



УДК 502.5(203)+504.064.36

Многолетние исследования атмосферных выпадений в г. Иркутске

И. И. Маринайте (marin@lin.irk.ru)

Л. П. Голобокова (lg@lin.irk.ru)

О. Г. Нецветева (r431@lin.irk.ru)

У. Г. Филиппова

Т. М. Агупова (applejack_irk@mail.ru)

Аннотация. Представлены материалы непрерывных исследований химического состава атмосферных аэрозолей и осадков (дождь, снег) на станции мониторинга Иркутск, входящей в сеть мониторинга атмосферных выпадений Юго-Восточной Азии (EANET) за период 2000–2012 гг. В течение последних 5 лет отмечен рост минерализации атмосферных осадков, особенно в зимний период. Возросло количество газообразных примесей в воздушной среде города на фоне низкого суммарного содержания ионов в аэрозолях. О поступлении и накоплении загрязнений в воздушной среде города в зимний период также свидетельствует исследование ПАУ.

Ключевые слова: атмосферные осадки, аэрозоль, газовые примеси, ионный состав, Иркутск, мониторинг, ПАУ.

Введение

В ряду основных экологических проблем состоит и проблема изменения состава атмосферных выпадений, которое ведет к нарушениям функционирования наземных и водных экосистем. Многочисленные примеры этих изменений широко известны в Европе и Северной Америке [4, 7]. Для Байкальского региона проблема кислотных выпадений не стояла остро, хотя ранее проведенные исследования показали низкие значения величины рН и малую буферную емкость снеговых вод [2]. Наибольшему воздействию атмосферных выбросов подвергаются промышленные районы. Наши комплексные исследования направлены на изучение современного состояния атмосферы г. Иркутска.

Иркутск – крупный город с развитой транспортной сетью и промышленностью. Основным источником загрязнения воздуха в Иркутске является автомобильный транспорт. По состоянию на 1 января 2012 г. выброс от отработавших газов автотранспорта составил 100,91 тыс. т, в то время как выброс от стационарных источников – 69,03 тыс. т [1]. Количество поступающих в атмосферу примесей постоянно растет. Согласно данным Мини-

стерства природных ресурсов и экологии РФ об уровне загрязненности атмосферного воздуха в городах России, г. Иркутск стабильно входит в приоритетный список городов с очень высоким уровнем загрязнения.

Материалы и методы исследований

Непрерывное наблюдение за состоянием атмосферных выпадений в г. Иркутске ведется с 2000 г. на ст. Иркутск (52. 1⁰N, 104,2⁰E; 469 м над у. м.), созданной в рамках национального плана по участию в международной сети мониторинга кислотных выпадений в Юго-Восточной Азии (EANET) [5]. Станция располагается в южной части города на левом берегу р. Ангары. На станции проводился отбор проб атмосферного аэрозоля, газовых примесей в приземном слое и атмосферных осадков (дождь, снег). Для отбора проб воздуха был применен блок фильтров, в котором наряду с прямым накоплением аэрозоля проведен одновременный отбор газовых примесей. Метод используется в международных сетях мониторинга EANET и EMEP [6]. Атмосферный аэрозоль интегрировался на тефлоновые фильтры PTFE с диаметром пор 0,8 мкм, газообразные примеси – на полиамидный фильтр и импрегнированные фильтры Whatman с щелочной и кислой основой. Для определения ПАУ воздух прокачивался через стекловолокнистые фильтры. Отбор атмосферных осадков осуществлялся в зависимости от сезона года в пластиковый контейнер (снег) или в автоматический осадкосборник. В водных вытяжках аэрозольных фильтров и растворах осадков определялись концентрации ионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻. Содержание газообразных соединений SO₂, HCl, HNO₃, NH₃ рассчитывалось, исходя из анализа соответствующих им ионов. Анализ ионов проводился с использованием современных стандартных методов (высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии, атомной абсорбционной спектрофотометрии, фотоколориметрии, потенциометрии), рекомендованных для обеспечения сопоставимости с данными из других районов мира [6]. Определение ПАУ проводилось методом хромато-масс-спектрометрии, рекомендованным национальным стандартом Российской Федерации.

Обсуждение результатов исследований

Газовые примеси и атмосферный аэрозоль

Сжигание ископаемого топлива в различных производственных процессах является одним из основных источников поступления подкисляющих газообразных примесей в атмосферу. В густонаселенных районах Сибири количество сжигаемого топлива существенно зависит от температуры воздуха как в течение года (зимой больше, летом – меньше), так от года к году (в холодные годы – больше, в теплые – меньше). В связи с этим общее загрязнение атмосферы и особенно концентрация диоксидов серы и азота подвержены сезонным и межгодовым колебаниям. В сезонном ходе средние месячные зимние концентрации SO₂ в Иркутске в среднем на порядок

выше, чем летние. Прослежен межгодовой ход средней зимней температуры воздуха (декабрь, январь, февраль). Накопление газов в атмосфере Иркутска хорошо коррелирует с изменением кривой температуры. Их концентрации наиболее высоки в более холодные периоды (рис. 1). Наибольший вклад в сумму газов вносит диоксид серы, содержание которого и определяет основной ход их средней многолетней концентрации. За исследованный 13-летний период на фоне значительной межгодовой изменчивости средней концентрации SO_2 в многолетнем ходе прослеживается тренд на ее постепенное повышение. Это говорит о недостаточности мероприятий по сокращению выбросов SO_2 в Иркутской области.

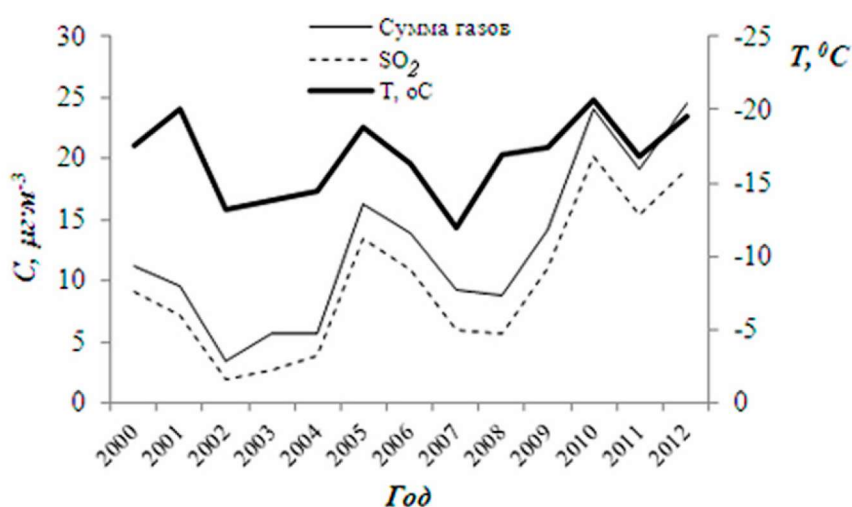


Рис. 1. Изменение средних межгодовых концентраций суммы газов, SO_2 ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) в атмосфере Иркутска и средней зимней (декабрь, январь, февраль) температуры воздуха ($^{\circ}\text{C}$)

В состав атмосферы входит ряд азотсодержащих газов, участвующих в кислотной седиментации. Полученная в результате этого процесса азотная кислота (HNO_3) может долгое время оставаться в газообразном состоянии из-за ее плохой конденсации. На ст. Иркутск вариации среднегодовых концентраций HNO_3 в 2000–2010 гг. составили $0,09$ – $1,17$ $\mu\text{г}/\text{м}^3$, с минимумами в 2000 и 2007 гг. с более теплой зимой и максимумами в 2001, 2005 и 2010 гг., когда средняя зимняя температура была наиболее низкой.

Содержание аммиака в атмосфере г. Иркутска зависело не только от температуры воздуха. В зимний холодный период накопление этого газа связано с выбросами топливно-энергетического комплекса и транспорта. В теплый период года основным поставщиком аммиака в атмосферу является биологическое разложение органических продуктов растительности и почв. Выпадение осадков в это время года способствует быстрому вымыванию аммиака из атмосферы. Для примера на рис. 2 показана динамика

концентраций аммиака в атмосфере Иркутска в 2012 г. Максимальное количество атмосферных осадков летом выпало с 4 по 25 июля. Содержание NH_3 снизилось до минимального. С 25 июня по 1 августа на фоне высоких температур воздуха (до 28°C) и при отсутствии атмосферных осадков содержание аммиака в атмосфере воздуха возросло.

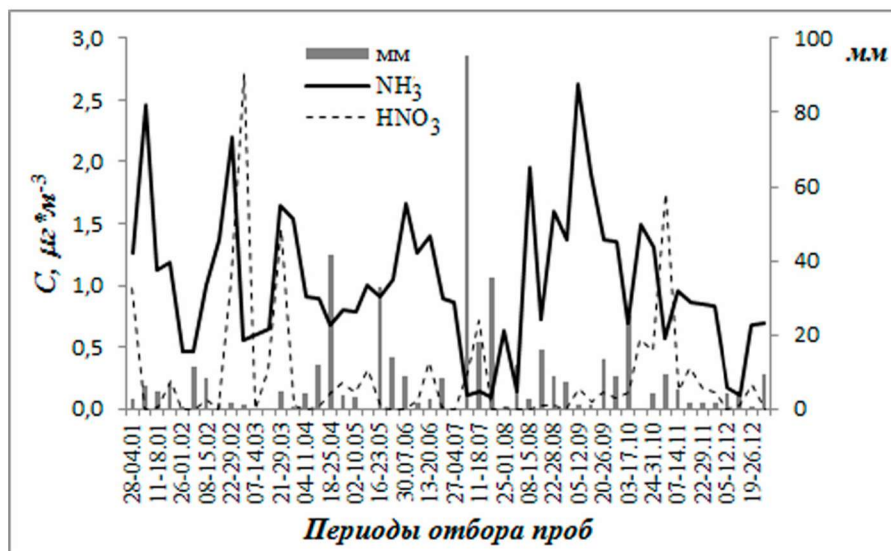


Рис. 2. Содержание аммиака и газообразной азотной кислоты в атмосфере ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) и количество выпавших атмосферных осадков (мм) на ст. Иркутск в 2012 г.

Из рисунка видно, что выпадение осадков вновь способствует снижению аммиака в атмосфере. В эти же периоды отмечалось снижение температуры воздуха. Наблюдения в течение всего периода исследований показали, что изменение температуры в теплый период года и наличие/отсутствие атмосферных осадков влияют на содержание аммиака в атмосфере Иркутска. Аналогичной зависимости не наблюдается для газообразной азотной кислоты.

Существенное влияние на формирование химического состава атмосферы вносит HCl . Растворенная форма HCl является наиболее реакционно-способной, а потому опасной частью газов-загрязнителей атмосферы. В атмосфере г. Иркутска ярко выраженные пики концентраций HCl ($0,4\text{--}0,6 \text{ мкг}/\text{м}^3$) проявлены в весенний (апрель–май) и осенний (октябрь–ноябрь) периоды. Высокое содержание этого газа наблюдается при частой повторяемости ветров юго-восточной и северо-западной четвертей. Источниками газообразных соединений хлора при таких направлениях переноса воздушных масс могут быть выбросы промышленных предприятий Байкальска (БЦБК), Усолья-Сибирского (ООО «Усольехимпром») и Саянска (ОАО «Саянскхимпласт»). В 2005–2009 гг. по сравнению с 2000–2004 гг. наблюдалось снижение среднегодовых концентраций HCl в приземном

слое атмосферы, однако в 2010–2012 гг. содержание этого газа резко возросло, и его концентрации оказались много выше уровня 2001–2003 гг.

Сравнение результатов химического анализа растворимой фракции аэрозолей в г. Иркутске за период 2000–2012 гг. с более ранними исследованиями не обнаруживает принципиальных различий в качественном составе аэрозолей [3]. Преобладающими в аэрозолях среди катионов являются ионы NH_4^+ и Ca^{2+} , среди анионов – SO_4^{2-} (табл. 1).

Таблица 1

Среднегодовые среднемесячные концентрации некоторых ионов и суммы ионов в аэрозоле г. Иркутска, $\mu\text{г}/\text{м}^3$

Месяц	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	Ca^{2+}	\square ионов
I	4,63±1,50	1,42±0,73	1,35±0,61	0,25±0,19	0,55±0,21	9,25±3,24
II	3,68±2,15	1,43±0,63	1,14±0,73	0,27±0,20	0,55±0,21	8,02±3,92
III	2,54±1,23	0,97±0,59	0,76±0,51	0,31±0,22	0,45±0,31	5,89±3,29
IV	2,38±1,78	0,72±0,52	0,74±0,67	0,21±0,10	0,54±0,25	5,94±3,11
V	2,06±0,68	0,75±0,52	0,58±0,34	0,16±0,12	0,69±0,43	5,77±2,37
VI	1,81±1,83	0,95±1,67	0,65±1,17	0,14±0,19	0,42±0,23	5,60±5,55
VII	1,93±1,78	0,36±0,33	0,54±0,67	0,12±0,11	0,41±0,24	4,64±3,00
VIII	1,32±0,84	0,34±0,27	0,46±0,71	0,11±0,16	0,34±0,22	3,88±3,35
IX	1,21±0,49	0,37±0,35	0,36±0,17	0,11±0,12	0,44±0,15	3,73±0,92
X	1,59±0,96	0,47±0,36	0,42±0,26	0,13±0,08	0,42±0,23	4,22±1,64
XI	3,46±2,91	1,15±1,13	1,11±1,01	0,32±0,29	0,51±0,32	7,93±5,62
XII	5,42±3,96	1,74±1,20	1,73±1,19	0,33±0,20	0,62±0,35	11,29±5,93

Количественное соотношение среднегодовых концентраций ионов зависит от времени года и степени антропогенного воздействия в районе исследований. В атмосфере Иркутска высокие среднегодовые значения суммы ионов в растворимой фракции аэрозолей отмечены в 2000–2001 гг., которые достигали $9,4 \text{ мкг}/\text{м}^3$. В последующий период до 2006 г. отмечено снижение суммарного содержания ионов в аэрозоле. Уменьшение их массы происходило в основном за счет концентраций ионов NH_4^+ , SO_4^{2-} и HCO_3^- . Введение в эксплуатацию централизованной ТЭЦ, снабженной современными электрофильтрами, способствовало очищению выбросов от загрязняющих примесей. В настоящий период (2007–2012 гг.) наметился тренд к возрастанию количества растворенных примесей в аэрозоле.

Сезонная динамика суммы ионов в водорастворимой фракции аэрозолей в атмосфере Иркутска хорошо согласуется с динамикой суммы газов (рисунок 3). Наибольшие концентрации ионов в аэрозолях содержатся в более холодные периоды года. В теплое время года отмечается некоторое повышение концентраций ионов в аэрозолях. Возможно, в этот период возрастает эрозионный фактор и влияние наземной растительности.

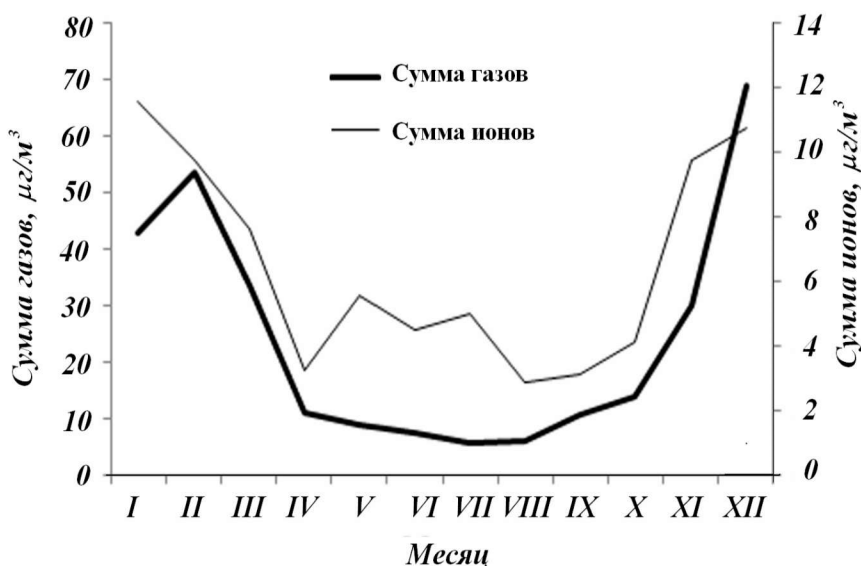


Рис. 3. Межгодовая сезонная изменчивость суммы газов и суммы ионов в аэрозолях в атмосфере Иркутска

Изменчивость концентраций ПАУ в аэрозоле приземного слоя городской атмосферы имеет сезонный характер. Максимальные концентрации данных поллютантов обнаружены в холодное время года (от 20 до 430 $\text{нг}/\text{м}^3$). В этот период обнаружено превышение ПДК по бенз(а)пирену до 30 раз (рис. 4).

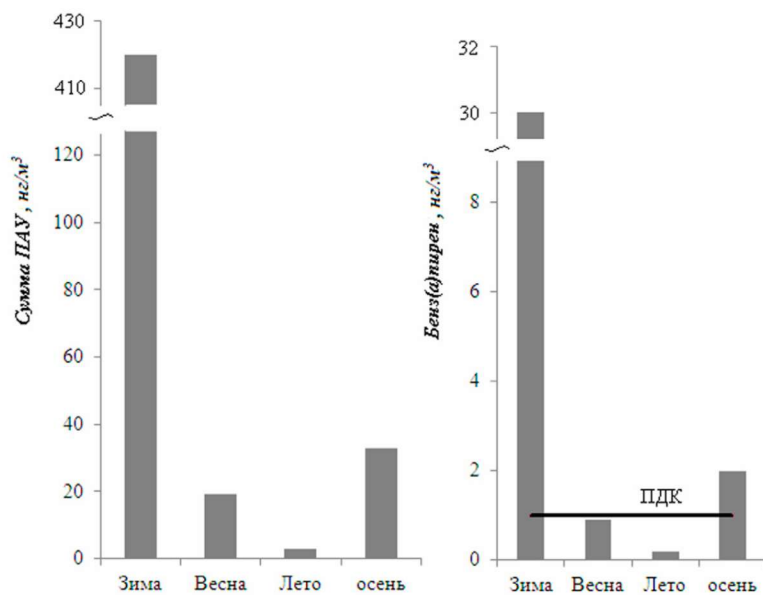


Рис. 4. Сезонная динамика ПАУ в аэрозоле г. Иркутска

В теплое время года отмечено уменьшение концентраций ПАУ в атмосфере в 10–20 раз. Суммарное количество бенз(g,h,i)перилена, индено(1,2,3-с,d)пирена и дибенз(a,h)антрацена – индикаторов загрязнения природной среды автомобильным транспортом в пробах летних аэрозолей достигало 25 %, в зимних – до 5 %. Содержание флуорантена и пирена в зимнем аэрозоле доходило до 46 %, в летний период оно составляло 8 %. Согласно литературным данным, флуорантен и пирен связывают с горением угля, а хризен и бенз(б)флуорантен доминируют в выбросах от стационарных источников. Содержание хризена и бенз(б)флуорантена в течение года изменялось незначительно и составляло 20–30 % от суммы обнаруженных ПАУ. По данным Международного агентства по изучению рака, к группе потенциально канцерогенных относятся «тяжелые» ПАУ (бенз(k)флуорантен, бенз(b)флуорантен, бенз(a)пирен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-с,d)пирен, дибенз(a,h)антрацен). Основываясь на данной классификации можно заключить, что до 70 % городских аэрозолей несут канцерогенную опасность для здоровья человека.

По относительным концентрациям ПАУ в атмосфере проведено определение возраста воздушных масс. Отношение $X = \text{бенз(a)антрацен} / \text{хризен}$ имеет значение менее 0,4 в пробах аэрозоля, находящегося долгое время в атмосфере, отношение X меняется в пределах от 0,50 до 1,43 для «свежего» загрязнения от местных источников. Наименьшие значения X (0,25–0,35) получены для летнего аэрозоля г. Иркутска. Максимальные значения X (0,45–0,70) характерны для аэрозолей, отобранных в зимний период года.

Атмосферные осадки

В 2000–2010 гг. среднегодовое суммарное содержание ионов в атмосферных осадках Иркутска варьировало в пределах 12–28 мг/дм³, при среднем значении 20 мг/дм³. Основными факторами, влияющими на изменчивость химического состава атмосферных осадков, являются как антропогенный – количество выбросов примесей в атмосферу, так и природный – количество выпавших осадков. Так, минимум выбросов в 2005 г. и большое годовое количество осадков (свыше 500 мм/год) способствовали снижению суммы ионов более чем в 1,5 раза по сравнению с 2000–2004 гг. В 2009–2010 гг. количество выбрасываемых в атмосферу веществ, после их сокращения в 2005–2008 гг., вновь приблизилось к уровню 2000–2004 гг., и на фоне снижения годового количества осадков сумма ионов в них возросла (рис. 5). Наблюдается сезонная динамика изменчивости минерализации осадков. Ее максимум отмечен в холодный период и связан с меньшим количеством осадков (в 4–5 раз) и большей загрязненностью атмосферы. Ионами, определяющими минерализацию осадков на ст. Иркутск, являются Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Их наибольшие концентрации в Иркутске отмечены в марте, минимальные – в летние месяцы, когда количество осадков максимально.

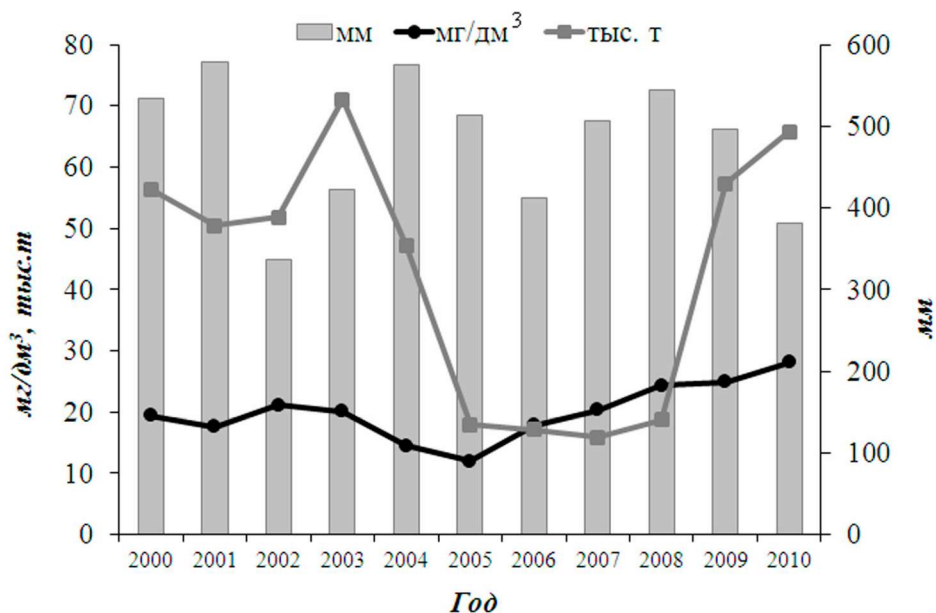


Рис. 5. Динамика объемов выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников в г. Иркутске (тыс. т), количество осадков (мм) и сумма ионов в атмосферных осадках

Наибольший интерес представляет кислотность выпадающих осадков. Среднегодовые величины рН в осадках Иркутска колеблются в пределах $5,94 \pm 0,18$. Кислотность дождей, как правило, выше, чем снега. Среднегодулетние значения рН снеговых и дождевых выпадений для Иркутска составили $6,47 \pm 0,34$ и $5,56 \pm 0,26$. Более низкие величины рН в теплый период обусловлены меньшим содержанием в атмосфере щелочных компонентов, которые вымываются более частыми, чем в холодный период, осадками. Количество осадков с рН ниже 5,0 к 2010 г. снизилось в 1,5 раза. Максимум кислых выпадений отмечен в 2007 г.

Заключение

Мониторинг атмосферных выпадений в г. Иркутске показал рост минерализации атмосферных осадков, особенно в зимний период, в течение последних пяти лет наблюдений. В этот же период возрастает количество газообразных примесей в воздушной среде города за счет увеличения выбросов примесей в атмосферу от предприятий города и автотранспорта. Исследование «возраста» ПАУ свидетельствует о поступлении и накоплении загрязнений в воздушной среде города в зимний период.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН (проект 25).

Список литературы

1. О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2011 году : гос. докл. – Иркутск, 2012. – 390 с.
2. Влияние атмосферных осадков на химический состав речных вод Южного Байкала / Л. М. Сороковикова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17, № 5–6. – С. 423–427.
3. Глава 1. Мониторинг атмосферных аэрозолей Сибири и арктического бассейна России / Т. В. Ходжер [и др.] // Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 9. Аэрозоли Сибири. – 2006. – С. 58–148.
4. *Brimblecombe P. Acid Rain-Deposition to Recovery / P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle, etc. – Springer, 2007. – 427p.*
5. *Data Report 2010 / Network Center for EANET, 2012. – 313 p.*
6. *Manual for sampling and chemical analysis. EMEP Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe. NILU: EMEP/CCC-Report 1/95. Reference: 0–7726. EMEP. 1996. – 176 p.*
7. *Peggy J. Parks Acid Rain / Peggy J. Parks. – KidHaven Press, 2005. – 48 p.*

Atmospheric deposition of Irkutsk

I. I. Marinayte, L. P. Golobokova, O. G. Netsvetaeva, U. G. Filippova,
T. M. Agupova

Annotation. Presented data on continuous testing of atmospheric aerosols and precipitations (snow, rain) chemical composition at Irkutsk monitoring station being a part of South-Eastern Asia atmospheric precipitations monitoring network (EANET) for the period of 2000–2012. The last 5 years were indicative of the salinity ration increase of the atmospheric precipitations especially during winter season. There is an increase of gas admixtures in the air environment of the city on the background of low total ion-to-aerosols ratio. On top of that, PAC surveys are indicative of increase and accumulation of pollutants in the air environment of the city during winter season.

Key words: aerosol, gas admixtures, ion composition, Irkutsk, monitoring, PAC, precipitation

*Маринайте Ирина Иозовна
кандидат химических наук
Лимнологический институт СО РАН
664033. г. Иркутск, Улан-Баторская, 3
старший научный сотрудник
тел.: (3952)42–65–02*

*Marinayte Irina Iozovna
Ph. D. in Chemical Science
Limnological Institute SB RAS
3, Ulan-Batorskaya st., Irkutsk, 664033
senior researcher
tel.: (3952)42–65–02*

*Голобокова Людмила Петровна
кандидат технических наук
Лимнологический институт СО РАН
664033. г. Иркутск, Улан-Баторская, 3
старший научный сотрудник
тел.: (3952)42–65–02*

*Golobokova Liudmila Petrovna
Ph. D. in Technical Science
Limnological Institute SB RAS
3, Ulan-Batorskaya st., Irkutsk, 664033
senior researcher
tel.: (3952)42–65–02*

Нецветаева Ольга Григорьевна
кандидат географических наук
Лимнологический институт СО РАН
664033. г. Иркутск, Улан-Баторская, 3
научный сотрудник
тел.: (3952)42-65-02

Netsvetaeva Olga Grigoryevna
Ph. D. in Geographical Science
Limnological Institute SB RAS
3, Ulan-Batorskaya St., Irkutsk, 664033
Research Associate
tel.: (3952)42-65-02

Филиппова Ульяна Геннадьевна
кандидат географических наук
Лимнологический институт СО РАН
664033. г. Иркутск, Улан-Баторская, 3
научный сотрудник
тел.: (3952)42-65-02

Filippova Uliana Gennadyevna
Limnological Institute SB RAS
3, Ulan-Batorskaya St., Irkutsk, 664033
Research Associate
tel.: (3952)42-65-02

Агупова Таисия Михайловна
магистрант
Иркутский государственный университет
664033. г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126
тел.: (3952)42-65-02

Agupova Taisiya Michailovna
Master Student
Irkutsk State University
126, Lermontova St., Irkutsk, 664033
tel.: (3952)42-65-02