболее перспективным, по нашему мнению, является применение методов атомно-абсорбционного анализа для экспрессного и точного контроля ограниченного числа элементов, особенно токсичных. По литературным данным, этот метод широко применяется для определения концентраций как в атмосферных осадках, так и в аэрозолях наиболее токсичных металлов, которые рекомендует контролировать ВМО. Это Cd, Hg, Pb, As. Известен ряд работ, в которых при использовании в качестве атомизатора пламени самого простого и распространенного атомизатора достигнуты следующие пределы обнаружения: $Pb \propto 10^{-8}$ г, $Cd \propto 10^{-8} \dots 10^{-9}$ г [8].

В настоящее время в атомно-абсорбционном анализе появилось и приобрело широкое применение новое направление. Для целей количественного анализа в качестве атомизатора стали использоваться графитовые кюветы, выпуск которых освоен ведущими фирмами оптического приборостроения [6]. Применение названных атомизаторов позволяет понизить предел обнаружения на 3—4 порядка [6, 7, 10, 11]. Так, для свинца и кадмия достигнут предел обнаружения 10^{-12} г. Известно [5], что в районах, удаленных от промышленных, концентрации Pb и Cd составляют соответственно $0,9 \cdot 10^{-9}$ и $0,4 \cdot 10^{-9}$ г/м³. Как видно, достижимые пределы обнаружения обеспечивают измерение фоновых концентраций элементов.

Если учесть сказанное, становится очевидным, что для успешного решения задач контроля содержания ограниченного числа элементов следующим этапом в анализе объектов окружающей среды является освоение и внедрение методов атомно-абсорбционного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акаси Нобуко. Определение тяжелых металлов при совместном присутствии в воздухе с помощью квадратно-волновой полярографии «Бунсэки кики, Anal. Instrum.», 1971, т. 9, № 7, с. 430—438.
2. Александров Н. Н. и др. Спектральный анализ атмосферной пыли из разных навесок.—В кн.: Проблемы контроля и обеспечения чистоты атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1975, с. 136—139.
3. Александров Н. Н. и др. Особенности определения элементного состава атмосферной пыли методом эмиссионного спектрального анализа.—«Труды ГГО», 1977, вып. 387, с. 138—146.
4. Антонов Б. В., Малышкина И. П., Новоселов В. А. Аналитические возможности атомно-абсорбционного фотометра с резонансными монохроматорами.—«Труды по химии и химической технологии», 1973, вып. 4(35), с. 130—132.
5. Жигаловская Т. Н. и др. Микроэлементы в природных водах и атмосфере.—«Труды ИЭМ», 1974, вып. 2(41), с. 181—184.
6. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., «Мир», 1976, с. 13—17.
7. Brodie K. G., Matonšek J. P. Determination of cadmium in air by pop-flame atomic absorption spectrometry. Anal. chim. acta",—1974, vol. 69, N 1, p. 200—202.
8. Christian C. M., Robinson J. W. The direct determination of cadmium.—"Anal. chim. acta", 1971, vol. 56, N 3, p. 466—470.
9. Ranweiler L. E. Atomic absorption procedure for analysis of metals in atmospheric particulate matter.—"Environ. Sci. and Technol.", 1974, vol. 8, N 2, p. 152—156.
10. Montaser A., Goode S. R., Crouch S. R. Graphite braid atomizer for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.—"Anal. Chem.", 1974, vol. 46, N 4, p. 599—601.
11. Woddriff R., Lech G. F. Determination of Trace lead in the atmosphere by furnace atomic absorption.—"Anal. Chem.", 1972, vol. 44, N 7, p. 1323—1325.
12. Wood W. G. X-ray energy analysis of particulate matter on filter paper.—In: Adv. X-Ray Anal., 1973 vol. 16, New York, p. 134—145.
13. Zoller W. H., Gordon G. E. Instrumental neutron activation analysis of atmospheric pollutants utilizing Ge(Li) γ -ray detector.—"Anal. Chem.", 1970, vol. 42, N 2, p. 257—265.

М. А. Беляшова

О МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЯХ В ГОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Для выбора фоновых станций важно предварительно установить степень загрязнения той или иной местности. Для этой цели хорошей характеристикой могут служить данные о содержании частиц Айткена в единице объема.

Наблюдения за концентрацией ядер Айткена были организованы с 21 августа по 13 сентября 1977 г. в горных условиях Северного Кавказа на базовой станции Новопятигорск на высоте 2070 м, вдали от промышленных источников и городов.

Метеорологические условия Северного Кавказа складываются под воздействием общепланетарных и локальных причин, обусловленных географическими особенностями данного района. С одной стороны — влиянием двух морей (Черного и Каспийского), с другой — горных хребтов Кавказа, которые вносят ряд изменений в общие переносы воздушных масс, свойственные зоне умеренных широт.

Воздушные массы морского и арктического происхождения поступают сюда уже трансформированными и под воздействием подстилающей поверхности окончательно перерождаются в континентальные [15]. Лето в горах короткое, пасмурное и дождливое. В теплый период в зоне высокогорий резко увеличена повторяемость туманов, низкой слоистой облачности, гроз, ливней [15, 16].

Из общего количества наблюдений за исследуемый период было отмечено 5 ясных дней, что соответствует дан-

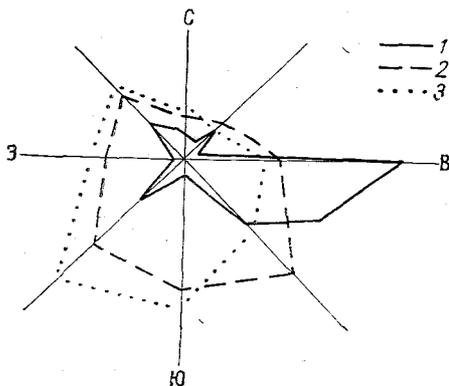


Рис. 1. Роза ветров.

1 — с 21 августа по 13 сентября 1977 г., 2 и 3 — по средним многолетним за август и сентябрь соответственно.

ным средних многолетних, и 14 дней с туманами. Наиболее часто (около 40%) появлялись туманы в ночное время, вероятность появления тумана днем составляла 25%.

Наибольшее число дней с туманами, согласно [13], отмечается в июле, августе (по 28 дней) и в сентябре (25).

Одним из существенных факторов, влияющих на распределение примесей, является направление и скорость ветра.

Роза ветров, построенная за период исследований (рис. 1), не соответствует средним многолетним данным [14]. Наиболее часто дул ветер восточного и востоко-юго-восточного направлений. Как правило, эти ветры сопровождалась туманами и большой скоростью (8—16 м/с).

Таблица 1
Повторяемость различных градаций скорости ветра

Градации скорости ветра, м/с	Число случаев	Повторяемость, %	Накопленная частота, %
Штиль	68	35,8	36
1—3	63	33,2	69
4—6	26	13,7	83
7—9	18	9,5	92
10—12	13	6,8	99
13—15	1	0,5	99,5
16—18	1	0,5	100,0

Скорость ветра на высоте флюгера изменялась в широких пределах: от 0 до 16 м/с с порывами до 20 м/с.

Распределение скорости ветра по градациям показывает (табл. 1), что довольно часто наблюдалась тихая погода; в 33% всех случаев были слабые ветры, ветры умеренной силы составляли 10—14%, а на долю сильных ветров приходилось около 10% всех случаев.

В ясную солнечную погоду и в пасмурные дни без осадков в дневное время (с 0 до 18 ч) наблюдения производились через каждые 2 ч, а в дни с обложными осадками и туманами — через 3 ч.

Подсчет частиц осуществлялся с помощью счетчика Шольца малой модели, установленной на высоте 1 м от поверхности земли. Описание прибора и методика отсчетов изложены в методических указаниях [10] и в работе [1]. При каждом наблюдении (n) за 5—7-минутный интервал отбиралось по 10 проб воздуха, в которых и определялась концентрация частиц.

За указанный период было выполнено 109 серийных наблюдений с общим объемом 1090 проб воздуха.

Распределение плотности частот концентрации частиц и их интегральные характеристики показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что наиболее часто встречаются концентрации в пределах от $0,2 \cdot 10^3$ до $1,0 \cdot 10^3$ см^{-3} , при этом в 50% всех случаев концентрация ядер составляла только 550 см^{-3} , а модальное значение 700 ядер/см^3 . Примерно в 80% общего числа наблюдений концентрация частиц не превышала $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$, и только в 20% случаев значения концентрации были более $2 \cdot 10^3$ и менее $1,3 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$, при этом плотность распределения частот при увеличении числа частиц на каждую тысячу не превышала 8—10%. Средняя концентрация ядер (\bar{N}) составляла $(1,9-2) \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$. Значения такого порядка были отмечены ранее в прибрежной зоне Баренцева моря [3] и при морском ветре на побережье Балтийского моря [5]. По Ландсбергу [19], средняя концентрация ядер конденсации в горах на высоте 2000 м около 950 см^{-3} , максимальная

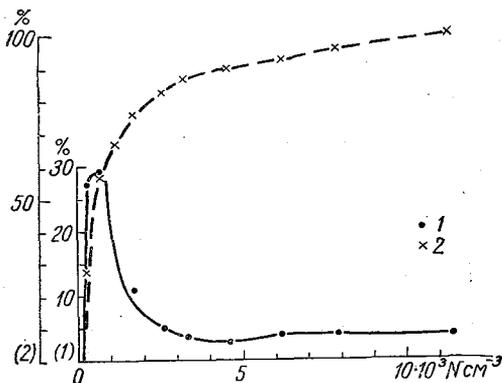


Рис. 2: Распределение концентрации частиц за исследуемый период.

1 — плотность частот, 2 — накопленная частота.

$5,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$, минимальная $0,16 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$.

Изменения концентрации частиц во времени имели суточный ход (рис. 3). Максимальные значения концентрации частиц наблюдались, как правило, после полудня (14 ч), средняя максимальная концентрация ядер составляла $3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$, средняя минимальная концентрация ($0,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$) была отмечена в 6 ч.

После восхода Солнца до полудня происходило быстрое увеличение концентрации частиц; достигнув максимальных значений в 14 ч, в среднем концентрация частиц во второй половине дня убывала более медленно по сравнению с увеличением в дополуночное время. Наибольшие вариации в концентрациях частиц имели место в дневное время ($\sigma \approx 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$).

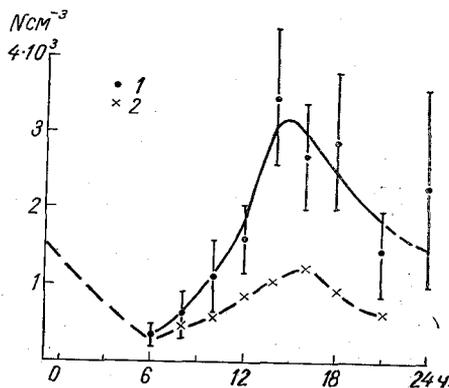


Рис. 3. Суточный ход ядер Айт-кена.

1 — осредненный за исследуемый период, 2 — в пасмурные дни.

Суточный ход концентрации ядер конденсации в ясные и пасмурные дни (табл. 2) довольно различен как по величине, так и по характеру ее изменений. В ясные дни наблюдался двойной максимум — в 14 и 18 ч, в пасмурные дни суточный ход более сглажен и дневной максимум приходится на 16 ч.

Амплитуда суточных колебаний концентрации частиц больше в ясную погоду, чем в пасмурную (табл. 2).

Таблица 2

Изменение концентрации частиц в ясную и пасмурную погоду

	Время									
	0	3	6	9	10	12	14	16	18	21
Ясные дни										
\bar{N}	400	1970	390	880	2370	3500	6480	5600	7010	3070
n	1	1	4	4	5	5	5	5	5	3
σ_N				330	1280	860	1700	1550	1960	
Пасмурные дни										
\bar{N}	2770	—	302	480	580	860	970	1250	960	680
n	4		3	8	10	13	6	10	11	6
σ_N				70	90	180	170	220	220	240

Дисперсия концентрации частиц очень велика днем в ясную погоду, средние квадратические отклонения изменялись от $0,3 \times 10^3 \text{ см}^{-3}$ до $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$, т. е. на целый порядок; в пасмурную погоду — от $0,7 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$ до $0,24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$.

Средняя суточная концентрация частиц Айткена в ясные дни (табл. 3) в 4—5 раз превышает значения концентрации в пасмурные дни. В условиях тумана и в период выпадения дождей доля свободных ядер, незахваченных каплями дождя и тумана, незначительна.

Таблица 3

Концентрации ядер в зависимости от условий погоды

Дни	$N \text{ см}^{-3}$	n	N_{\max}	N_{\min}
Ясные	3720	38	12 080	180
Пасмурные	920	71	2 560	180
С туманами	570	15	920	180
С дождями	310	8	350	180

Концентрации свободных ядер конденсации в тумане по своей величине соответствуют значениям концентраций капель в сильных туманах парения, а в дожде — концентрациям капель в облаках слоистых и слоисто-кучевых форм [7, 8, 11].

Абсолютный максимум (12080 см^{-3}) концентрации ядер в ясную погоду наблюдался дважды в 14 и 18 ч; в первом случае при восточном направлении ветра, во втором — при юго-западном (со стороны поселка).

Суточные вариации числа ядер Айткена, с одной стороны, можно объяснить вертикальным обменом, происходящим в атмосфере, — максимум наступает во время наибольшего развития дневной конвекции, а с другой — интенсивной человеческой деятельностью: влиянием дорожного транспорта, сельскохозяйственной техники, работающей на полях во время сенокоса, а также наличием пастбищ скота и загонем его на ночную стоянку.

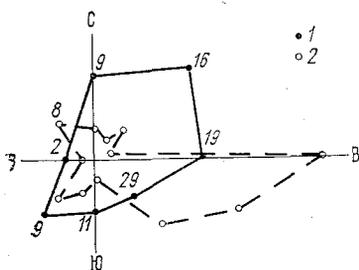


Рис. 4. Роза концентрации частиц Айткена (1) и роза ветров (2) в исследуемый период.

Цифры — число серий наблюдений.

Суточные вариации ядер конденсации в горной местности, по Ландсбергу [19], также представляются двумя типами погоды: для ясных и пасмурных дней, что и подтверждают данные наших исследований.

Содержание ядер конденсации на Эльбрусе, по измерениям Е. С. Селезневой [12], в Терсколе на высоте 2200 м в среднем превышает полученное нами значение в 4 раза. Некоторое различие имеется и в экстремумах. Абсолютный максимум на Эльбрусе 37690 см^{-3} , минимум 470 см^{-3} .

Согласно наблюдениям на Эльбрусе, наибольшие колебания концентрации ядер отмечены в Терсколе, причем не только от случая к случаю, но и во время одного наблюдения. Резкие изменения в концентрациях частиц объясняются порывистостью ветра и другими местными факторами.

В горно-долинных условиях Терскола дневной ход числа ядер конденсации имеет два максимума: утренний (в 7 ч) и главный — дневной максимум (в 13 ч). На станциях Старый Кругозор и Приют Девяти — один дневной максимум. Характер таких изменений в суточном ходе числа ядер легко объясняется условиями горно-долинных ветров и дневной конвекцией.

На распределение концентрации частиц в горных условиях большое влияние оказывает ветер. Роза концентрации частиц Айткена и роза ветров за исследуемый период не совпадают друг с другом (рис. 4). Наибольшее количество частиц переносилось ветрами северо-восточной и северной четверти, т. е. ветрами, дующими со стороны дорожного транспорта и курортного города, расположенного ниже исследуемого района на 1180 м. Некоторое

увеличение концентрации ядер Айткена наблюдалось и при ветре со стороны поселка.

Если среднее значение концентрации частиц в пасмурные дни принять за фоновое и учесть количество свободных ядер в тумане, то в первом приближении можно оценить в процентах растворимую часть мелкодисперсных аэрозолей. Согласно представлениям Кёэлера [18], Юнге [17], Б. В. Кирюхина [6], Месарош. [9] и других, превращение растворимых частиц в капли раствора и их укрупнение происходит при относительной влажности 75% и выше. Если учесть концентрацию капель в тумане (около 400 см^{-3}) при условии, что каждая капля несет одно ядро, то, исходя из наших данных, можно заключить, что в исследуемом районе около 35—40% общего количества мелкодисперсных частиц составляют растворимую часть, а около 50% из нерастворимой фракции вымывается осадками, что и подтверждается полученными ранее данными о вымывании аэрозолей [4].

По оценке О. П. Петренчук, приведенной в [2], концентрация активных ядер в юго-восточной части ЕТС на высоте 500 м составляет $750\text{—}600 \text{ см}^{-3}$, в чистых северных районах 500 см^{-3} . По нашему мнению, для горных условий Северного Кавказа концентрацию активных ядер можно принять равной примерно 400 см^{-3} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Н. П., Петренчук О. П. Метод измерения ядер конденсации в свободной атмосфере.— «Труды ГГО», 1959, вып. 93, с. 81—87.
2. Беляшова М. А., Петренчук О. П., Селезнева Е. С. Исследование физико-химических и электрических свойств атмосферных аэрозолей.— В кн.: Труды VIII Всесоюзной конференции по физике облаков и активным воздействиям. Л., Гидрометеоздат, 1970, с. 84—92.
3. Беляшова М. А. Содержание в приземном слое атмосферы мелкодисперсных аэрозолей (ядер Айткена) на побережьях Баренцева и Черного морей.— «Труды ГГО», 1974, вып. 343, с. 20—33.
4. Беляшова М. А. Вымывание частиц мелкодисперсной фракции атмосферными осадками на побережье Кольского полуострова.— «Труды ГГО», 1975, вып. 352, с. 200—206.
5. Беляшова М. А. Некоторые особенности распределения ядер Айткена в прибрежной зоне Балтийского моря.— «Труды ГГО», 1977, вып. 387, с. 122—128.
6. Кирюхин Б. В. Упругость водяного пара над жидкой и замерзшей каплями раствора.— «Труды ГГО», 1950, вып. 24(86), с. 48—58.
7. Матвеев Л. Т. Основы общей метеорологии. Физика атмосферы и океана. Л., Гидрометеоздат, 1965, 876 с.
8. Мейсон Б. Дж. Физика облаков. Пер. с англ. Л., Гидрометеоздат, 1961, 542 с.
9. Месарош Э., Месарош А. О свойствах активных ядер конденсации.— В кн.: Труды VIII Всесоюзной конференции по физике облаков и активным воздействиям. Л., Гидрометеоздат, 1970, с. 77—83.
10. Методические указания гидрометеорологическим станциям и пунктам самолетного зондирования атмосферы № 28. Производство наблюдений за ядрами конденсации. Под. ред. Е. С. Селезневой. Л., Гидрометеоздат, 1960, 20 с.
11. Никандров В. Я. Искусственные воздействия на облака и туманы. Л., Гидрометеоздат, 1959, 190 с.

12. Селезнева Е. С. О ядрах конденсации в атмосфере. Вопросы физики атмосферы.— «Труды НИУ ГУГМС», 1945, сер. 1, вып. 7, с. 22—34.
13. Справочник по климату СССР. Вып. 13. Облачность и атмосферные явления. Л., Гидрометеиздат, 1968, 364 с.
14. Справочник по климату СССР, вып. 13. Ветер. Л., Гидрометеиздат 1867. 332 с.
15. Темникова Н. С. Климат Северного Кавказа и прилежащих степей. Л., Гидрометеиздат, 1959, 368 с.
16. Темникова Н. С. Некоторые характеристики климата Северного Кавказа и прилежащих степей. Л., Гидрометеиздат, 1964, 176 с.,
17. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. Пер. с англ. М., «Мир», 1965, 424 с.
18. Köehler H. The nucleus and the growth of gygroscopic droplets.— "Trans. Faraday Soc.", London, 1936, vol. 32, p. 1152—1161.
19. Landsberg H. The variations of nuclei and their correlation with other meteorological elements.— В кн.: "Ergebnisse der Kosmischen Physik.", Leipzig, 1938, Bd. 3, 333 S.

В. П. Гордюк, Л. Г. Соколенко

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТМОСФЕРЫ НА ФОНОВОЙ СТАНЦИИ

С 3 по 13 сентября 1977 г. на предполагаемом месте организации фоновой станции Новопятигорск были произведены кратковременные измерения электрических характеристик атмосферы.

Целью этих измерений было определение возможностей использования соответствующей аппаратуры, отработка методики измерений, отработка методики использования результатов измерений, а также получение сведений об электрических характеристиках атмосферы на фоновой станции.

Приведем кратко описание аппаратуры и результаты измерений. Измерялись полярные электропроводности воздуха λ_+ и λ_- и градиент потенциала электрического поля атмосферы V' . Для измерения полярных электропроводностей воздуха был применен экспериментальный образец датчика электропроводности воздуха [3, 5]. Аспирационный конденсатор датчика был установлен так, что забор воздуха осуществлялся с высоты 1,5 м от земли. Для измерения градиента потенциала электрического поля атмосферы использован электростатический флюксметр [2].

Первичный преобразователь датчика напряженности поля был установлен в углублении на поверхности земли так, что коэффициент редукиции равнялся примерно единице, результаты измерений в течение всего периода наблюдений непрерывно регистрировались многоточечным потенциометром КСП-4. Кроме того, проводились наблюдения за метеорологическими величинами. Результаты измерений представлены в табл. 1. В ней приведены осредненные по трехчасовым интервалам значения градиента потенциала V' , полярные электропроводности λ_+ и λ_- , вычисленные значения плотности тока \bar{j} и коэффициента униполярности \bar{n} , а также их стандартные отклонения s и отклонения выборочных средних Δ от среднего генеральной совокупности на уровне значимости 95% (по критерию Стьюдента). Кроме того, в таблице приведены значения вариаций указанных величин. При анализе резуль-

Результаты измерений

Период, ч	\bar{V}'		10-5 См/м		10-15 См/м		10-12 А/м		$\frac{s_{V'}}{\bar{V}'}$	$\frac{s_{\lambda+}}{\bar{\lambda}+}$	$\frac{s_{\lambda-}}{\bar{\lambda}-}$	$\frac{s_j}{\bar{j}}$	$\frac{s_n}{\bar{n}}$	$\Delta \bar{n}$	$\frac{s_{V'}}{\bar{V}'}$	$\frac{s_{\lambda+}}{\bar{\lambda}+}$	$\frac{s_{\lambda-}}{\bar{\lambda}-}$	$\frac{s_j}{\bar{j}}$	$\frac{s_n}{\bar{n}}$	
	$s_{V'}$	$\Delta \bar{V}'$	$\bar{\lambda}+$	$s_{\lambda+}$	$\Delta \lambda+$	$\bar{\lambda}-$	$s_{\lambda-}$	$\Delta \lambda-$												\bar{j}
0-3	130	47	20	11	5	17	9	4	3,7	0,7	0,4	1,19	0,15	0,97	0,4	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1
3-6	98	46	21	10	4	21	8	4	3,5	0,4	0,2	1,17	0,13	0,06	0,5	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1
6-9	100	38	16	8	3	22	8	4	3,5	0,7	0,3	1,15	0,10	0,04	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,1
9-12	96	23	10	4	2	16	3	2	3,3	0,5	0,2	1,18	0,08	0,03	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
12-15	92	10	8	3	1	13	3	1	2,8	0,2	0,1	1,21	0,13	0,06	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
15-18	117	32	25	4	2	12	4	2	2,9	0,5	0,4	1,23	0,12	0,06	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1
18-21	105	30	15	5	2	13	4	2	3,3	0,7	0,4	1,22	0,18	0,09	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1
21-24	120	39	21	11	5	17	8	4	3,9	0,8	0,4	1,21	0,13	0,06	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1

татов были использованы значения измеренных характеристик, полученных в условиях хорошей погоды, критерием которой являлось отсутствие облачности в месте измерений и отсутствие атмосферных явлений (гроза, туман, дождь и т. п.).

Среднее значение градиента потенциала электрического поля атмосферы за сутки составляет 100 В/м. Средние значения положительной электропроводности за сутки составляют 19×10^{-15} См/м и отрицательной $16 \cdot 10^{-15}$ См/м. Полученный суточный ход электропроводностей имеет ярко выраженный максимум ($25 \cdot 10^{-15}$ См/м для λ_+ и $22 \cdot 10^{-15}$ См/м для λ_-) в ранние утренние часы и минимум ($15 \cdot 10^{-15}$ См/м для λ_+ и $12 \cdot 10^{-15}$ См/м для λ_-) в период от 15 до 21 ч. Суточный ход электропроводности воздуха имеет обратный ход по отношению к суточному ходу градиента потенциала. Отношение полярных электропроводностей $\lambda_+/\lambda_- = 1,2$ и не зависит от времени суток. Вариации плотности вертикального тока значительно меньше, чем вариации градиента потенциала, что согласно соображениям, изложенным в [4], свидетельствует о некоторой загрязненности места измерений.

Полученные результаты не противоречат весьма кратковременным оценочным измерениям V' и λ , проведенным в августе 1976 г. на данной метеостанции.

Электропроводность воздуха в районе фоновой станции меньше в 1,5—2 раза, чем электропроводность воздуха в обсерватории Терскол [1], что может свидетельствовать о большей загрязненности воздуха в районе фоновой станции, если допустить, что методики измерений электропроводностей воздуха в обоих местах были одинаковыми и интенсивности ионообразования были примерно равны.

Теоретические оценки показывают, что в районе фоновой станции в воздухе содержатся аэрозоли в таких количествах, что они уже сказываются на значениях электропроводности воздуха.

Авторы статьи благодарят Я. М. Шварца за полученные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красногорская Н. В. Электричество нижних слоев атмосферы и методы его измерения. Л., Гидрометеиздат, 1972, 324 с.
2. Михайловская В. В., Назаренко О. М. Прибор для измерения напряженности электрического поля. — «Труды ГГО», 1977, вып. 350, с. 142—146.
3. Таммет Х. Ф., Шварц Я. М. Устройство для измерения электропроводности воздуха. Авт. св. № 464881. — «Бюлл. открытий, изобретений, промышленных образцов и товарных знаков», 1965, № 11.
4. Чалмерс Дж. А. Атмосферное электричество. Л., Гидрометеиздат, 1974, 420 с.
5. Шварц Я. М. Устройство для измерения электропроводности воздуха. Авт. свид. № 456243. — «Бюлл. открытий, изобретений, промышленных образцов и товарных знаков», 1975, № 1.

М. У. Арольд, Р. Л. Матизен

РЕЗУЛЬТАТЫ АТМОСФЕРНО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В БОРОВОМ

Электрическое состояние воздуха является чувствительным индикатором загрязнения атмосферы. Легкие аэроионы, образующиеся в процессе естественного ионообразования, осаждаются на частицах аэрозолей, создавая таким путем средние и тяжелые аэроионы. Измеряя, например, спектр подвижностей аэроионов, мы получаем информацию об аэрозольном загрязнении атмосферы. Именно эти обстоятельства учитываются, в частности, в предложениях о постановке измерений характеристик атмосферного электричества [1, 5]. Эти предложения частично реализуются.

В Боровом, где предполагается организация одной из фоновых станций, были проведены, примерно в течение двух недель измерения некоторых характеристик атмосферного электричества. Ниже приводятся основные результаты измерений и показано, каким образом даже из таких кратковременных измерений может быть извлечена полезная информация как в отношении репрезентативности данного места для измерений характеристик атмосферного электричества, так и в отношении содержания аэрозолей в воздухе.

В Боровом измерялись полярные электропроводности воздуха, спектр электрических подвижностей аэроионов и градиент потенциала электрического поля атмосферы. Использовались три счетчика аэроионов типа УТ-7502.

Двумя приборами круглосуточно измерялась полярная электропроводность воздуха и регистрировалась на ленты самописцев. Третий прибор использовался для измерения спектра электрических подвижностей аэроионов. Входные отверстия аспирационных конденсаторов счетчиков находились на высоте 1,5 м. Для измерения градиента потенциала электрического поля применялась коллекторная установка со статическим вольтметром типа С-50. Использовался радиоактивный тритиевый коллектор. Высота коллектора от поверхности земли равнялась 3 м.

Помимо электрических характеристик, регистрировались и метеорологические величины.

Измерения проводились в период с 16 по 31 августа 1976 г. Результаты статистического анализа экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Положительное значение коэффициента корреляции между электропроводностью воздуха и концентрацией тяжелых аэроионов представляет собой исключительное явление [2] и может свидетельствовать об аномалии атмосферно-электрического климата в Боровом.

Таблица 1

Величина	Единица измерения	Среднее	Стандартное отклонение	Коэффициент корреляции	
				с суммарной электропроводностью	с концентрацией тяжелых аэроионов
Атмосферное давление	мбар	970,8	7,7	0,04	0,04
Температура воздуха . . .	°С	14,6	8,0	-0,62	-0,14
Относительная влажность	%	61,8	24,9	0,74	0,14
Солнечность	0 и 1	0,6	0,5	-0,71	-0,58
Градиент электрического поля	В/м	44,0	19,4	-0,76	0,11
Суммарная электропроводность воздуха	ФСм/м	87,2	51,7	1,00	0,42
Концентрация тяжелых аэроионов	см ⁻³	2200	1550	0,42	1,00

Положительная корреляция статистически значима: критическое значение коэффициента корреляции на 95%-ном уровне значимости равно 0,29.

Для более полного суждения о найденной аномалии был вычислен частный коэффициент корреляции K_1 между электропроводностью воздуха и концентрацией тяжелых аэроионов. Методика расчета K_1 и программы расчета были разработаны Х. Ф. Тамметом [3]. При исключении стороннего действия первых пяти величин, перечисленных в табл. 1, значение K_1 составило 0,06. Это означает, что взаимосвязь электропроводности воздуха и концентрации тяжелых аэроионов не является прямой, а реализуется через факторы, зависящие от упомянутых пяти величин.

По-видимому, решающим среди этих факторов является интенсивность ионообразования, которая у поверхности земли свя-

зана со стратификацией атмосферы, а следовательно, с метеорологическими характеристиками.

На рис. 1 приведен средний суточный ход полярных электропроводностей со своими стандартными отклонениями (использованы только результаты измерений в хорошую погоду, время — местное).

Для сравнения на рис. 2 представлены кривые среднего суточного хода суммарных электропроводностей воздуха, заимствованные из [2] (римскими цифрами обозначены месяцы).

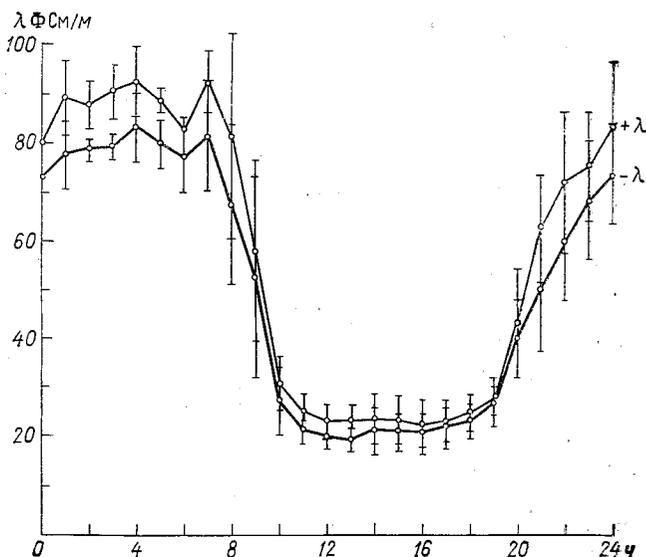


Рис. 1. Средний суточный ход полярных электропроводностей.

Как видно, суточный ход полярных электропроводностей в Боровом схож с суточным ходом, полученным в Хуанкайо ($1 \cdot 10^{-4}$ СГС = 11,1 ФСМ/м). Средние значения электропроводности воздуха довольно высоки.

Попытаемся объяснить положительную корреляцию между концентрациями тяжелых и легких аэроионов.

В дневное время вследствие конвекции содержащиеся в воздухе и поступающие в него из почвы ионообразующие вещества распределяются в значительном по толщине слое атмосферы. Предполагая, что в ночное время существует инверсионное или близкое к нему распределение температур по высоте, можно объяснить повышение концентрации этих веществ в приземном слое. В результате инверсии в соответствии с уже известными меха-

низмами повышается и концентрация аэрозольных частиц в приземном слое. При этом прирост интенсивности ионообразования превышает прирост иопоглащающего действия атмосферного аэрозоля, что и является причиной этой положительной корреляции.

При измерении средних и тяжелых аэроионов мы получили следующие данные: в диапазоне подвижностей $k=0,5 \dots 0,001 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ средняя условная концентрация составила для положительных аэроионов $n_+=1130 \text{ см}^{-3}$, для отрицательных $n_-=1060 \text{ см}^{-3}$. Было произведено несколько контрольных измерений в диапазоне подвижностей $k=0,5 \dots 0,0001 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$. При этом условная концентрация аэроионов в пределах погрешности измерений оказалась такой же.

Считая, что каждый тяжелый аэроион несет только один элементарный заряд, можно сказать, что средняя концентрация электроаэрозольных частиц размером от $0,1 \cdot 10^{-8}$ до $2,5 \cdot 10^{-8}$ м в период измерений равнялась 2200 см^{-3} .

Учитывая эти данные, средние распределения аэрозольных частиц по размерам, приведенные Юнге [4], связь между содержанием заряженных и незаряженных ядер Айткена, известные результаты измерения концентрации тяжелых ионов в разных условиях, можно сделать вывод, что по содержанию аэрозольных частиц, по крайней мере в период измерений, условия в Боровом близки к средним континентальным условиям, характерным для сельской местности.

Кратковременные измерения электрических характеристик в Боровом, выполненные в августе 1976 г., показали следующее:

- а) электропроводность воздуха имела высокие значения;
- б) коэффициент корреляции между электропроводностью воздуха и концентрацией тяжелых аэроионов был положителен, что представляет собой anomальное явление;
- в) концентрация ядер Айткена в Боровом характерна для сельской местности.

Авторы статьи благодарят Х. Ф. Таммета за полезные советы.

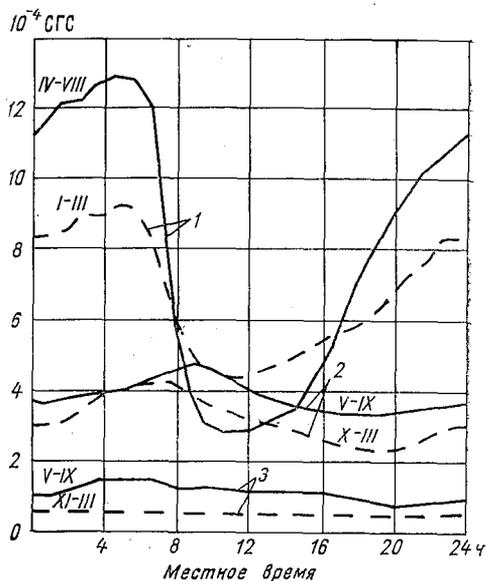


Рис. 2. Суточный ход электропроводности воздуха в разных пунктах.

1 — Гуангайо (Перу). 2 — Ватерлоо. 3 — Вашингтон.

характерным для сельской местности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колоколов В. П., Шварц Я. М. Проблемы регулярных наблюдений за элементами атмосферного электричества. Обнинск, ВНИГМИ—МЦД, 1971, с. 32.
2. Тверской П. Н. Атмосферное электричество. Л., Гидрометеониздат, 1949, с. 252.
3. Таммет Х. Ф. Статистические методы при использовании ЭВМ НАИРИ-2. Таллин, «Валгус», 1976.
4. Юнге Х. Ф. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965, 424 с.
5. Совв W. E. The atmospheric electric climate of Mauna Loa Observatory Hawaii.—"Trans. Amer. Geoph. Union", 1967, vol. 48, N 1, p. 110—111. *

М. А. Беляшова

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Изучение поведения аэрозолей в зависимости от изменения влажности воздуха представляет интерес как для исследования их роли в процессах облакообразования, так и для выяснения вопроса о влиянии аэрозолей на оптические явления, происходящие в атмосфере. Физическая структура аэрозольных частиц в атмосфере изменяется от их агрегатного состояния. Наряду с сухими частицами существуют частицы солевых растворов, а также смешанные частицы [10, 11, 16, 17, 20—22].

Важной характеристикой смешанных аэрозолей является изменение их размеров в зависимости от относительной влажности воздуха [12]. Различные фракции аэрозольных частиц в зависимости от влажности воздуха ведут себя по-разному.

Относительное содержание сульфатных частиц в зависимости от относительной влажности воздуха демонстрируется в работах Месарош [7, 14, 15]. Количество сульфатов в области гигантских частиц увеличивается с увеличением относительной влажности; в области размеров крупных частиц оно практически остается постоянным, а в области частиц Айткена при относительной влажности 75% уменьшается сначала быстро, а затем медленнее. Сведения Е. Г. Головиной и др. [5] о связи весовой концентрации промышленных аэрозолей с изменением относительной влажности противоречивы.

Данных о распределении счетной концентрации частиц в зависимости от влажности воздуха крайне мало. В некоторых работах [6, 13] приводится только качественная картина изменения концентрации частиц Айткена с изменением относительной влажности воздуха. Для выяснения некоторых закономерностей по данному вопросу в настоящей работе были привлечены материалы исследований, выполненные вдали от крупных промышленных источников на побережье Баренцева моря (июль — август 1966 г.) и в горных условиях Северного Кавказа (август — сентябрь 1977 г.).

Измерения концентрации частиц на Кольском полуострове выполнены в районе р. Восточной Лицы в трех пунктах: на берегу моря и на расстояниях 200 и 7000 м от берега моря. Методика и анализ этих наблюдений подробно изложены в [1, 2, 3]. В данном случае результаты исследований непосредственно у моря и в 200 м от него рассматриваются в совокупности.

Измерения концентрации частиц Айткена в горных условиях Северного Кавказа выполнены на высоте 2070 м над ур. м. Концентрация частиц, как и в [1, 2, 3], определялась счетчиком Шольца малой модели; прибор устанавливался на высоте 1 м от поверхности земли.

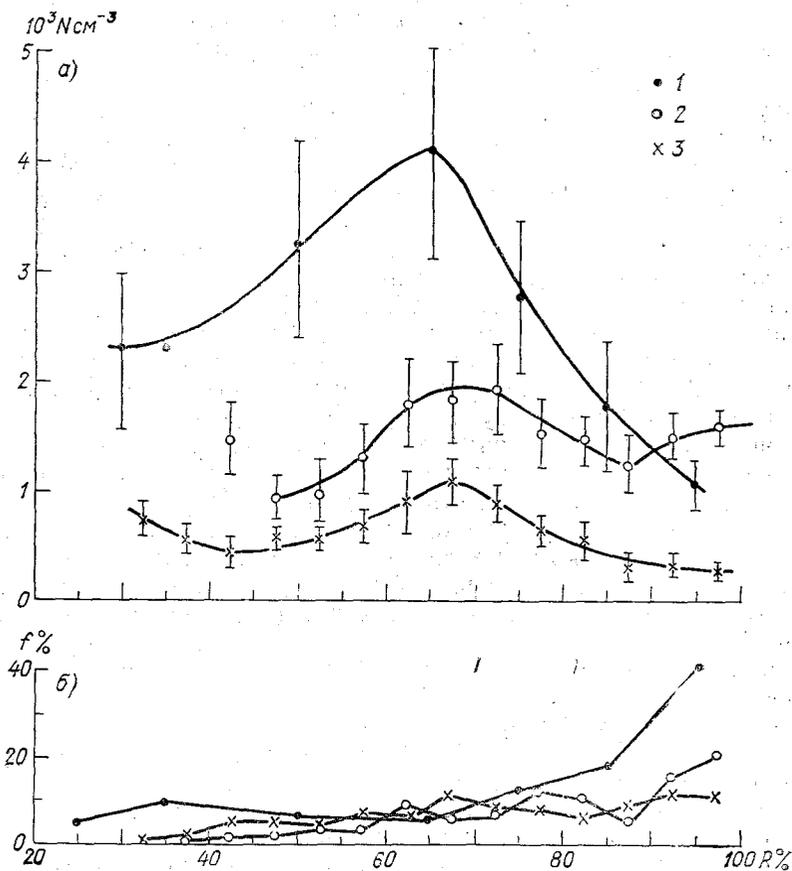


Рис. 1. Изменение концентрации ядер Айткена в зависимости от влажности воздуха (а) и повторяемость ее при различных градациях (б).
1 — Северный Кавказ ($H=2070$ м над ур. м.), Баренцево море; 2 — берег моря — 200 м, 3 — в 7 км от берега моря.

Результаты измерений $N=f(R)$ представлены в табл. 1 и на рис. 1. Примечательным является тот факт, что изменения концентрации частиц в зависимости от влажности воздуха в совершенно различных географических условиях и на различных высотах над уровнем моря аналогичны друг другу. При сравнительно одинаковом количестве наблюдений (рис. 1 б) в каждом 10%-ном интервале влажности воздуха при изменении ее значений от 50 до 90% максимальное число ядер наблюдалось при влажности 60—70%. На крайних участках кривых 2 и 3 (рис. 1 а) убывание частиц на морском побережье происходит с понижением влажности воздуха от 60 до 50 и от 73 до 80%, что, очевидно, связано с гигроскопичностью ядер. В первом случае с понижением влажности и увеличением температуры воздуха (табл. 1) происходит испарение или кристаллизация солей и перенос их в более высокие слои атмосферы; во втором — укрупнение частиц за счет их гигроскопичности. В узкой прибрежной полосе шириной до 200 м заметно некоторое возрастание концентрации частиц с увеличением относительной влажности воздуха от 85 до 100%; на расстоянии 7 км от берега моря содержание аэрозолей при этой влажности практически остается постоянным.

Воздушные массы, перемещающиеся с моря, в узкой прибрежной полосе, естественно, были более влажными и более насыщенными ядрами, чем перемещающиеся с полуострова [1, 2].

Частицы морской соли в чистом морском воздухе, не загрязненном континентальными аэрозолями, практически все растворимы. Резкий фазовый переход частиц морской соли (кристаллы NaCl) наступает при относительной влажности 71—75% [18, 19]. Растворимые частицы, превращаясь в капли раствора, увеличиваются в размерах. Крупные капли счетчиком Шольца не учитываются и очень быстро оседают. По нашим данным, превращение солей в капли растворов на морском побережье наступает при относительной влажности 73—78%.

В горных условиях наиболее резкое убывание концентрации мелкодисперсных частиц наблюдалось при относительной влажности 70—100%. Минимальное количество ядер Айткена, как правило, соответствовало изменениям влажности 91—100%.

Наибольшая дисперсия концентрации частиц в соответствии с их значениями наблюдалась в горных условиях, наименьшая — на расстоянии 7 км от моря (табл. 1). Абсолютный максимум ядер ($12\,080\text{ см}^{-3}$) был отмечен на Кавказе, минимум (30 см^{-3}) — на Кольском полуострове в 7 км от моря.

Оценка значимости полученных результатов выполнена по данным Кольского полуострова. Распределение средних значений концентрации частиц в 5%-ном интервале влажности при малом объеме выборки хорошо согласуется с распределением Стьюдента. Поэтому для оценки значимости полученных средних воспользуемся нуль-гипотезой, которая основана на предположении, что выборки средних произведены из одной и той же генеральной со-

	Влажность воздуха												Примечание
	20—30	31—40	41—45	46—50	51—55	56—60	61—65	66—70	71—75	76—80	81—85	86—90	
Баренцево море													
N см ⁻³	1510	990	990	1340	1910	1930	1950	1520	1470	1230	1480	1600	Прибрежная зона (берег — 200 м), высота 0—100 м над ур. м., июль — август 1966 г.
n	4	4	9	10	22	15	16	31	26	12	36	47	
σ_N см ⁻³	260	260	330	290	410	380	390	310	230	240	170	140	
$\sigma_{N_1 N_2}$	200	160	160	280	280	240	240	240	180	180	110	110	
$P\%$	10	30	30	30	90	90	55	55	45	45	55	55	
$T^\circ C$	24,0	19,9	19,9	15,5	15,5	12,1	12,1	9,7	9,7	10,7	8,5	8,5	
N	730	570	640	730	870	1070	870	640	580	320	350	310	На расстоянии 7 км от моря, тундра, высота 80—140 м над ур. м., июль — август 1966 г.
n	2	8	19	28	27	50	36	37	28	29	52	48	
σ_N	100	110	70	90	190	160	150	90	190	60	40	30	
$\sigma_{N_1 N_2}$	40	45	60	60	130	130	90	90	80	80	30	30	
$P\%$	24,0	5	60	60	40	40	45	45	63	63	55	55	
$T^\circ C$	24,0	22,7	17,7	16,3	16,3	13,3	13,3	10,7	10,7	7,7	7,7	7,7	
Северный Кавказ													
N	2300	3260	4110	2820	1750	1060	Горы, высота 2070 м над ур. м., август — сентябрь 1977 г.						
n	5	7	7	14	20	45							
σ_N	760	1110	1360	740	630	290							
$T^\circ C$	19,7	18,5	13,8	11,1	8,4	6,8							

вокупности. Значимость разностей \bar{N}^i , сгруппированных по 5%-ным интервалам влажности, в последовательных 10%-ных интервалах оценивалась по формуле, приведенной в [4]

$$t = \frac{N_1 - N_2}{\sigma \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}}, \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — объемы двух выборок, а N_1 и N_2 — их средние, σ — квадратическое отклонение совокупности.

Значение σ в формуле (1) можно получить как взвешенное среднее дисперсий σ_1^2 и σ_2^2 выборок N_1 и N_2 с весами, равными числам степеней свободы,

$$\sigma^2 = \frac{(n_1 - 1)\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2)$$

или в отклонениях ΔN_1 и ΔN_2 от N_1 и N_2

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta N_1)^2 + \Sigma(\Delta N_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}, \quad (3)$$

где $n_1 + n_2 - 2 = v$, т. е. числу степеней свободы t -распределения.

Подставляя в формулу (1) значение σ , получим формулу, удобную для расчетов,

$$t = \frac{N_1 - N_2}{\sqrt{\frac{\Sigma(\Delta N_1)^2 + \Sigma(\Delta N_2)^2}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}}. \quad (4)$$

Вероятность согласия t -распределения в последовательных 10%-ных интервалах влажности представлена в табл. 1. Значения $t \leq 10\%$ доверительного уровня значимости получены в выборках при относительной влажности менее 50%. Следовательно, тенденция к убыванию ядер конденсации с понижением относительной влажности до значений менее 50% не установлена. Доверительный интервал средних концентраций ядер Айткена при относительной влажности более 50% находится в пределах 15—90% уровня значимости.

Кривые плотности распределения концентрации частиц в 10%-ных интервалах влажности положительно асимметричны (рис. 2) и состоят из суммы нескольких логнормальных распределений.

Относительная влажность менее 60% наблюдалась преимущественно в континентальных воздушных массах, которые, трансформируясь над незагрязненными пространствами тундры, очищаются от загрязняющих веществ настолько, что их средние концентрации на расстоянии 7 км от моря приближаются к фоновым значениям.

Плотность распределения частиц и их интегральные характеристики при влажности 61—70% (рис. 2 в) несколько отличны

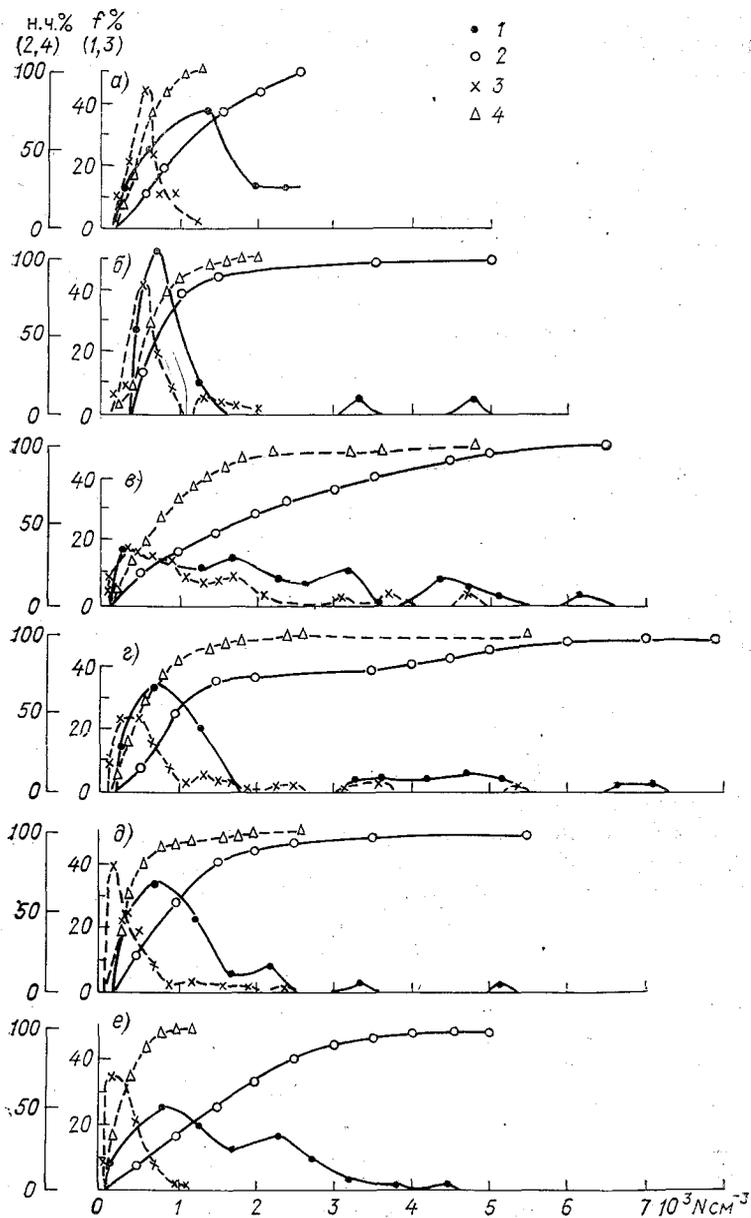


Рис. 2. Плотность распределения ядер Айткена (1, 3) и их интегральные характеристики (2, 4) при различных диапазонах влажности.

а) 41–50%, б) 51–60%, в) 61–70%, г) 71–80%, д) 81–90%; е) 91–100%; 1, 2 — на расстоянии 200 м от берега, 3, 4 — на расстоянии 7 км от берега.

от их распределений при влажности 51—60% (рис. 2 б). Кривые плотности распределения при влажности 61—70% сильно растянуты и также состоят из суммы логнормальных распределений; вероятности появления как низких, так и высоких значений мало отличаются друг от друга, что объясняется условиями погоды, а именно влажность воздуха 61—70% наблюдалась при различных направлениях ветра.

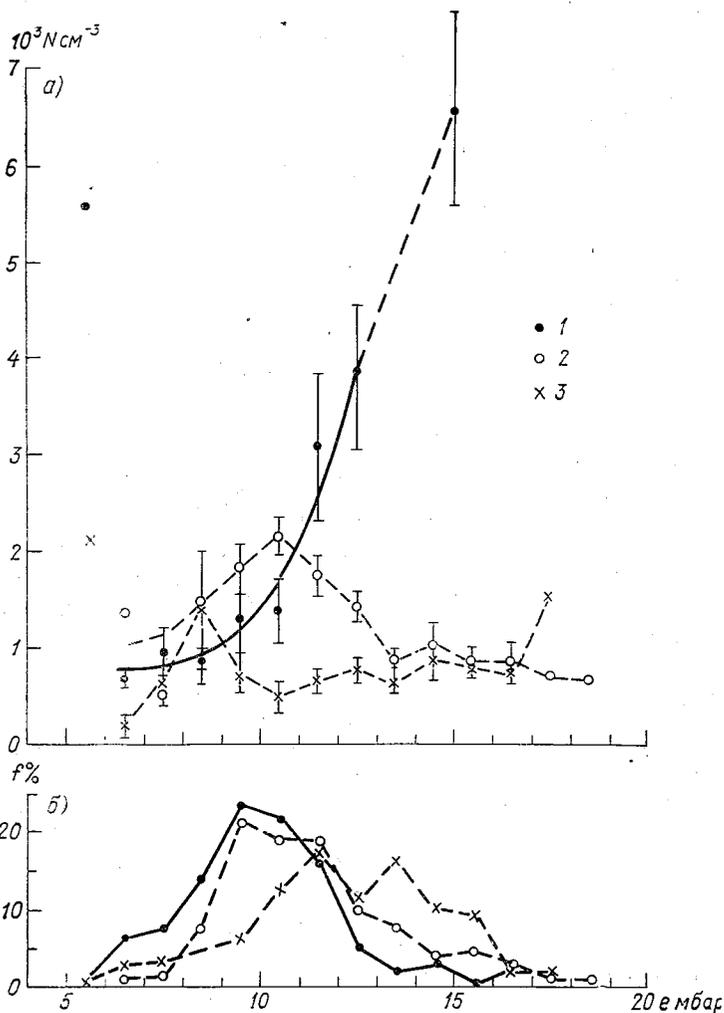


Рис. 3. Изменение концентрации частиц с изменением абсолютной влажности воздуха (а) и ее повторяемость при различных градациях (б).

1 — Северный Кавказ ($H=2070$ м над ур. м.), Баренцево море; 2 — берег моря — 200 м, 3 — в 7 км от берега моря.

Влажность воздуха 71—90% встречалась при всех синоптических ситуациях, иногда и в туманах, и в период выпадения осадков. Убывание концентрации частиц в этих условиях влажности, с одной стороны, можно объяснить укрупнением частиц за счет фазовых переходов гигроскопических веществ в капли растворов, с другой — частично процессами вымывания аэрозолей из атмосферы осадками.

Распределение концентрации ядер Айткена при влажности 91—100% на берегу моря носит бимодальный характер, на расстоянии 7 км от моря — асимметричный.

Высокая относительная влажность обычно связана с прохождением фронтов и выпадением осадков, а также с эффектом разбрызгивания в зоне прибоя при морском направлении ветра. В узкой прибрежной полосе (море — 200 м), как было отмечено ранее, происходит поступление ядер в атмосферу за счет прибоя и связанного с ним эффекта разбрызгивания, но, с другой стороны, происходит и постоянное превращение растворимых солей в капельки раствора и их укрупнение и вымывание. Вот почему при влажности 91—100% на берегу моря намечается некоторое увеличение ядер, в то время как на расстоянии 7 км от моря при влажности 85—100% значения концентрации ядер ниже фоновых. В горных же условиях Кавказа при такой влажности концентрации ядер Айткена стремятся к фоновым.

Данные о зависимости концентрации частиц Айткена от абсолютной влажности носят противоречивый характер (рис. 3). Так, в горных условиях Кавказа как будто существует прямая связь между числом ядер конденсации и абсолютной влажностью воздуха, однако число наблюдений в различных условиях влажности (рис. 3 б) весьма неравномерно, и поэтому об этом говорить преждевременно. По данным наблюдений на морском побережье нам не удалось установить связи между концентрацией частиц и упругостью водяного пара, содержащегося в воздухе. Однако, по исследованиям Е. С. Селезневой [9], на высокогорных станциях Эльбруса дневные вариации ядер Айткена аналогичны изменениям абсолютной влажности. Измерения, выполненные И. Б. Пудовкиной [8], как будто подтверждают результаты работы [9], но концентрации частиц, приведенные в [8], отличаются от наших данных и данных Е. С. Селезневой на 2 порядка и изменяются в пределах точности обнаружения частиц счетчиком Шольца (от 10 до 50 ядер/см³), а поэтому вызывают сомнения.

По мнению Х. Райта и Х. Израэля, рост абсолютной влажности сопровождается уменьшением числа частиц [6]. Для уточнения данного вопроса необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляшова М. А. О распределении аэрозолей над морями.—«Труды ГГО», 1973, вып. 293, с. 138—154.

2. Беляшова М. А. Содержание в приземном слое атмосферы мелкодисперсных аэрозолей (ядер Айткена) на побережьях Баренцева и Черного морей.—«Труды ГГО», 1974, вып. 343, с. 20—33.
3. Беляшова М. А. Вымывание частиц мелкодисперсной фракции атмосферными осадками на побережье Кольского полуострова.—«Труды ГГО», 1975, вып. 352, с. 200—206.
4. Брукс К., Карузертс Н. Применение статистических методов в метеорологии. Пер. с англ. Л., Гидрометеиздат, 1963. 416 с.
5. Головина Е. Г., Ивлев Л. С., Соломатин В. К. О влиянии влажности на структуру аэрозолей промышленного происхождения.—«Труды ГГО», 1974, вып. 332, с. 104—109.
6. Грабовский Р. И. Атмосферные ядра конденсации. Л., Гидрометеиздат, 1956, 164 с.
7. Месарош Э., Месарош А. О свойствах активных ядер конденсации.— Труды VIII Всесоюзной конференции по физике облаков и активным воздействиям. Л., Гидрометеиздат, 1970, с. 77—83.
8. Пудовкина И. Б. Некоторые результаты изучения местных аномалий электрического поля атмосферы в районе Баксанского ущелья. Физика облаков и осадков. М., изд. АН СССР, 1961, с. 134—145.
9. Селезнева Е. С. О ядрах конденсации в атмосфере. Вопросы физики атмосферы.—«Труды НИУ», 1945, сер. 1, вып. 7, с. 22—34.
10. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М., изд. АН СССР, 1955. 351 с.
11. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965. 424 с.
12. Köehler H. The nucleus and the growth of hygroscopic droplets. Transaction of the Faraday Society. London, 1936, vol. 32, p. 1152—1161.
13. Landsberg H. Atmospheric condensation nuclei Ergebnisse der Kosmischen Physik. Leipzig, 1938, Bd. III, p. 155—252.
14. Mészáros E. On the size distribution of water soluble particles in the atmosphere.—"Tellus", 1968, vol. 20, N 4, p. 443—448.
15. Mészáros E. Seasonal and diurnal variations of the size distribution of atmospheric sulfate particles.—"Tellus", 1970, vol. 22, N 2, p. 235—238.
16. Mészáros A. Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. S. Aerosol, Science, 1974, vol. 5, N 1, p. 101—109.
17. Mészáros E., Mészáros A. Estimation of the size and nature of cloud nuclei from aerosol measurements carried out in pure maritime air. Proceedings of the VIII International conference on nucleation. M., Gidrometeoizdat, 1975, p. 431—436.
18. Twomey S. The identification of individual hygroscopic particles in the atmosphere by a phasetransition method.—"J. of Appl. Phys.", 1953, September, vol. 24, N 9, p. 1009—1102.
19. Twomey S. The composition of Hygroscopic particles in the atmosphere.—"J. of Met.", 1954, vol. 11, N 4, August, p. 334—338.
20. Junge C. E. The chemical composition of atmospheric aerosols, I: Measurements at Round Hill Field Station, June—July 1953, "J. of Met.", 1954, vol. 11, N 4, p. 323—333.
21. Junge C. E. Large scale distribution of condensation nuclei in the troposphere.—"J. de rech. atmosph.", 1963, vol. 1.
22. Junge C. E. Our knowledge of the Physico—Chemistry of Aerosols in the Undisturbed Marine Environment.—"J. of Geophysical Research.", 1972, vol. 77, N 27, p. 5183—5200.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Е. С. Селезнева, А. С. Зайцев, Е. Н. Русина, Я. М. Шварц, О. П. Петренчук.</i> О критериях выбора и рекомендациях по местоположению станций мониторинга фоновое загрязнения атмосферы	3
<i>Х. Ф. Таммет.</i> Элементы атмосферного электричества как параметры загрязненности воздуха	20
<i>Е. Н. Русина.</i> Некоторые закономерности изменения характеристик мутности атмосферы по данным фоновых станций	24
<i>Р. Ф. Лавриненко.</i> Баланс сульфатов в атмосферных осадках	34
<i>О. П. Петренчук.</i> О балансе морских солей и серы в атмосфере	43
<i>О. П. Петренчук, Н. В. Нестерова.</i> Об изменении химического состава атмосферных осадков и их кислотности	55
<i>Е. Л. Генихович, Е. И. Русина.</i> Сопоставление и оценка погрешностей методик обработки актинометрических наблюдений с широкополосными фильтрами	64
<i>А. С. Зайцев, С. А. Коньков, А. И. Решетников.</i> К вопросу комплексных измерений фонового загрязнения атмосферы	78
<i>Р. Ф. Лавриненко, Н. А. Першина.</i> О точности определения кальция в атмосферных осадках методом пламенной фотометрии	82
<i>Н. Ш. Вольберг, З. Г. Тульчинская.</i> Применение парарозанилин-формальдегидного метода для определения фоновых концентраций сернистого газа	87
<i>А. М. Броунштейн, Е. В. Фабер, А. Д. Фролов, А. А. Шашков.</i> Об опыте реализации интегрального спектроскопического метода определения содержания CO ₂ в атмосфере	93
<i>Н. Н. Александров, С. М. Немец, А. И. Гунченко.</i> Некоторые перспективы развития методов анализа атмосферной пыли на содержание металлов	100
<i>М. А. Беляшова.</i> О мелкодисперсных аэрозолях в горных условиях	108
<i>В. П. Гордюк, Л. Г. Соколенко.</i> Некоторые результаты измерений электрических характеристик атмосферы на фоновой станции	115
<i>М. У. Арольд, Р. Л. Матизен.</i> Результаты атмосферно-электрических измерений в Боровом	118
<i>М. А. Беляшова.</i> Влияние влажности воздуха на концентрацию мелкодисперсных аэрозолей	123

Труды ГГО, вып. 418

Мониторинг фонового загрязнения атмосферы

Редактор Л. В. Царькова
Технический редактор Т. В. Ермолаева
Корректор Г. С. Макарева

Сдано в набор 16.06.78. Подписано в печать 25.09.79. М-13 77. Формат 60×90^{1/4} мм. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Печать высокая. Печ. л. 9. Уч.-изд. л. 9,49. Тираж 900 экз. Индекс МЛ-295. Заказ № 481. Цена 65 коп.

Гидрометеониздат. 199/53. Ленинград, 2-я линия, д. 23.

Сортавальская книжная типография Управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли Совета Министров Карельской АССР. Сортавала, Карельская, 42.