

УДК 551.510.42+551.510.3

Динамика химического состава атмосферных осадков в Байкальском регионе

О.Г. Нецеваева, Н.А. Онищук, Е.А. Зимник, Н.П. Сезько,
И.Н. Доля-Лопатина, Т.В. Ходжер*

Лимнологический институт СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

Представлены результаты многолетних исследований (1999–2010 гг.) ионного и элементного состава атмосферных осадков на станциях мониторинга Байкальского региона (Иркутск, Листвянка, Монды). Расчитаны годовые потоки изучаемых компонентов на подстилающую поверхность. Рассмотрены различные факторы, влияющие на межгодовую и внутригодовую динамику химического состава осадков. Показано, что в Иркутске и Листвянке суммарное содержание основных ионов и водорастворимых элементов в осадках увеличилось. На ст. Листвянка повысилась кислотность дождей.

Ключевые слова: мониторинг, атмосферные осадки, химический состав, сумма ионов, концентрации ионов и элементов, pH, влажное выпадение, Байкальский регион; monitoring, precipitation, chemical composition, sum of ions, concentration of ions and elements, pH, wet deposition, Baikal region.

Введение

В 130 городах России уровень загрязнения воздуха характеризуется как высокий и очень высокий ($\text{ИЗА} > 7$). На территории Иркутской области, где темпы роста объемов производства промышленной продукции превышают средние по Сибирскому федеральному округу, количество таких городов в разные годы колебалось в пределах 6–9 [1, 2]. Следовательно, проблема чистого воздуха в Иркутской области и Байкальском регионе в целом существует уже давно. Об экологическом состоянии атмосферы региона можно судить по химическому составу выпадающих там осадков, поскольку он является важнейшей интегральной характеристикой загрязнения атмосферы. Его изучение необходимо для оценки современного экологического состояния атмосферы в Байкальском регионе и изменений, произошедших там за последнее десятилетие.

Материал и методы

Материалом для настоящей статьи послужили данные по химическому составу атмосферных осадков, отобранных за период 1999–2010 гг. на трех станциях круглогодичного мониторинга атмосферы,

характеризующих разный уровень антропогенной нагрузки в Байкальском регионе – г. Иркутск, пос. Листвянка, ст. Монды [3, 4]. В осадках определялись основные макроионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+), 20 микрокомпонентов, а также pH и удельная электропроводность. Определение ионов проводилось с использованием современных стандартных методов (высокоэффективной жидкостной хроматографии, атомной абсорбционной спектрофотометрии, фотоколориметрии, потенциометрии). Элементный состав растворимой фракции атмосферных осадков исследовался методом ИСП-МС [5].

Результаты и их обсуждение

Сумма ионов

В течение наблюдаемого периода наиболее минерализованными были атмосферные осадки на ст. Иркутск. Среднегодовое суммарное содержание ионов здесь составило $(20 \pm 8) \text{ мг/дм}^3$. Суммы ионов в осадках на станциях Листвянка и Монды в среднем в 3 и 5 раз ниже – $(6,7 \pm 2,3)$ и $(4,0 \pm 2,6) \text{ мг/дм}^3$ соответственно. Более высокая минерализация влажных выпадений в Иркутске связана с большой антропогенной нагрузкой, которой подвергается промышленный центр, уже более 15 лет входящий в приоритетный список городов России с наибольшим уровнем загрязнения атмосферы [1, 2].

Низкое суммарное содержание ионов на станциях Листвянка и Монды обусловлено удаленностью их от крупных промышленных объектов Иркутской области и Бурятии и отсутствием собственных крупных источников загрязнения воздуха. Изучение

* Ольга Григорьевна Нецеваева (r431@lin.irk.ru); Наталья Анатольевна Онищук (onischukl@lin.irk.ru); Екатерина Алексеевна Зимник (zimnik@lin.irk.ru); Наталья Петровна Сезько (se-nat@lin.irk.ru); Доля-Лопатина Ирина Николаевна (irok@lin.irk.ru); Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru).

межгодовой изменчивости химического состава атмосферных осадков в Байкальском регионе показало, что за последние 11 лет наметилась тенденция увеличения суммы ионов, особенно заметная с 2005 г. По сравнению с 2000 г. в 2010 г. сумма ионов в осадках Иркутска и Листвянки выросла в 1,5 раза (рис. 1). Резкое снижение рассматриваемой величины наблюдается в 2004–2005 гг. От 2005 к 2008 г. для всех станций сумма ионов постепенно увеличивается.



Рис. 1. Межгодовая динамика суммы ионов в атмосферных осадках на станциях мониторинга Байкальского региона и объемов выбросов загрязняющих веществ в Иркутской области

По данным элементного состава рассчитан суммарный показатель загрязнения (K_c), интенсивность которого определяется степенью накопления элемента загрязнителя по сравнению с природным фоном [6]. В качестве фоновой величины выбрано содержание элементов в осадках на ст. Монды. Получено, что для ст. Иркутск он изменяется в пределах 20–55, для ст. Листвянка 10–53. Максимальные значения K_c на станциях мониторинга наблюдались в 2008 г., минимальные – в 2007 г. Суммарный показатель загрязнения рассчитывался по формуле

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n-1),$$

где $K_c = c / c_\phi$, c – концентрация элемента, $\text{мкг}/\text{дм}^3$; c_ϕ – фоновая концентрация элемента, $\text{мкг}/\text{дм}^3$; n – число учитываемых элементов [6].

Рассмотрен также сезонный аспект изменчивости минерализации. Как видно из табл. 1, в Байкальском регионе сумма ионов выше в осадках холодного периода (в среднем в 1,3–2,1 раза). В меньшей степени эта закономерность выражена в Листвянке, более всего – на ст. Монды. Большая минерализация снега в исследуемом регионе обусловлена значительно меньшим количеством осадков в зимний период (в 4–5 раз) и большей загрязненностью атмосферы в отопительный сезон. Отмечаемый в целом рост суммы ионов в осадках произошел в основном за счет увеличения минерализации снега, которая в Иркутске и Листвянке выросла в 1,7 раза.

Одним из факторов, влияющих на динамику химического состава атмосферных осадков в Байкальском регионе, является количество загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу про-

мышленностью Иркутской области. Наиболее низкие выбросы были в 2004–2005 гг. (рис. 1).

Это отразилось прежде всего на осадках г. Иркутска, сумма ионов в которых снизилась в 1,7 раза по сравнению с 2003 г. С 2005 г. воздушные выбросы постепенно увеличиваются, достигая максимума в 2008 г. Одновременно повышается и сумма ионов на всех станциях. Возможно, именно увеличение количества загрязняющих веществ в атмосфере в 2008 г. вызвало рост суммы ионов в снеге ст. Монды до максимально наблюдаемого значения (табл. 1), несмотря на удаленность станции более чем на 300 км от промышленных центров Иркутской области.

Таблица 1
Динамика суммы ионов в атмосферных осадках на станциях мониторинга Байкальского региона, $\text{мг}/\text{дм}^3$

Год	Иркутск		Листвянка		Монды	
	Снег	Дождь	Снег	Дождь	Снег	Дождь
2000	24,3	15,9	5,6	6,9	6,2	1,9
2001	22,2	13,6	4,4	5,0	6,5	3,4
2002	36,8	11,8	6,9	6,4	5,0	5,1
2003	27,8	16,3	8,3	7,6	3,9	2,4
2004	22,9	8,6	6,1	4,8	5,5	2,6
2005	16,3	8,7	6,4	4,3	2,4	2,1
2006	20,1	15,8	6,0	5,3	6,2	1,6
2007	24,9	15,9	8,4	5,2	7,0	2,9
2008	27,1	22,5	9,5	6,5	13,1	2,3
2009	39,0	19,8	10,6	5,3	7,1	2,9
2010	37,5	19,6	9,6	6,1	3,5	4,0
Среднее	26,9	15,7	7,4	5,8	6,0	2,8

На количество загрязняющих веществ в атмосфере влияет и температура воздуха в холодный период. С 2007 по 2010 г. в Байкальском регионе отмечено постепенное снижение зимних температур воздуха, что увеличило количество сжигаемого топлива, выбросы загрязняющих веществ в атмосфере и соответственно сумму ионов в сугробах выпадениях Иркутска и Листвянки (см. табл. 1).

На величину минерализации влияет также годовое количество осадков. В Байкальском регионе за последние 10 лет отмечено уменьшение этого показателя в среднем на 10% [7]. Как видно из рис. 2, с уменьшением осадков суммарное содержание ионов в них растет. Именно снижением количества осадков в 2009 и 2010 гг. по сравнению с 2008 г. можно объяснить продолжающееся увеличение суммы ионов в осадках Иркутска, несмотря на снижение выбросов. В 2001 и 2004 гг. по сравнению с предшествующими годами количество осадков резко возросло, что на фоне уменьшения выбросов способствовало столь же резкому снижению суммы ионов.

Таким образом, совокупное влияние природных и антропогенных факторов (уменьшение количества осадков, увеличение объемов воздушных выбросов загрязняющих веществ) привело к постепенному увеличению суммы ионов в атмосферных осадках в Байкальском регионе.

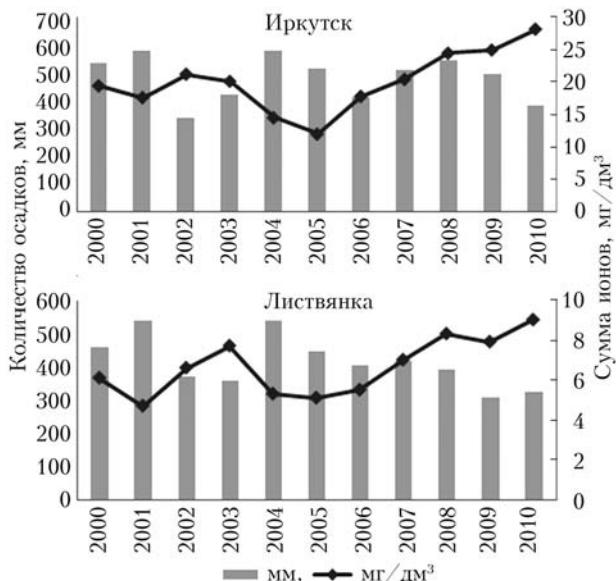


Рис. 2. Межгодовая динамика суммы ионов в атмосферных осадках и их количества на станциях мониторинга Байкальского региона

Концентрации ионов

Рассмотрена динамика содержания основных ионов во влажных выпадениях Байкальского региона. Ионами, определяющими минерализацию снега, на ст. Монды являются гидрокарбонат и кальций, в Иркутске и Листвянке – кальций и сульфат. Абсолютные концентрации этих ионов максимальны в Иркутске, в 3–5 раз выше, чем на других станциях (табл. 2).

Особенностью ионного состава снега Листвянки является очень высокое относительное содержание нитратов, в 3 раза выше, чем на станциях Иркутск и Монды. В последние годы оно даже выше, чем сульфатов, т.е. нитрат становится главным анионом снеговых вод. Абсолютные концентрации этого компонента мало отличаются от полученной величины для Иркутска. Причиной высоких концентраций нитратов в холодный период в Листвянке является увеличение концентраций оксидов азота в атмосфере в результате работы двигателей автотранспорта, поток которого на побережье оз. Байкал с каждым годом увеличивается. Анти-

циклональный тип погоды, характерный для Байкальского региона в зимний период, не способствует рассеиванию примесей, скапливающихся в атмосфере поселка.

Основные ионы атмосферных осадков теплого периода на станциях Листвянка и Монды – сульфат и аммоний, ст. Иркутск – сульфат и кальций. Содержание этих компонентов в Иркутске по сравнению с сельской и фоновой станциями выше в 2–6 раз. Максимальные концентрации сульфатов и кальция в осадках Иркутска приходятся на март – период наибольшего загрязнения воздуха в городе. Минимум отмечен в летние месяцы, когда количество осадков максимальны. В Листвянке максимум кальция смешен на февраль, когда наиболее высоко и содержание нитратов, которое превосходит аналогичный показатель в осадках Иркутска. Наивысшие концентрации главных компонентов дождей – сульфатов и аммония – в Листвянке отмечены в мае, когда, как правило, в регионе начинаются лесные пожары. На этот же период приходится максимум ионов аммония и на остальных станциях наблюдений. В отличие от других компонентов ионного состава на станциях Листвянка и Монды минимум концентраций ионов аммония наблюдается в декабре–январе, а не летом.

В межгодовой динамике к 2010 г. отмечается увеличение среднегодовых концентраций сульфатов и кальция на станциях Иркутск и Листвянка, гидрокарбонатов – на всех станциях, нитратов – только в Листвянке. Содержание ионов аммония в атмосферных осадках Байкальского региона за время наблюдений не подверглось существенным изменениям.

Величина pH

Вместе с ионным составом изучалась и динамика показателя pH в атмосферных осадках. Наиболее высокие среднегодовые величины pH ($5,94 \pm 0,18$) определены в осадках Иркутска, наиболее низкие ($5,12 \pm 0,29$) – Листвянки. На всех станциях (особенно в Иркутске) pH дождей, как правило, ниже, чем снега. Среднемноголетние значения pH снеговых и дождевых выпадений для Иркутска составили $6,47 \pm 0,34$ и $5,56 \pm 0,26$, для Листвянки – $5,22 \pm 0,19$ и $5,02 \pm 0,49$, для ст. Монды – $6,15 \pm 0,52$ и $5,48 \pm 0,19$ соответственно.

Таблица 2

Среднемноголетний ионный состав атмосферных осадков на станциях мониторинга Байкальского региона (2000–2010 гг.)

Станция	Период	c	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+
Иркутск	холодный	мг/дм ³	6,38	7,48	2,75	2,63	1,57	0,51	4,18	0,47	0,99
		%-экв.	13,9	20,4	7,6	7,3	6,5	1,5	27,5	5,1	8,6
	теплый	мг/дм ³	3,61	4,78	1,67	0,94	0,40	0,82	2,08	0,26	0,95
		%-экв.	7,7	27,5	8,2	4,4	2,3	2,5	20,6	4,4	16,7
Листвянка	холодный	мг/дм ³	0,34	2,43	2,59	0,25	0,21	0,15	1,06	0,14	0,29
		%-экв.	2,2	24,3	20,6	3,4	4,0	1,9	24,2	5,5	7,3
	теплый	мг/дм ³	0,37	2,57	1,20	0,24	0,11	0,15	0,54	0,08	0,50
		%-экв.	1,8	30,4	11,9	4,0	2,6	1,8	13,5	3,4	16,0
Монды	холодный	мг/дм ³	2,31	1,06	0,63	0,22	0,13	0,14	0,88	0,11	0,24
		%-экв.	20,9	15,8	7,1	5,6	3,9	2,4	28,5	5,9	8,0
	теплый	мг/дм ³	0,69	0,82	0,60	0,17	0,06	0,10	0,30	0,04	0,33
		%-экв.	5,6	21,5	13,9	6,7	2,9	2,7	12,1	3,3	20,5

Более низкие величины рН в теплый период обусловлены меньшим содержанием в атмосфере щелочных компонентов, которые вымываются более частыми, чем в холодный период, осадками. Так, в снеговых выпадениях Листвянки средняя за 12 лет исследований величина отношения эквивалентных концентраций основных ионов, определяющих кислотность осадков, $\text{Ca}^{2+}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ составила 0,57. В дождях она была существенно ниже (0,37) из-за более низких, чем в холодный период, концентраций кальция и более высокого содержания сульфатов (см. табл. 2). Во внутригодовой динамике в Листвянке наибольшая кислотность осадков отмечена в мае и августе, наименьшая — в феврале—марте, когда суммы ионов наиболее высоки. На станциях Иркутск и Монды максимум концентрации ионов водорода приходится на июнь—июль, минимум соответствует месяцам холодного периода.

Рассмотрение динамики среднегодовой величины рН показало, что в осадках на станциях Иркутск и Монды за время наблюдений она практически не изменилась. Это произошло вследствие того, что показатель рН снеговых вод от начала мониторинга к 2010 г. снизился, а дождевых — увеличился (рис. 3).

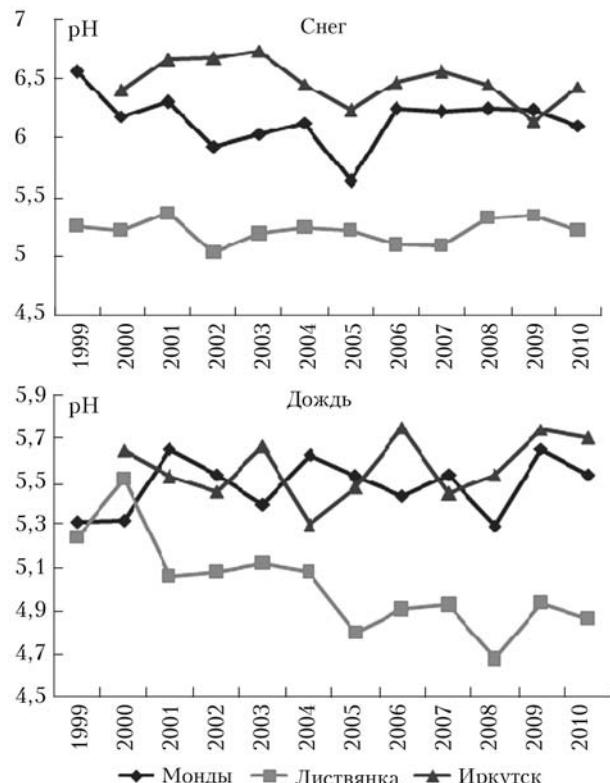


Рис. 3. Межгодовая динамика величины рН в атмосферных осадках теплого и холодного периодов на станциях мониторинга Байкальского региона

В Листвянке кислотность атмосферных осадков в целом повысилась из-за резкого уменьшения рН дождей, поскольку кислотность снега мало изменилась. Причиной роста кислотности дождей в поселке, вероятно, является использование ком-

панией «Иркутскэнерго» в последние годы в качестве топлива местных высокосернистых и высокозольных углей [2]. В Иркутске осаждается большая часть зольной фракции воздушных выбросов ТЭЦ и котельных, поэтому избыточная кислотность сульфатов и нитратов здесь в большей степени нейтрализована кальцием. Отношение $\text{Ca}^{2+}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ в Иркутске за последние 5 лет составило 0,70. В Листвянке, куда по долине р. Ангары (в результате преобладания в регионе ветров северо-западной четверти) переносятся газовые составляющие воздушных выбросов промышленных предприятий Иркутской области, отношение ионов в 2 раза ниже. Это означает, что анионы сильных кислот в дождях поселка нейтрализованы только на треть, поскольку, хотя содержание нитратов и особенно сульфатов здесь ниже, чем в городе (в 1,4–1,9 раза), концентрация кальция меньше в 4 раза (см. табл. 2).

Как видно из табл. 3, с 2000 по 2010 г. количество кислых осадков ($\text{pH} < 5,0$) в Листвянке увеличилось в 1,6 раза. Максимальное их количество выпало в 2005 г., когда суммарные концентрации ионов в осадках были низки. Наиболее повторяемы в поселке осадки диапазона 4,5–5. Начиная с 2007 г. их количество постепенно уменьшается. В то же время отмечается рост количества (в 7 раз) еще более кислых осадков ($\text{pH} 4–4,5$). Максимум выпадения наиболее кислых осадков приходился на 2008 г. (см. рис. 3), когда объемы воздушных выбросов в Иркутской области были наиболее высоки. В Иркутске количество осадков с рН ниже 5 к 2010 г. снизилось в 1,5 раза. Максимум их выпадения отмечен в 2007 г., когда количество осадков резко возросло по сравнению с 2006 г. (на 95 мм).

Таблица 3
Повторяемость (%) атмосферных осадков с $\text{pH} < 5,0$
на станциях мониторинга Байкальского региона

Год	Иркутск	Листвянка	Монды
2000	14	29	3
2001	16	32	3
2002	20	50	7
2003	7	36	5
2004	11	30	3
2005	19	67	0
2006	15	63	0
2007	21	57	0
2008	18	51	7
2009	5	50	0
2010	9	45	8

Влажное выпадение ионов и тяжелых металлов

На основе данных о концентрациях изучаемых компонентов и количество атмосферных осадков рассчитано их выпадение на подстилающую поверхность Байкальского региона (табл. 4, 5).

В сравнении с фоновой станцией в промышленном центре выпадает в 3–7 раз больше ионов и в 1,5–7 раз — элементов. По сравнению с Листвянкой в Иркутске потоки большинства ионов выше в среднем в 2–3 раза, потоки металлов — в 1,5–2,5 раза. Исключение составляют нитраты, медь

Таблица 4

Влажное выпадение ионов на станциях мониторинга (2000–2010 гг.), кг/га/год

Станция	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+
Иркутск	5,5 – 14,2	8,9 – 19,5	3,7 – 7,1	1,3 – 3,8	0,7 – 1,9	0,5 – 4,5	4,3 – 7,8	0,5 – 0,8	1,6 – 3,4
	8,1	14,6	5,4	2,2	1,0	0,9	5,9	0,7	2,8
Листянка	0,2 – 2,3	5,7 – 11,7	3,1 – 7,1	0,3 – 1,1	0,2 – 0,5	0,2 – 0,8	1,3 – 3,4	0,2 – 0,4	0,8 – 1,8
	0,8	8,0	5,0	0,8	0,4	0,5	2,0	0,3	1,4
Монды	0,6 – 4,1	0,6 – 3,6	0,5 – 2,1	0,1 – 0,8	0,1 – 0,2	0,1 – 0,4	0,2 – 1,1	0,03 – 0,15	0,2 – 1,9
	1,7	2,5	1,6	0,5	0,2	0,2	0,8	0,11	0,9

Примечание. Диапазоны выпадений: в числителе минимум–максимум; в знаменателе — среднее значение.

Таблица 5

Влажное выпадение тяжелых металлов на станциях мониторинга (2006–2010 гг.), мкг/м²/год

Станция	Cu	Zn	Ni	Pb	Mn
Иркутск	10,6 – 24,7	67,1 – 307,4	5,2 – 8,9	1,0 – 3,6	54,8 – 156,7
	15,6	152,8	6,9	2,5	96,9
Листянка	6,3 – 21,1	85,3 – 139,6	5,9 – 9,7	3,6 – 13,1	27,2 – 64,3
	15,6	106,8	7,7	6,9	47,3
Монды	3,6 – 5,8	20,2 – 23,8	1,1 – 2,4	0,2 – 1,2	11,7 – 35,0
	4,9	22,1	1,9	0,9	28,8

Примечание. То же, что к табл. 4.

и никель, количество которых практически не различается. Концентрации и потоки свинца в Иркутске значительно ниже, чем на сельской станции (табл. 5), что, скорее всего, объясняется сорбцией этого элемента на твердых выбросах предприятий теплоэнергетики, поскольку в водонерастворимой фракции атмосферных осадков промышленного центра свинца содержится больше, чем в осадках поселка [5]. В Листянке из-за повышенной кислотности осадков в течение года растворимость металлов возрастает, что приводит к увеличению их концентраций.

К 2010 г. наметился тренд снижения величин выпадений изучаемых компонентов, что в основном связано с уменьшением количества атмосферных осадков в последние 10 лет в Байкальском регионе [7]. Исключение составляют потоки ионов водорода, которые в Листянке за время исследований выросли. Максимумы выпадения соответствуют 2006 и 2008 гг. В Иркутске тенденция увеличения потоков ионов водорода выражена слабее, чем в Листянке. Максимумы приходятся на 2004 и 2008 гг. Как правило, они отмечаются в периоды резкого увеличения количества осадков и концентраций ионов.

Заключение

Исследования 1999–2010 гг. на станциях мониторинга атмосферы Байкальского региона свидетельствуют о произошедшем увеличении минерализации атмосферных осадков в результате увеличе-

ния объемов выбросов загрязняющих веществ и уменьшения количества осадков. Отмеченные изменения касаются преимущественно снеговых выпадений и наиболее выражены в течение последних 5 лет исследований. Наблюдается увеличение концентраций сульфатов и кальция на станциях Иркутск и Листянка, гидрокарбонатов — на всех станциях, нитратов — в Листянке. На ст. Листянка наметился тренд повышения кислотности дождей и выпадений ионов водорода. Потоки остальных компонентов имеют тенденцию к снижению из-за уменьшения количества осадков, более значимого, чем увеличение концентраций элементов. Величины концентраций и выпадений с атмосферными осадками большей части изучаемых показателей максимальны на ст. Иркутск.

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 г. М.: Росгидромет, 2010. 177 с.
2. О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2010 году: Государственный доклад. Иркутск, 2011. 399 с.
3. Нецветаева О.Г., Ходжер Т.В., Оболкин В.А., Кобелева Н.А., Голобокова Л.П., Коровякова И.В., Чубаров М.П. Химический состав и кислотность атмосферных осадков в Прибайкалье // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13, № 6. С. 618–621.
4. Нецветаева О.Г., Голобокова Л.П., Макухин В.Л., Оболкин В.А., Кобелева Н.А. Экспериментальные и теоретические исследования ионного состава атмосферных осадков в регионе Южного Байкала //

- Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 5–6. С. 432–437.
5. Онищук Н.А., Ходжер Т.В. Элементный состав атмосферных выпадений на Байкальской природной территории // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 6. С. 579–584.
6. Саев И.О., Ревич Е.П. Янин Б.А. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
7. Густокашина Н.Н. Многолетние изменения основных элементов климата на территории Предбайкалья. Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2003. 107 с.

O.G. Netsvetaeva, N.A. Onishchuk, E.A. Zimnik, N.P. Sez'ko, I.N. Dolya-Lopatina, T.V. Khodzher.
Dynamics of the chemical composition of the precipitation in the Baikal region.

The results of 1999–2010 investigations of the ion and element composition of atmospheric precipitation sampled at the monitoring sites of Baikal region (Irkutsk, Listvyanka, and Mondy) are presented. Atmospheric fluxes of studied components on the underlying surface are calculated. Different factors influencing on the interannual and annual dynamics of the chemical composition of atmospheric precipitation are considered. It is shown that the total content of main ions and water-soluble elements at Irkutsk and Listvyanka sites was increased. At Listvyanka site, the acidity of rains was raised.