

## Особенности химии атмосферных осадков станций Листвянка (Иркутская область) и Приморская (Приморский край) в 2005–2011 гг.

О.Г. Нецветаева<sup>1</sup>, Е.В. Чипанина<sup>1</sup>, В.А. Оболкин<sup>1</sup>, Е.А. Зимник<sup>2</sup>,  
Н.П. Сезько<sup>1</sup>, И.Н. Лопатина<sup>1</sup>, Т.В. Ходжер<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Лимнологический институт СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3*

<sup>2</sup> *Институт географии СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1*

Поступила в редакцию 24.01.2013 г.

Рассматриваются результаты исследования ионного состава и кислотности атмосферных осадков на сельских станциях сети ЕАНЕТ – Листвянка (Иркутская область) и Приморская (Приморский край) за период 2005–2011 гг. Исследования показали, что атмосферные осадки на станции Листвянка имеют в среднем меньшую минерализацию, но более закислены, чем на станции Приморская. За наблюдаемый период в осадках ст. Листвянка произошел рост минерализации и рН, на ст. Приморская – снижение. В формировании кислотности осадков на обеих станциях все более увеличивается вклад нитратов, концентрации которых за наблюдаемый период выросли. Для определения влияния внешних источников на формирование состава осадков проведены расчеты на модели HYSPLIT. Анализ обратных траекторий движения воздушных масс показал, что в 2011 г. наиболее низкие значения рН в осадках на ст. Приморская отмечались при выходе юго-западных циклонов с территории Китая и Кореи. В Листвянке их повышенная кислотность наблюдалась при перемещении воздушных масс с северо-запада, когда осадки формировались над промышленными районами Восточной Сибири.

*Ключевые слова:* мониторинг, атмосферные осадки, химический состав, минерализация, концентрации ионов, рН, трансграничный перенос, обратные траектории, модель HYSPLIT; *monitoring, precipitation, chemical composition, mineralization, ion concentration, рН, transboundary transport, back trajectories, model HYSPLIT.*

### Введение

В настоящий период проблема кислотных дождей, остро стоявшая в Европе и США в 1970–1980-е гг., в основном решена вследствие уменьшения эмиссии оксидов серы и азота в атмосферу [1, 2]. В Китае благодаря контролю над эмиссией диоксида серы в 2007–2009 гг. площадь сильно закисленных дождей существенно сократилась, в то время как территория среднекислых дождей осталась почти неизменной. В то же время увеличение выбросов оксидов азота значительно изменило химический состав осадков Китая, и в некоторых регионах эмиссия серы больше не является доминантным фактором в закислении осадков [3, 4]. В северо-западной части европейской территории России в настоящий период наиболее часто выпадают атмосферные осадки в диапа-

зоне рН 5–6, и вероятность выпадения осадков с высокой кислотностью здесь уже весьма мала [5].

Иная ситуация наблюдается в Сибири и на Дальнем Востоке России. Среднегодовые значения рН осадков на большинстве станций Приморского края с конца прошлого столетия опустились ниже 5,6. Наиболее низки они в Сихотэ-Алиньском биосферном заповеднике. С 2001 по 2009 г. значение рН снизилось здесь с 4,8 до 3,5 [5–7]. В отдельных районах Байкальского региона понижение рН до критических отметок ( $\text{pH} \leq 5$ ) отмечалось начиная с 1980-х гг. [8–10]. Таким образом, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке проблема кислотных осадков существует и требует детального изучения. Некоторые предварительные оценки могут быть сделаны благодаря регулярным исследованиям химии атмосферных осадков на станциях Листвянка (с 1999 г.) и Приморская (с 2002 г.), выполняемым в рамках программы ЕАНЕТ [11].

### Материалы и методы исследования

Материалом для работы послужили данные по химическому составу более 1000 проб атмосферных

\* Ольга Григорьевна Нецветаева (r431@lin.irk.ru); Елена Владимировна Чипанина (yelena@lin.irk.ru); Владимир Аркадьевич Оболкин (obolkin@lin.irk.ru); Екатерина Алексеевна Зимник (optima@irigs.irk.ru); Наталья Петровна Сезько (se-nat@lin.irk.ru); Ирина Николаевна Лопатина (irok@lin.irk.ru); Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru).

осадков, отобранных на станциях Листвянка (Иркутская область) и Приморская (Приморский край) в течение 2005–2011 гг. Пробы отбирались в автоматические осадкосборники «US-320» производства Японии в теплое время года и пластиковые емкости в холодный период в соответствии с руководством [12].

Обе станции по классификации ЕАНЕТ относятся к категории «сельских». Поселок Листвянка находится в 70 км от Иркутска, на побережье Южного Байкала. Источниками загрязнения атмосферы в поселке являются котельные, домовые печи, байкальский флот и автомобильный транспорт. Уровень загрязнения воздуха в поселке оценивается как низкий [13]. Станция Приморская Приморского УГМС расположена на юге Приморского края в с. Камешка Уссурийского городского округа. От Уссурийска станция удалена на 30 км, от Владивостока на 142 км. Эти города, а также г. Партизанск характеризуются наибольшим уровнем загрязнения воздуха в Приморском крае, что обусловлено большим количеством автотранспорта и атмосферными выбросами производственных объектов [14]. Кроме того, на химический состав осадков Приморского края, расположенного на пути следования воздушных масс из Китая, КНДР и Японии, влияют аэропромвыбросы этих государств [15], а также близость моря.

Определение химического состава атмосферных осадков осуществлялось стандартными методами (атомной адсорбции, ионной хроматографии, титриметрии, спектрофотометрии, нефелометрии и потенциометрии) в лаборатории гидрохимии и химии атмосферы Лимнологического института СО РАН (г. Иркутск) и в лаборатории мониторинга загрязнения атмосферы и почв Приморского центра мониторинга окружающей среды (г. Владивосток). Точность химических анализов и качество получаемых данных постоянно контролируются участием в ежегодных интеркалибрациях в рамках программы ЕАНЕТ и ВМО [11, 16].

## Результаты и обсуждение

В течение исследуемого периода среднегодовая минерализация атмосферных осадков на ст. Приморская варьировала в пределах 13,4–16,4 мг/дм<sup>3</sup>, ст. Листвянка – 5,1–9,0 мг/дм<sup>3</sup>. Невысокая минерализация осадков ст. Листвянка, сравнимая с величинами, полученными на большинстве станций фонового уровня Глобальной службы атмосферы ВМО [5], обусловлена удаленностью ее от промышленных объектов гг. Иркутск и Ангарск, а также отсутствием в поселке крупных источников загрязнения воздуха. Более высокая минерализация осадков ст. Приморская связана, прежде всего, с ее географическим положением. С одной стороны, воздушные массы, несущие осадки, при движении со стороны Японского моря обогащаются морским аэрозолем, что повышает их минерализацию. С другой стороны, минерализация осадков увеличивается при выходе циклонов из промышленных районов Китая, Кореи при траекториях воздушных масс с западной составляющей [6, 7]. Кроме того, при северо-западных переносах воздушных масс ст. Приморская находится

под влиянием атмосферного загрязнения г. Уссурийска, с 2007 г. включенного в Приоритетный список городов России с наибольшим уровнем загрязнения воздуха [5].

На ст. Листвянка от 2005 к 2011 г. наметился тренд повышения минерализации с одновременным уменьшением годового количества осадков. На ст. Приморская наблюдаются слабо выраженное общее уменьшение этих величин и их взаимно противоположные межгодовые колебания. Максимум минерализации отмечен в 2008 г., когда количество осадков снизилось до минимума за весь период наблюдений (рис. 1).

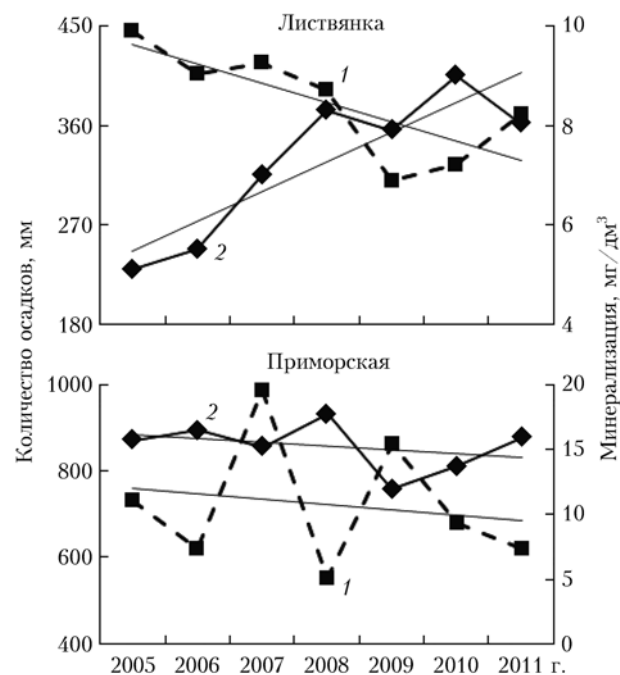


Рис. 1. Межгодовая изменчивость количества атмосферных осадков (1) и их минерализации (2)

Абсолютные концентрации большинства ионов в осадках ст. Приморская в среднем в 2–4 раза выше, чем в Листвянке. Содержание ионов преимущественно морского происхождения, натрия и хлоридов, выше в 6–7 раз. Ионами, определяющими минерализацию снега, являются сульфат и кальций. Основные ионы дождевых выпадений на ст. Приморская – сульфат и аммоний, на ст. Листвянка – сульфат и водород. Относительное содержание (%-экв.) ионов водорода в дождях Листвянки в 3 раза выше, чем Приморской (табл. 1).

В Листвянке кислотность осадков в среднем выше, чем на ст. Приморская. Среднегодовое взвешенное по объему осадков значение рН в Листвянке составило  $4,7 \pm 0,1$ , на ст. Приморская –  $4,9 \pm 0,2$ . В Листвянке наиболее повторяемы значения рН в интервале 4,5–5, в то время как на Приморской 5–6. В то же время отмечается практически равное количество более кислых осадков диапазона 4–4,5 (табл. 2).

От 2005 к 2011 г. заметны уменьшение среднегодового значения рН на ст. Приморская и незначительное повышение – на ст. Листвянка. Увеличение

Таблица 1

Среднеголетний ионный состав атмосферных осадков на станциях мониторинга Приморская и Листвянка (2005–2011 гг.)

Станция	Период	С	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Приморская	холодный	мг/дм <sup>3</sup>	1,51	6,21	3,87	2,27	1,22	0,68	2,20	0,33	1,10	
		%-экв.	4,8	<b>21,9</b>	12,1	11,1	8,6	3,1	<b>18,2</b>	4,7	11,5	3,9
	теплый	мг/дм <sup>3</sup>	1,40	4,77	2,33	1,39	0,65	0,46	1,08	0,19	1,29	
		%-экв.	5,1	<b>24,8</b>	10,1	10,9	6,6	2,6	11,8	3,3	<b>18,5</b>	6,2
Листвянка	холодный	мг/дм <sup>3</sup>	0,48	2,73	2,77	0,30	0,24	0,15	1,26	0,15	0,35	
		%-экв.	2,5	<b>24,0</b>	20,7	3,4	4,2	1,6	<b>24,5</b>	5,0	8,1	5,7
	теплый	мг/дм <sup>3</sup>	0,27	2,76	1,10	0,23	0,09	0,13	0,52	0,08	0,43	
		%-экв.	1,1	<b>31,4</b>	10,7	4,1	2,3	1,5	13,0	3,1	<b>14,4</b>	17,7

Таблица 2

Повторяемость различных величин рН в атмосферных осадках станций Листвянка и Приморская (2005–2011 гг.), %

Год	Станция	Повторяемость рН, %						
		рН	4–4,5	4,5–5	5–5,5	5,5–6	6–6,5	6,5–7
2005	Листвянка	15	52	20	11	3	—	—
	Приморская	7	13	24	34	13	7	—
2011	Листвянка	13	46	16	14	6	3	—
	Приморская	16	21	17	24	17	2	—
Среднее	Листвянка	13	43	25	12	5	4	2
	Приморская	12	17	24	24	13	8	3

рН в Листвянке произошло из-за роста этой величины в снеговых выпадениях, поскольку в дождях этот параметр изменился мало. На ст. Приморская регистрируется явное снижение рН в дождях, более значительное по сравнению с небольшим увеличением рН снега (рис. 2).

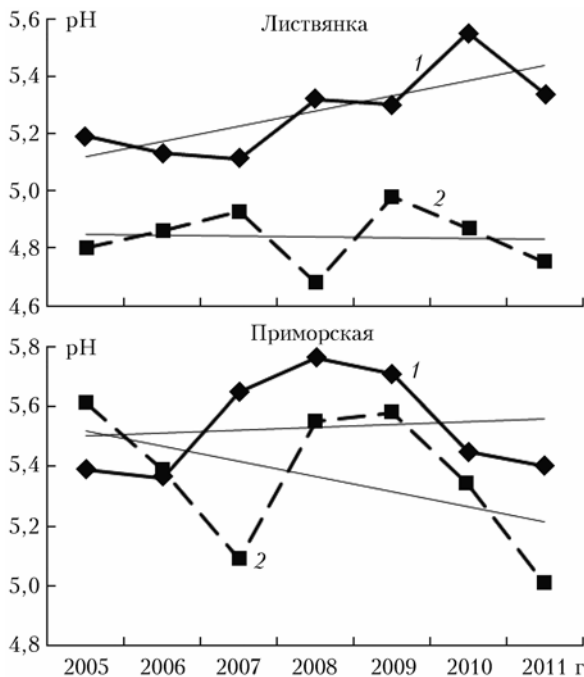


Рис. 2. Межгодовая изменчивость величины рН в атмосферных осадках теплого и холодного периодов (1 – снег, 2 – дождь)

Во внутригодовом ходе наиболее низкие значения рН приходится преимущественно на летние и осенние месяцы, что хорошо согласуется с минимумом минерализации в этот период и максимумом количества выпадающих осадков (рис. 3, табл. 3).

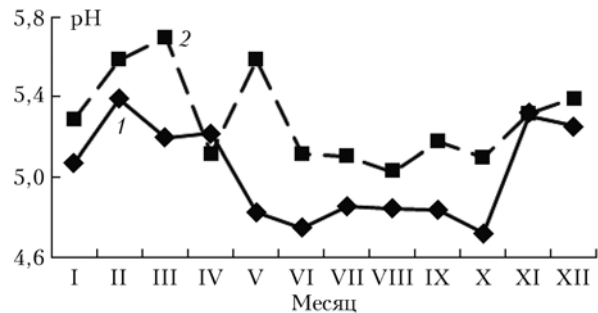


Рис. 3. Внутригодовая изменчивость средневзвешенной по объему осадков величины рН в атмосферных осадках (1 – Листвянка, 2 – Приморская)

Рассмотрено межгодовое изменение концентраций основных ионов, вызывающих закисление осадков – нитратов и сульфатов (неморского происхождения). Как видно из рис. 4, содержание сульфатов на ст. Приморская от 2005 к 2011 г. резко уменьшилось (в 2,8 раза), что хорошо согласуется с тенденцией, отмечаемой в осадках Китая в последние годы [3, 4].

В Листвянке концентрации этого компонента на 30% увеличились, как и выбросы диоксида серы в Иркутской области (на 40%) [17]. Концентрации нитратов возросли на обеих станциях, в Листвянке в 2,6 раза, на ст. Приморская – в 1,7 раза (рис. 4).

Месячное количество осадков на станциях Листвянка и Приморская в 2005–2011 гг., мм

Станция	Месяц											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Листвянка	9,7	8,5	11,4	24,8	29,5	80,1	85,6	88,0	38,3	14,4	10,1	14,1
Приморская	12,0	26,4	39,9	63,7	76,6	72,3	97,7	104,8	79,0	85,7	33,3	29,2

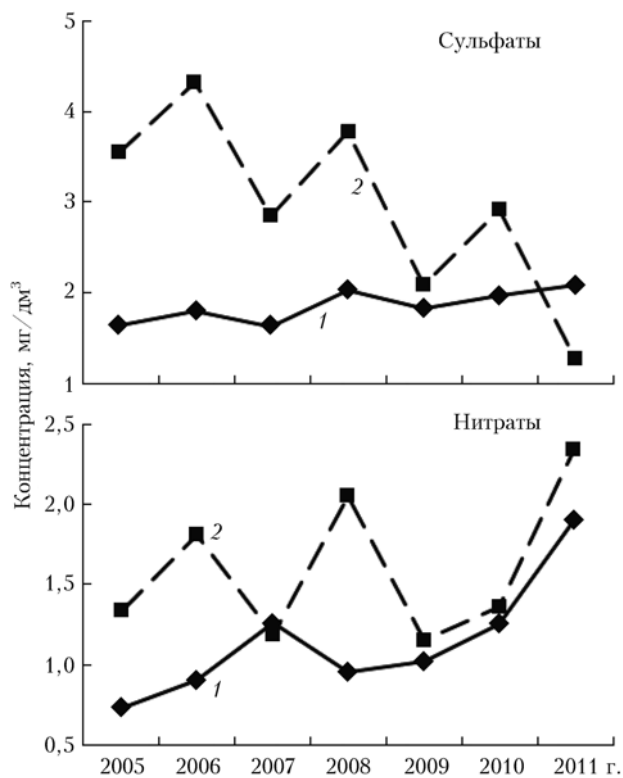


Рис 4. Межгодовая изменчивость концентраций сульфатов и нитратов в атмосферных осадках (1 – Листвянка, 2 – Приморская)

Рост содержания нитратов в Листвянке обусловлен, скорее всего, увеличением за рассматриваемый период объемов выбросов оксидов азота в целом по Иркутской области (на 70%), а также количества автотранспорта в поселке в результате развития туристической зоны [17]. Абсолютные концентрации сульфатов и нитратов в осадках на ст. Приморская в среднем примерно в 2 раза выше, чем на ст. Листвянка, хотя выбросы газов-предшественников этих компонентов от стационарных источников в Приморском крае значительно ниже, чем в Иркутской области (диоксида серы в 2,5 раза, оксидов азота в 4 раза) [14, 17]. Следовательно, более высокие концентрации сульфатов и нитратов обусловлены поступлением оксидов серы и азота от источников, расположенных за пределами Приморского края.

Для определения преобладающего вклада анионов сильных кислот в закисление осадков рассчитано отношение эквивалентных концентраций нитратов и сульфатов. Получено, что в теплый период среднее за время наблюдений отношение  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  в осадках станций Листвянка и Приморская практически

не отличается и составляет 0,4. Это указывает на больший вклад сульфатов в подкисление дождей. Другая ситуация наблюдается в холодный период. В Листвянке отношение в среднем равно 1, на Приморской – 0,6. Следовательно, в Листвянке нитраты вносят равный вклад с сульфатами в формирование кислотности снеговых выпадений. На ст. Приморская вклад нитратов в холодный период выше, чем в теплый, но в целом сульфаты остаются главным подкислителем снеговых выпадений. Вследствие роста концентраций нитратов отношение  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  в снегу Листвянки от 2005 к 2011 г. увеличилось, указывая на возрастание вклада нитратов в формирование его кислотности. О значимой роли нитратов в ионном составе снега Листвянки свидетельствует и их относительное содержание, в 1,7 раза превышающее эту величину на ст. Приморская (см. табл. 1).

Данные за 2011 г. для ст. Приморская оказались резко отличными от среднепогодных. Отношение концентраций  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  выросло в 4–5 раз как в снегу, так и в дожде. Это произошло за счет уменьшения концентраций сульфатов почти в 2 раза и увеличения содержания нитратов в 1,7 раза (по сравнению с 2010 г.). Одновременно произошло столь же резкое увеличение концентраций ионов аммония в снегу (в 1,9 раза) и более значимо хлоридов (в снегу в 2,4 раза, дожде в 3,7 раза), что привело к главенствованию хлоридов среди анионов в осадках 2011 г., чего не отмечалось ранее. В итоге такой перестройки ионного состава величина pH снега резко возросла с 5 до 5,4, а дождей снизилась с 5,2 до 4,7 (см. рис. 3).

Для выявления возможных источников загрязнения компонентов, влияющих на химию и особенно кислотность осадков, проведен анализ траекторий переноса воздушных масс в район станций Приморская и Листвянка (модель HYSPLIT – Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) [18]. По архивным метеорологическим данным для каждого дня 2011 г. построены траектории движения воздушных масс на высотах 500, 800 и 1200 м. Получено, что на ст. Приморская в 2011 г. преобладал северо-западный (42% случаев) перенос. Переносы в других направлениях распределились следующим образом: юго-западный перенос 19, западный 12, северный 11%. Реже всего встречались воздушные массы, приносимые с востока (2%) и юга (3%), т.е. вклад морского аэрозоля в химический состав атмосферных осадков в 2011 г. был минимальным.

Кислые осадки с высокими концентрациями сульфатов, нитратов, хлоридов и аммония в 2011 г. выпадали на ст. Приморская в основном, когда

Примеры направления переноса воздушных масс при выпадении кислотных атмосферных осадков на ст. Приморская в 2011 г.

Дата	рН	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>				
		Сульфаты	Нитраты	Хлориды	Аммоний	Перенос
15.04	4,42	19	8,5	12,3	1,8	ЮЗ, З
23.06	3,73	3	5,1	3,3	1,4	МЦ, В
3.07	3,81	4,1	2,4	1,9	1,6	Ю, ЮЗ
28.07	4,62	2,8	12,7	2,7	0,5	ЮВ
9.10	4,17	3	2,5	27	7,0	ЮЗ
26.11	3,7	14,6	9,0	2,9	2,8	ЮЗ

воздушные массы приходили с юго-запада, т.е. с территории КНР и КНДР (табл. 4).

О доминировании юго-западного переноса при выпадении кислотных осадков на ст. Приморская в 2003–2009 гг. говорится и в работе [7]. Следовательно, аномалии, выявленные в химическом составе осадков ст. Приморская, не связаны с резким изменением в направлении переноса воздушных масс. Скорее всего, они обусловлены появлением новых источников выбросов рассматриваемых компонентов на территории сопредельных государств. Дальнейшие исследования покажут правоту такого предположения.

В редких случаях, когда воздушные массы перемещаются с юго-востока и концентрации нитратов при этом резко увеличиваются (табл. 4), можно говорить о влиянии на состав осадков региональных антропогенных источников. Наиболее вероятным источником такого количества нитратов могут быть загрязненные воздушные массы со стороны г. Партизанска, расположенного юго-восточнее ст. Приморская. Уровень загрязнения воздуха в городе оценивается как ориентировочно высокий [14].

В Листвянке в 2011 г. наиболее кислые осадки (рН 4,16–4,63) выпадали при доминирующем (39% случаев) северо-западном переносе воздушных масс. Концентрации сульфатов и нитратов на этой станции, в отличие от ст. Приморская (табл. 4), не поднимались выше 3,5 мг/дм<sup>3</sup>, что говорит о постоянном воздействии на осадки в Листвянке одних и тех же источников эмиссии кислотных газов. Источники загрязнения атмосферы, влияющие на осадки на ст. Приморская, более разнообразны, что и приводит к большей вариативности их ионного состава.

### Заключение

Сравнительное изучение химического состава атмосферных осадков станций Листвянка и Приморская в 2005–2011 гг. показало следующее. Минерализация осадков на ст. Приморская в среднем в 2 раза выше, чем в Листвянке. Однако закислены больше осадки Листвянки. К 2011 г. на ст. Приморская минерализация и рН осадков уменьшились, в Листвянке – увеличились. На кислотность осадков все больше влияют нитраты, содержание которых на

обеих станциях возросло. Одним из факторов снижения величины рН в осадках станций является перенос кислотных компонентов от региональных антропогенных источников. На ст. Приморская на химический состав осадков также влияют трансграничный перенос загрязненных воздушных масс из промышленных районов сопредельных государств.

1. Fowler D., Cape N., Malcolm H., Smith R. Long term changes in the wet and dry deposition of sulfur and nitrogen compounds in NW Europe and their cause // Abstract of the 8-th International Conference on Acid Deposition, 16–18 June, Beijing, China, 2011. P. 88.
2. Nilles M.A., Ludtke A.S. Trends of wet atmospheric deposition of sulfate and nitrogen in the United States // Abstract of the 8-th International Conference on Acid Deposition, 16–18 June, Beijing, China, 2011. P. 86.
3. Tang J., Xu X., Ba J., Hou Q. The precipitation acidity over China during 1992–2009 // Abstract of the 8-th International Conference on Acid Deposition, 16–18 June, Beijing, China, 2011. P. 82–83.
4. Xu X., Tang J., Yu X., Cheng H., Wang Sh. Observed acid deposition in China: history and current status // Abstract of the 8-th international Conference on Acid Deposition, 16–18 June, Beijing, China, 2011. P. 91–92.
5. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2010 г. М.: Росгидромет, 2011. 188 с.
6. Кондратьев И.И. Трансграничный фактор в изменчивости химического состава осадков на юге Дальнего Востока России // География и природные ресурсы. 2009. № 3. С. 31–37.
7. Муха Д.Э., Кондратьев И.И., Мезенцева Л.И. Трансграничный перенос кислотных осадков циклонами Восточной Азии на юг Дальнего Востока России // География и природные ресурсы. 2012. № 2. С. 21–26.
8. Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Анохин Ю.А., Прохорова Т.А. Кислотность атмосферных выпадений в регионе Байкала // Метеорол. и гидрол. 1991. № 1. С. 55–60.
9. Марченко О.Ю., Мордвинов В.И., Антохин П.Н. Исследование долговременной изменчивости и условий формирования атмосферных осадков в бассейне реки Селенги // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 12. С. 1084–1090.
10. Нецветова О.Г., Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Кобелева Н.А., Погодаева Т.В. Химический состав снежного покрова в заповедниках Прибайкалья // География и природные ресурсы. 2004. № 1. С. 66–72.

11. URL: <http://www.acap.asia>
12. *Technical Documents for Wet Deposition Monitoring in East Asia*. 2000. 29 p.
13. *О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2010 г.*: Государственный доклад. М., 2012. 410 с.
14. *Доклад об экологической ситуации в Приморском крае*. Владивосток, 2011. 67 с.
15. URL: [http://www.pacificinfo.ru/data/cdrom/11/html/2\\_1\\_2\\_3.html](http://www.pacificinfo.ru/data/cdrom/11/html/2_1_2_3.html)
16. URL: <http://qasac-americas.org>
17. *О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2010 году*: Государственный доклад. Иркутск, 2011. 399 с.
18. *Draxler R.R., Hess G.D.* Description of the HYSPLIT-4 modeling system. US Environmental Protection Agency Technical Memorandum ERL ARL-224, National Oceanic and Atmospheric Administration, Silver Springs, MD. December 1997. 27 p.

*O.G. Netsvetayeva, E.V. Chipanina, V.A. Obolkin, E.A. Zimnik, N.P. Sez'ko, I.N. Lopatina, T.V. Khodzher.* **Peculiarities of chemistry of atmospheric precipitations at stations Listvyanka (Irkutsk region) and Primorskaya (Primorye territory).**

Results of studies of ion composition and acidity of atmospheric precipitations at two rural stations of EANET network – Listvyanka (Irkutsk district) and Primorskaya (Primorskiy district) – are considered for period 2005–2011. The studies have shown that precipitations at Listvyanka station in average have lower mineralization but higher acidification as compared with Primorskaya site. During considered period at Listvyanka station the mineralization and pH of precipitations increased while at Primorskaya station they decreased. The contribution of nitrates into precipitation and their concentrations acidity have been growing during the considered period and their concentrations. Model HYSPLIT was used to estimate the influence of possible external sources on formation of chemical composition of precipitation. Analysis of air mass back trajectories has shown that the lowest precipitation pH at Primorskaya station in 2011 was observed during the entering of south-west cyclones from territories of China and Korea. In Listvyanka, higher precipitation acidity took place with air mass transfer from north-west, when precipitations were formed over industrial regions of East Siberia.