

СТАТЬИ

УДК 551.577.13

**ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИЙ ОСНОВНЫХ ИОНОВ
В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ
НА ТЕРРИТОРИИ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ С 2011 ПО 2020 Г.**

^{1,2}Галушин Д.А., ²Авдеев С.М., ^{1,3}Громов С.А.

¹ФГБУ Институт глобального климата и экологии им. академика Ю.А. Израэля,
Москва, e-mail: galushin2012@yandex.ru;

²ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА
имени К.А. Тимирязева», Москва, e-mail: avdeev@rgau-msha.ru;

³ФГБУН Институт географии Российской академии наук, Москва, e-mail: gromov@igras.ru

С развитием промышленности и расширением использования транспорта все более актуальными становятся вопросы о сохранении природной среды и минимизации последствий регионального влияния загрязнения атмосферы, проявляющегося в виде кислотных осадков. Ежегодно от антропогенных и естественных источников в атмосферу поступает большое количество аэрозолей и газовых примесей (в основном это соединения серы и азота), и формирующиеся из них при фотохимических реакциях кислотные выпадения наносят ущерб экосистеме водоемов, вызывают повреждения растений и лесов, закисляют почвы. Именно поэтому химический состав атмосферных осадков является важным аспектом при анализе состояния окружающей среды. В данной работе рассматривается химический состав осадков на территории Иркутской области, проводится оценка уровней концентраций за последнее десятилетие и анализируются характерные причины пространственно-временной изменчивости этих показателей. Основным ионом в атмосферных осадках Иркутской области являются сульфаты, и наибольшая их концентрация отмечается на станциях, где наблюдается локальное загрязнение. Однако в последнее время в связи с закрытием предприятий и модернизацией технологий на действующих заводах удалось снизить выбросы серы и других веществ в атмосферу, что благоприятно сказывается на окружающей среде региона. Так, на ст. Черемхово концентрация сульфатов в атмосферных осадках снизилась более чем в 3 раза. Для исследователей в области экологии и трансграничного переноса загрязняющих веществ Иркутская область представляет особый интерес, поскольку она является одним из регионов, окружающих самое большое и самое глубокое озеро в Евразии – Байкал, охрана состояния которого является целью нескольких государственных программ и федеральных проектов.

Ключевые слова: кислотные осадки, химический состав осадков, загрязнение атмосферы, сера, азот, Иркутская область

**ESTIMATION OF BASIC IONS CONCENTRATIONS
IN ATMOSPHERIC PRECIPITATION
IN THE IRKUTSK REGION FROM 2011 TO 2020**

^{1,2}Galushin D.A., ²Avdeev S.M., ^{1,3}Gromov S.A.

¹*Yu.A. Izrael Institute of Global Climate and Ecology, Moscow,
e-mail: galushin2012@yandex.ru;*

²*Russian State Agrarian University – MTA named K.A. Timiryazev, Moscow,
e-mail: avdeev@rgau-msha.ru;*

³*Institute of Geography of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
e-mail: gromov@igras.ru*

With the development of industry and wide-spread using of transport, the issues of preserving the natural environment and minimizing the regional effects of air pollution like acid precipitation are becoming more and more urging. Every year a large amount of aerosols and gaseous impurities (mainly sulfur and nitrogen compounds) are emitted into the atmosphere from anthropogenic and natural sources, and after transformation them due to photochemical reactions acid precipitation makes negative effects on the fresh water ecosystems, causes damage to plants and forests, does acidifying soils. That is why the chemical composition of atmospheric precipitation is an important factor in the analysis of the state of the environment. In this paper, the chemical composition of precipitation in the Irkutsk region is considered, as well as an assessment of concentrations over the past decade and the characteristic causes of their spatial and temporal variability are analyzed. Sulfates are the main ion in atmospheric precipitation in the Irkutsk region, and their highest concentration is observed at stations where local pollution is observed. However, recently, due to the closure of old enterprises and modernization of technologies at existing plants, it has been possible to reduce emissions of sulfur and other substances into the atmosphere, which has a positive effect on the environment quality of the region. So, at the Cheremkhovo station, the sulfate concentrations in precipitation decreased by more than 3 times. For researchers in the field of ecology and transboundary transport of pollutants, the Irkutsk region is of particular interest, since it is the one of the regions surrounding the largest and deepest lake in Eurasia, Baikal, the environmental protection of which is a goal of the several governmental programs and national projects of activities.

Keywords: acid precipitation, chemical composition of precipitation, atmospheric pollution, sulfur, nitrogen, Irkutsk region

За последние несколько десятилетий исследования проблем формирования и переноса кислотных осадков в атмосфере стали актуальными в контексте антропогенного воздействия человека на окружающую среду. Впервые на проблему образования кислотных дождей обратил внимание известный ученый Роберт Смит в 1862 г., исследуя причины и последствия «Манчестерского смога», он же ввел в научный лексикон понятие «кислотные осадки». Однако всерьез эту проблему стали рассматривать спустя 90 лет, когда страны Западной Европы, Скандинавии и США на себе ощутили неблагоприятные последствия кислотных осадков. Так, в 1952 г. в Лондоне наблюдался так называемый «Великий смог», который по официальным данным унес жизни около 4000 чел. Одна из причин – это выбросы вредных веществ в атмосферу большого количества предприятий, сконцентрированных в районах Восточной Англии, а также использование теплоэлектростанциями угля, содержащего примеси серы и металлов, как источника энергии. Именно эти два региона (северо-восток США и Западная Европа) к тому времени являлись наиболее индустриализованными. Как отдаленные последствия, в Скандинавии (Норвегия, Швеция) зафиксировано закисление вод озер и вымирание рыб, причиной которых

был определен дальний трансграничный перенос загрязняющих веществ из производственных кластеров [1].

В 1979 г. благодаря объединенным усилиями стран Европы и СССР на международном уровне было создано совещание по сотрудничеству в области охраны окружающей среды, где европейские страны, а также США и Канада подписали Конвенцию о дальнем переносе загрязняющих воздух веществ на большие расстояния. В структуре деятельности Конвенции была организована международная программа мониторинга и оценки трансграничного загрязнения атмосферы в Европе (EMEP). Аналогичная программа исследований была создана с использованием европейского опыта и в другой части материка – Сеть мониторинга кислотных выпадений в Восточной Азии (EANET). На территории России с 1970-х гг. также развивалась национальная сеть изучения химического состава атмосферных осадков (ХСО), на которой определяется содержание макроионов в атмосферных влажных выпадениях.

Целью исследования нашей работы является анализ химического макроионного состава атмосферных осадков на территории Иркутской области, а также оценка уровней концентраций за последнее десятилетие и причины их пространственно-временной изменчивости.

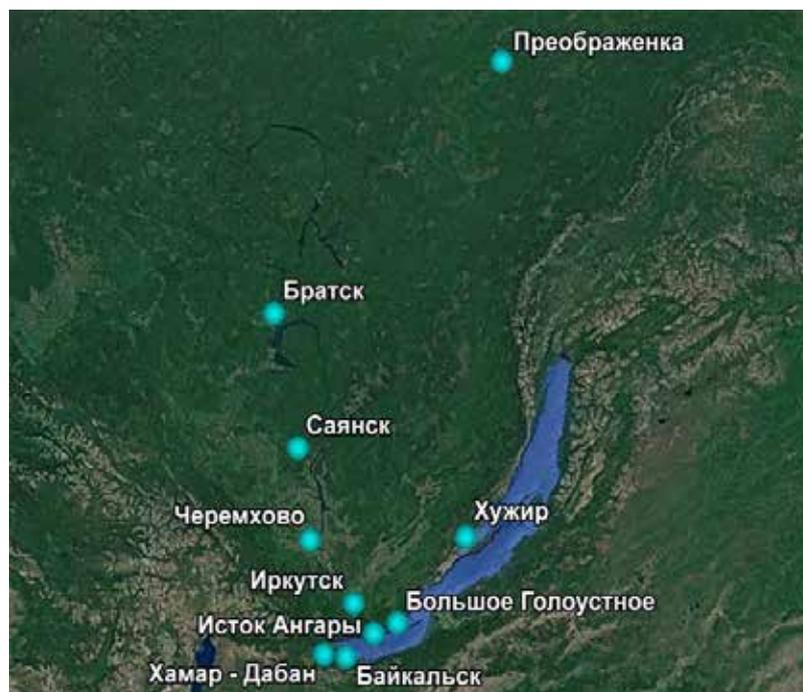


Рис. 1. Карта расположения станций химического содержания осадков Иркутского УГМС

Исследование химического состава осадков на территории Иркутской области имеет важную практическую составляющую, поскольку они участвуют в формировании состава вод, поступающих в Байкал – одно из крупнейших озер в Евразии, а также вод реки Ангара – крупнейшей водной артерии Прибайкалья, вдоль которой сформирован один из главных ареалов населения и промышленности юга Восточной Сибири.

Материалы и методы исследования

На территории Иркутской области в настоящее время действует 10 станций ХСО сети, относящихся к ФГБУ «Иркутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» (Иркутское УГМС): Большое Голоустное, Байкальск, Братск, Исток Ангары, Преображенка, Саянск, Хужир, Хамар-Дабан, Черемхово (рис. 1).

Для анализа химического состава осадков недостаточно применять только методы «мокрой химии», поэтому применяют подход с использованием комплекса современных, в том числе инструментальных, методов: спектрофотометрия, потенциометрический, электрохимический, ионная хроматография и т.д. [2, с. 481].

Исходные материалы для анализа рядов концентрации загрязняющих веществ в атмосферных осадках были взяты из открытых источников, в частности с официального сайта ФГБУ «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова», где публикуются ежегодные результаты мониторинга химического состава осадков [3, с. 30; 4, с. 30].

Результаты исследования и их обсуждение

В ранжированном ряду макроионов по величине содержания в химическом составе осадков региона сульфаты занимают первое место. Наименьшие концентрации SO_4 зафиксированы на ст. Хужир (1,63 мг/л), максимальные – на ст. Большое Голоустное (до 9,11 мг/л). Причинами высоких показателей содержания сульфатов можно назвать ряд факторов. В первую очередь это влияние азиатского антициклона в зимний период, при котором происходит застаивание воздуха, накопление и химическая трансформация серосодержащих газов в гидрофильные ядра конденсации. Вторым фактором можно назвать вклад выбросов промышленных предприятий в формирование химического состава осадков. Особенно ярко это выражено в зимний период, когда теплоэлектростанции в Сибири сжигают

большое количество угля для отопления жилых домов и промышленных предприятий. По совокупности этих двух причин и наблюдаются достаточно высокие показатели. Также высокие концентрации серы отмечаются на ст. Исток Ангары и Черемхово (6,96 и 7,11 мг/л). При проведении корреляционного анализа основных показателей химического состава осадков между станциями мы получили $R^2 = 0,98$, что говорит о едином источнике поступления загрязняющих веществ. Низкие показатели сульфатов на ст. Хужир и Саянск можно объяснить как удаленностью от Иркутско-Ангарского узла, который считается промышленным центром региона [5, с. 125], так и охлаждающей ролью поверхности озера Байкал, снижающей интенсивность образования осадков в районе ст. Хужир, а также орографическими препятствиями для переносов, отделяющими ст. Саянск от общего бассейна распространения осадков в регионе.

Максимальная концентрация нитратов за осредненный период наблюдения выявлена на ст. Большое Голоустное (1,80 мг/л), Исток Ангары (1,36 мг/л), Иркутск (1,32 мг/л). Причинами служат выбросы мелких локальных предприятий внутри этих пунктов, автотранспорт, поставляющие в приземный слой атмосферы легко абсорбируемые и окисляющиеся осадками оксиды азота, а также перенос с воздушными массами из промышленных комплексов Приангарья. Минимальная концентрация NO_3^- характерна для ст. Хужир и Хамар-Дабан (0,53 и 0,51 мг/л). Такие значения вполне очевидны, поэтому ст. Хужир, наряду со ст. Саянск (0,75 мг/л), относится к фоновым станциям.

По причинам воздействия промышленных предприятий Иркутска на загрязнение атмосферы и переноса воздушных масс из Приангарья, где также сосредоточено большое количество предприятий теплоэнергетики, в атмосферных осадках на ст. Байкальск и Исток Ангары отмечено максимальное количество ионов кальция (1,90 и 2,39 мг/л соответственно). Для сравнения, в атмосферных осадках, которые выпадают в районе ст. Хужир, концентрация кальция в 4–5 раз ниже, чем на рассматриваемых станциях, и составляет 0,49 мг/л (рис. 2).

На всех станциях, кроме Иркутска, pH составил больше 6,0. Повышенные значения кислотности можно объяснить тем, что места региона, где располагаются станции, относятся к зоне антропогенной нагрузки на окружающую среду (наличие автотранспорта и промышленных предприятий).

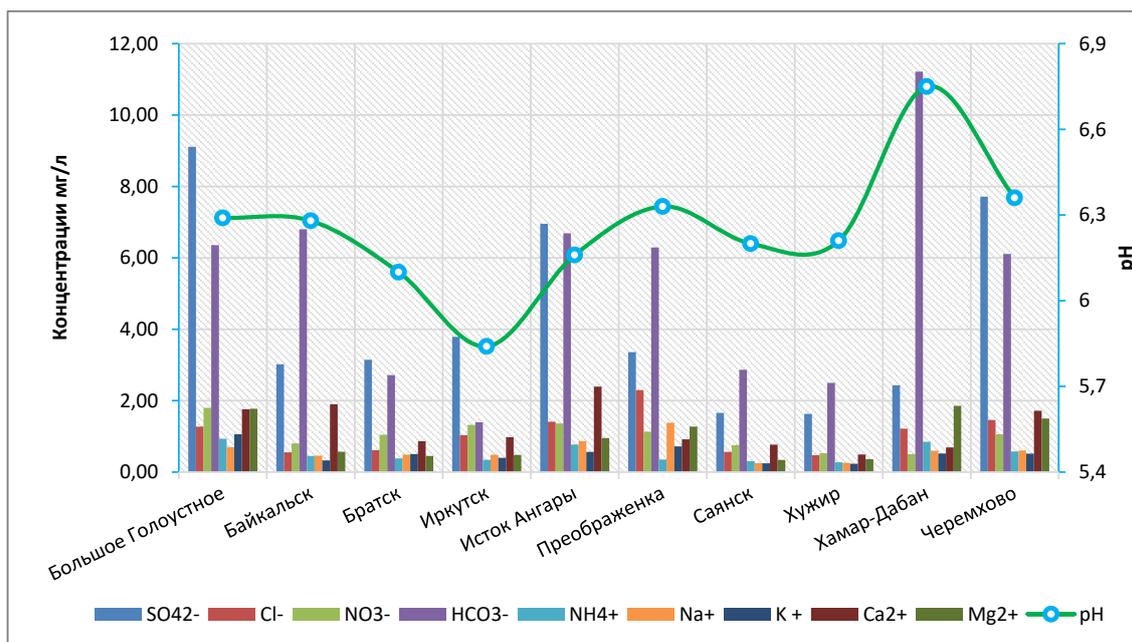


Рис. 2. Среднегодовые значения загрязняющих веществ и показателя рН

Однако на фоновой станции Хужир на острове Ольхон, где нет промышленных предприятий, значение кислотности выше, чем на ст. Иркутск, где показатель составляет 5,8. Это связано с тем, что в летний период во влажном воздухе при участии солнечной радиации и нитратов происходит фотохимическая реакция с образованием азотной кислоты, которая понижает уровень рН в осадках [5, с. 132].

Что касается гидрокарбонатов, то наибольшая концентрация их в атмосферных осадках наблюдается на ст. Хамар-Дабан – 11,22 мг/л. Это в 1,6 раз больше, чем на станциях, которые подвержены антропогенному загрязнению (Байкальск, Исток Ангары, Большое Голоустное), и в 4,5 раза больше, чем на фоновой станции Хужир (2,50 мг/л). Большое количество гидрокарбонатов в атмосферных осадках на этой станции объясняется ее расположением и характером распределения осадков: станция находится на горном хребте, и в среднем за год выпадает 1300 мм осадков [6, 7].

В рамках исследования мы построили корреляционные зависимости между показателем кислотности и содержанием основных ионов веществ, в частности гидрокарбонатов (рис. 3).

Как можем видеть из рис. 3, корреляционная связь между кислотностью осадков и содержанием гидрокарбонатов в них достаточная сильная ($R^2 = 0,767$). Рассма-

тривая сульфаты, нитраты, калий и другие вещества, можно сказать, что корреляционная зависимость будет слабой (от 0,003 для пары рН – сера до 0,53 для калия). При использовании метода корреляционных связей между основными ионами и кислотностью осадков стоит учитывать, что если исключить значения для ряда станций наблюдений, то результаты по отдельным параметрам могут сильно отличаться. Рассмотрим на примере хлора.

Если использовать все 10 станций наблюдений, то корреляция для хлора составит 0,27, а $R^2 = 0,07$, что является верным утверждением, однако, если использовать данные только 7 станций, исключив Иркутск, Исток Ангары и Преображенку, мы получим коэффициент детерминации равным 0,35, что в 5 раз больше истинного значения. При этом для гидрокарбонатов значение изменится всего на 13% и составит 0,89, что усилит корреляционную связь между гидрокарбонатами и рН. В ходе дальнейшего эксперимента мы исключили данные станции Черемхово из рассматриваемых, вместе с тремя указанными выше. Для хлора получается рост корреляционной связи с 0,35 до 0,46, по гидрокарбонатам так и остается 0,89. Это подтверждает, что метод корреляций корректно оценивает связь между гидрокарбонатами и кислотностью, однако для других ионов такой метод не является истинным для оценки [5, с. 120].

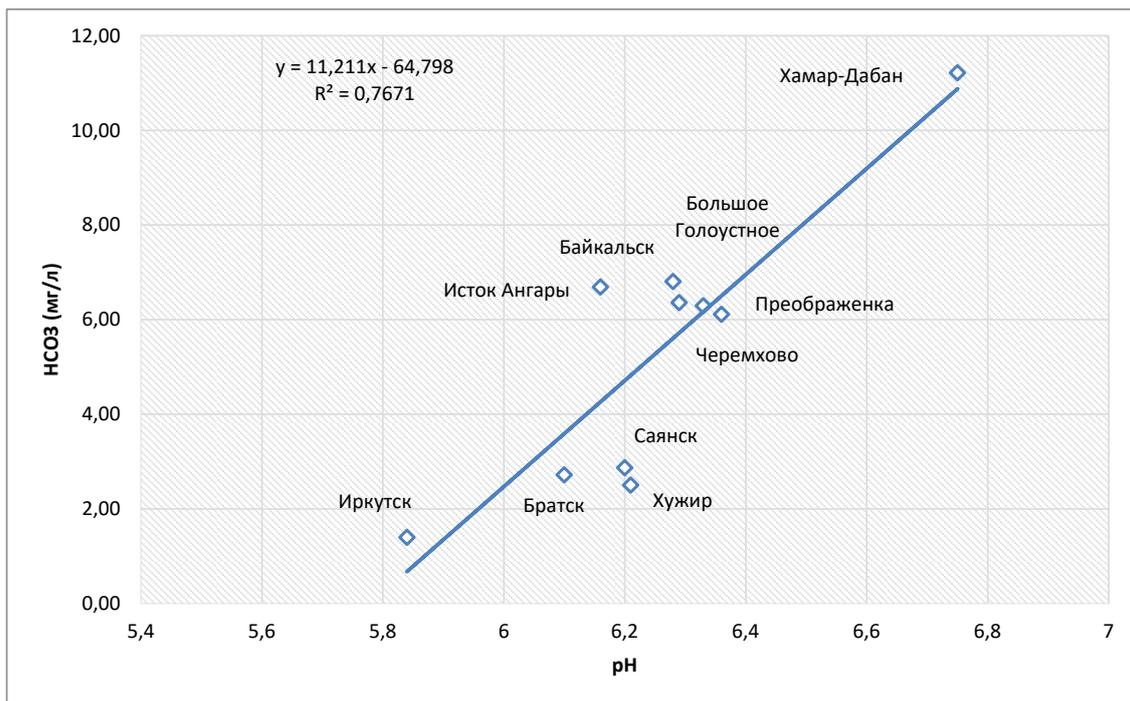


Рис. 3. Корреляционная зависимость между среднегодовыми значениями кислотности осадков и наличием гидрокарбонатов

Для станций на территории ФГБУ «Иркутское УГМС» были построены диаграммы, отражающие многолетнюю динамику средневзвешенных среднегодовых значений концентраций ионов SO_4 , NO_3 , HCO_3 в осадках, показатель pH, а также линейные тренды для сульфатов и нитратов (рис. 4).

На всех станциях региона можно увидеть тенденцию к снижению концентраций сульфатов в осадках. Наиболее сильно это прослеживается для ст. Черемхово: с 15 мг/л до 4 мг/л за исследуемый период времени. Снижение связано с переходом от использования угля к газу на теплоэлектростанциях и газификацией жилого фонда, дома которого до перехода полностью отапливались углем [5, с. 120].

Снижение концентраций сульфатов на ст. Байкальск, где уравнение линейного тренда составляет $y = -0,3985x + 5,3147$, можно объяснить тем, что местные предприятия продолжают работу по модернизации очистного оборудования путем установки современных фильтрационных устройств, а также переходят от использования угля на газ в топливно-энергетическом комплексе региона и т.д. [5, с. 120].

На всех станциях, кроме Преображенки, помимо снижения сульфатов наблюдается и снижение нитратов, но уравнения

линейного тренда показывают лишь незначительные изменения со временем. В среднем коэффициент изменения составляет $-(0,02-0,04)x$, и связано такое колебание с регионально-фоновым характером изменения нитратов в осадках. На ст. Большое Голоустное коэффициент изменения равен $-0,19x$, что является наибольшим изменением среди всех остальных станций. Причинами изменения нитратов с 3,85 мг/л в 2012 г. до 0,59 в 2020 г. служит ряд мероприятий по снижению антропогенных выбросов от предприятий и автотранспорта.

На ст. Преображенка наблюдается цикличность изменения содержания нитратов в осадках. В 2012, 2014 и 2016 гг. выявлен рост концентрации нитратов по сравнению с предыдущими годами (2011, 2013 и 2015 гг. соответственно). Но оценивая в целом, можно отметить, что в ряду значения концентраций находились на уровне 0,9–1,3 мг/л. За счет цикличности коэффициент линейного тренда демонстрирует увеличение нитратов $(0,014x)$.

Линейные тренды сульфатов и нитратов, измеренных на ст. Саянск, проходят параллельно друг другу и имеют значения в $-0,0798x$ и $-0,0205x$ соответственно. Такое распределение можно связать с изменением регионально-фоновому уровня этих веществ в атмосферных осадках [5, с. 120].

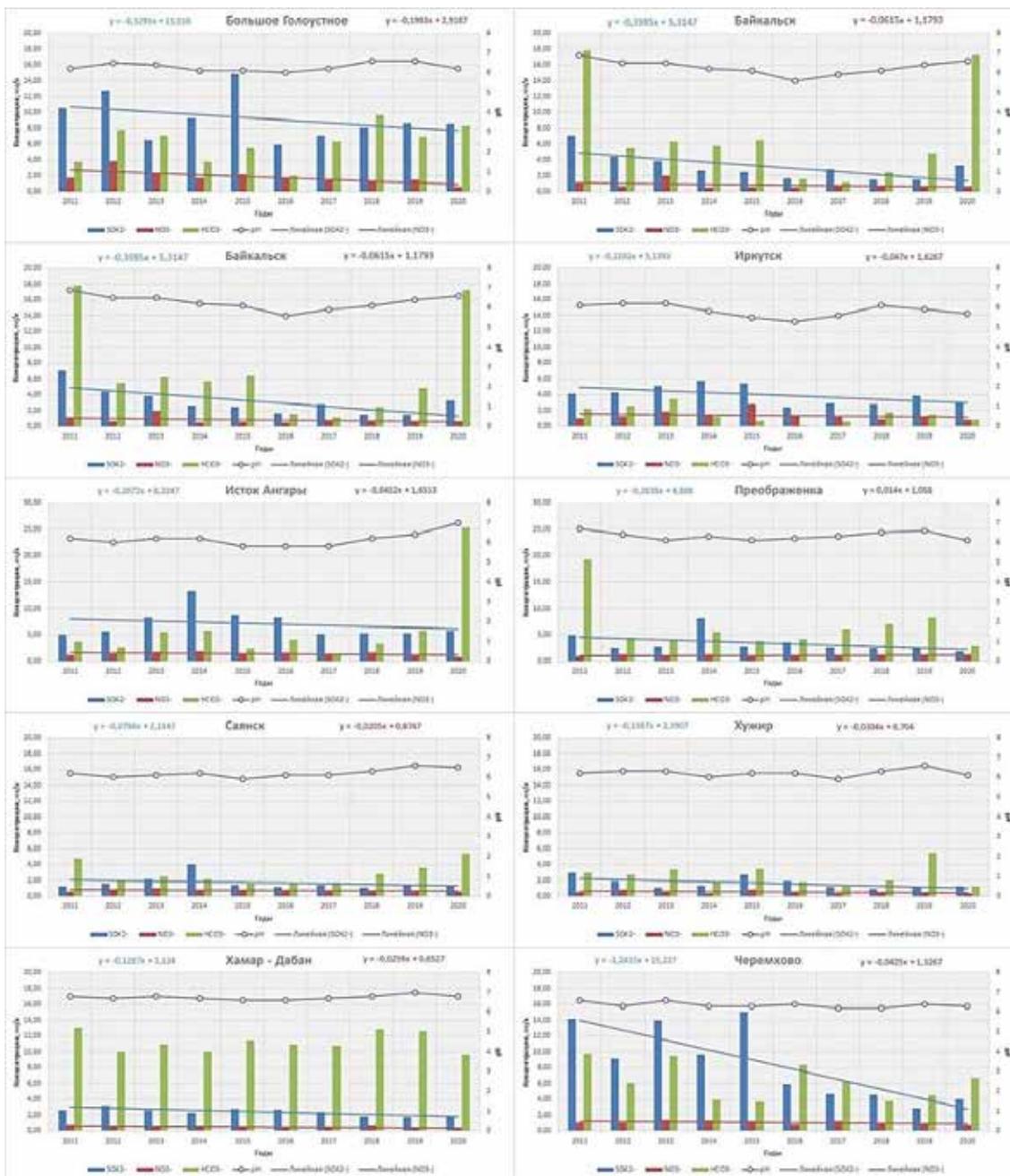


Рис. 4. Средневзвешенные годовые концентрации основных ионов загрязняющих веществ (сульфаты, нитраты и гидрокарбонаты), а также кислотность осадков на станциях Иркутского УГМС

Заключение

Сульфаты являются основным загрязняющим ионом в атмосферных осадках исследуемого региона. Максимальные значения концентраций сульфатов проявляются там, где существует локальное загрязнение (Большое Голоустное, Исток Ангары, Черемхово).

Все станции региона имеют $pH < 7$, что говорит о закислении осадков в связи

с выбросами от локальных промышленных предприятий.

Доказана эффективность использования корреляционного метода при сравнении показателя кислотности и концентраций гидрокарбонатов в осадках.

Согласно линейным уравнениям аппроксимации тренда, все станции региона имеют изменение на снижение концентра-

ций сульфатов в осадках. Наибольший темп отмечен в районе ст. Черемхово, наименьшее снижение характерно для ст. Саянск, Хамар-Дабан и Хужир. Также для ст. Саянск и Хужир характерно незначительное снижение нитратов, что связано с общим изменением регионального уровня содержания основных ионов в осадках.

Исследование выполнено в рамках темы НИОКТР АААА-А20-120013190049-4 «Развитие методов и технологий мониторинга загрязнения природной среды вследствие трансграничного переноса загрязняющих веществ (ЕЭК ООН: ЕМЕП, МСП КМ) и кислотных выпадений в Восточной Азии (ЕАНЕТ)».

Список литературы

1. Ахтиманкина А.В. Загрязнение атмосферного воздуха промышленными предприятиями г. Иркутска // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2013. Т. 6. № 1. С. 3–19.

2. Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Нещетаева О.Г. Результаты тестирования химических параметров искусственных стандартных образцов дождей и пресных поверхностных вод // Оптика атмосферы и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 478–482.

3. Першина Н.А., Полищук А.И., Павлова М.Т., Семенов Е.А. Ежегодные данные по химическому составу и кислотности атмосферных осадков за 2016–2020 гг. СПб.: Амрит, 2021. 114 с.

4. Свистов П.Ф., Першина Н.А., Полищук А.И., Павлова М.Т., Семенов Е.С. Ежегодные данные по химическому составу и кислотности атмосферных осадков за 2011–2015 гг. СПб.: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2016. 116 с.

5. Андреева И.С. Аэрозоли Сибири. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2006. 547 с.

6. Ващалова Т.В., Гармышев В.В. Загрязнение атмосферы Иркутской области в результате природных пожаров и оценка риска здоровью населения // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2020. Т. 28. № 3. С. 252–262.

7. Кочугова Е.А., Николаева И.Р. Атмосферная циркуляция и ее вклад в формирование режима выпадения обильных осадков над Иркутской областью // Современные тенденции развития науки и технологий. 2016. № 1–2. С. 89–92.