

Ионный состав атмосферных осадков на юге Восточной Сибири

В.Е. Павлов¹, И.В. Хвостов¹, О.Г. Нецветева^{2*}

¹Институт водных и экологических проблем СО РАН

656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1

²Лимнологический институт СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 22.01.2013 г.

Приводятся результаты статистического анализа данных 12-летних измерений концентраций 10 ионов (NO_2^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+) в атмосферных осадках Южного Прибайкалья. Отмечены их сильные суточные вариации, достигающие в отдельных случаях двух порядков. Результаты вычисления сглаженных средних величин четко указывают на существование сезонного хода концентраций всех вышеперечисленных ионов: их содержание в зимних осадках в 2–3 раза превышает таковое в летних. В большинстве случаев отмечен нормальный логарифмический вид функции распределения концентраций по числу проб. Констатируется факт единого распределения ионов по концентрациям для станций с сильно различающимися физико-географическими условиями: в г. Иркутске, в пос. Листвянка на берегу Байкала и на высокогорной обсерватории Монды с высотой 2005 м над у.м. Приводятся табличные данные среднегеометрических концентраций ионов и соответствующие дисперсии.

Ключевые слова: осадки, ионный состав, мониторинг; precipitation, ionic composition, long-term monitoring.

В течение последних 12 лет в Лимнологическом институте СО РАН ведутся систематические исследования химического состава атмосферных выпадений на территории Южного Прибайкалья. Возникла необходимость в детальном статистическом анализе получаемых результатов. Именно с этой целью были подробно рассмотрены ряды концентраций 10 ионов (NO_2^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+) в атмосферных осадках, измеренных на двух станциях мониторинга атмосферы Байкальского региона: в Иркутске и Листвянке. Пункты заметно различаются по своему географическому положению и по степени антропогенного воздействия. В анализ включены также фоновые данные, полученные на высокогорной станции Монды. Основная цель исследования состояла в поисках обобщающих пространственно-временных характеристик ионов, измеренных в столь разных физико-географических условиях.

Станция Иркутск расположена в промышленном городе с населением около 600 тыс. человек. В городе действуют более 150 промышленных и коммунальных котельных и крупная Ново-Иркутская ТЭЦ, доля выбросов которых составляет около 70% от валового выброса всех источников загрязнения атмосферы. К источникам загрязне-

ния воздуха также следует отнести аэропорт, железную дорогу, автотранспорт, частный сектор жилья с печным отоплением и т.д. Собранные на этой станции данные характеризуют атмосферу типичных промышленных районов Сибири.

Станция Листвянка находится на расстоянии 70 км от Иркутска на северо-западном побережье южной оконечности оз. Байкал. Поселок с населением ~ 5 тыс. жителей постепенно становится центром туризма на Байкале. Здесь имеются точечные источники загрязнения атмосферы в виде небольшой коммунальной котельной и домовых печей. Атмосфера также загрязняется выбросами автотранспорта, поток которого постоянно увеличивается. Результаты исследований на этой станции являются характерными для современных сельских центров.

Станция Монды расположена на территории астрофизической обсерватории ИСЗФ СО РАН на горе Часовые Сопки между хребтами Восточного Саяна и Хамар-Дабан на высоте 2005 м над у.м. Собственных источников загрязнения атмосферы станция не имеет, а от промышленных центров она удалена более чем на 300 км. Полученные здесь данные отражают фоновое состояние атмосферы [1].

Отбор проб атмосферных осадков в режиме непрерывного мониторинга осуществлялся в автоматические осадкосборники производства Японии и России в теплое время года, а также в пластиковые емкости в холодный период в соответствии с руководством [2].

* Владимир Евгеньевич Павлов (pavlov@iwer.ru); Илья Владимирович Хвостов (mikon@iwer.ru); Ольга Григорьевна Нецветева (r431@lin.irk.ru).

Химический анализ выполнялся в лаборатории гидрохимии и химии атмосферы Лимнологического института по методикам, принятым в практике анализа атмосферных осадков [3, 4], по разработанным в Лимнологическом институте и аттестованным методикам [5], а также по общепринятым в гидрохимии пресных вод суши [6, 7].

Для колориметрических определений ионов аммония и нитритов использовался спектрофотометр PU8700 series uv/Visible фирмы PHILIPS и фотоколориметры КФК-2 и КФК-3-01. По результатам метрологического исследования при определении массовой концентрации ионов аммония в пробах атмосферных осадков в диапазоне 0,05–5,0 мг/л суммарная погрешность не превышает 10%, а в диапазоне 0,3–2 мг/л – 2% [3, 4]. Предел обнаружения нитритов – 0,003 мг/л, погрешность метода до 0,3 мг/л составляет 5% [7]. Для определения сульфатов, хлоридов, гидрокарбонатов и нитратов применялся микроколоночный жидкостный хроматограф «Миллихром А-02» (ЭкоНова, Россия). Предел обнаружения концентраций составляет 0,05 мг/л, погрешность метода не превышает 5–7% [5]. Определение катионов металлов осуществлялось на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-30 (Karl Zeiss Jena, Германия). Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} измерялось в атомно-абсорбционном режиме, Na^+ и K^+ – в пламенно-эмиссионном режиме. Ошибка методов не превышает 10%. Предел обнаружения для Na^+ , K^+ , Ca^{2+} – менее 0,1 мг/л, для Mg^{2+} – 0,01 мг/л [4, 6].

Контроль качества результатов химического анализа осуществлялся путем расчета ошибок ионного баланса и сравнения рассчитанной и измеренной удельной электропроводности согласно [2]. Ошибка сходимости баланса анионов и катионов в диапазоне концентраций свыше 100 мкг-экв/л не превышала 8%, ошибка при сравнении рассчитанной и измеренной удельной электропроводности свыше 30 мкСм/см была в пределах 9%.

Достоверность получаемых в ходе мониторинга аналитических данных подтверждалась также участием лаборатории гидрохимии и химии атмосферы в ежегодных международных проектах по межлабораторным сравнениям сходимости результатов химического анализа искусственных кислых дождей в рамках ЕАНЕТ и ВМО [8–10]. По результатам международного тестирования методы анализа атмосферных осадков, применяемые в лаборатории, признаны приемлемыми, полученные результаты достоверными и качество проводимых в лаборатории анализов удовлетворяющим необходимым требованиям [8].

Итогом этих исследований явились таблицы концентраций x (мг/л) десяти вышеперечисленных ионов в летних и зимних атмосферных осадках. Возникла возможность построения обобщенной картины пространственного и временного распределения величин x . Согласно предварительным исследованиям статистические выборки являются неполными в силу двух следующих обстоятельств. В ряде случаев недостаточный объем образцов не

позволил провести определение концентраций всех 10 ингредиентов. В других – содержание того или иного компонента оказывалось ниже предела чувствительности методики его определения. Тем не менее для большинства ионов определено свыше 2000 значений x , относящихся к различным станциям, сезонам и годам. Получившиеся таким образом статистические выборки можно считать репрезентативными для региона за последнее десятилетие.

С учетом того обстоятельства, что абсолютные погрешности измерений концентраций Δx в большинстве случаев намного меньше самих измеряемых величин x , можно констатировать, что содержание каждого из ионов сильно варьирует от образца к образцу. В одном и том же пункте в разные годы или сезоны концентрации могут отличаться на 2–3 порядка. При таком широком диапазоне вариаций исследуемых величин становится актуальным вопрос о законе их распределения. Функции плотности вероятности для концентраций x ионов обычно характеризуются крайне выраженной правосторонней асимметрией, что вполне типично для «широких» выборок. В ситуациях подобного рода целесообразно рассматривать не сами концентрации, а их логарифмы [11, 12].

В качестве примера на рис. 1 представлены нормированные гистограммы, иллюстрирующие эмпирические функции плотности вероятности $f(c)$ для логарифмов концентраций сульфатов SO_4^{2-} по данным наблюдений за 12 лет на трех станциях.

Они построены для стандартизированных величин [13]: $c = (\lg x - a) / \sigma$, где a – математическое ожидание; σ – среднее квадратическое отклонение для $\lg x$. Для других ионов эмпирические функции плотности вероятности $f(c)$ имеют сходный вид. Следует отметить, что крылья таких гистограмм часто не совсем симметричны, а на самих гистограммах изредка возникают «провалы». Обычно подобные отступления от нормальных распределений связаны с ограниченным объемом анализируемого экспериментального материала или наличием нескольких статистически неразличимых мод. Будем считать, что распределение $\lg x$ по числу случаев следует нормальному закону. Об этом свидетельствуют и часто определяемые малые значения коэффициентов асимметрии и эксцесса.

Высокий уровень изменчивости концентраций проявляется даже на сравнительно коротких временных интервалах (рис. 2).

Содержание любого иона в осадках, выпавших с интервалом в один день, может отличаться в 10–20 раз. В некоторых случаях скачки достигают двух порядков. Такие сильные «ежедневные» колебания могут происходить на фоне других более «медленных» процессов (например, ежегодных сезонных вариаций), амплитуды которых априори неизвестны.

Долгосрочные закономерности временного хода концентраций ионов хорошо проявляются после применения процедуры сглаживания методом вычисления скользящего среднего. Сплошная кривая на рис. 2 получена путем вычисления среднегеометрических

значений в скользящем окне переменной ширины, которое захватывает 20 результатов прямых измерений.

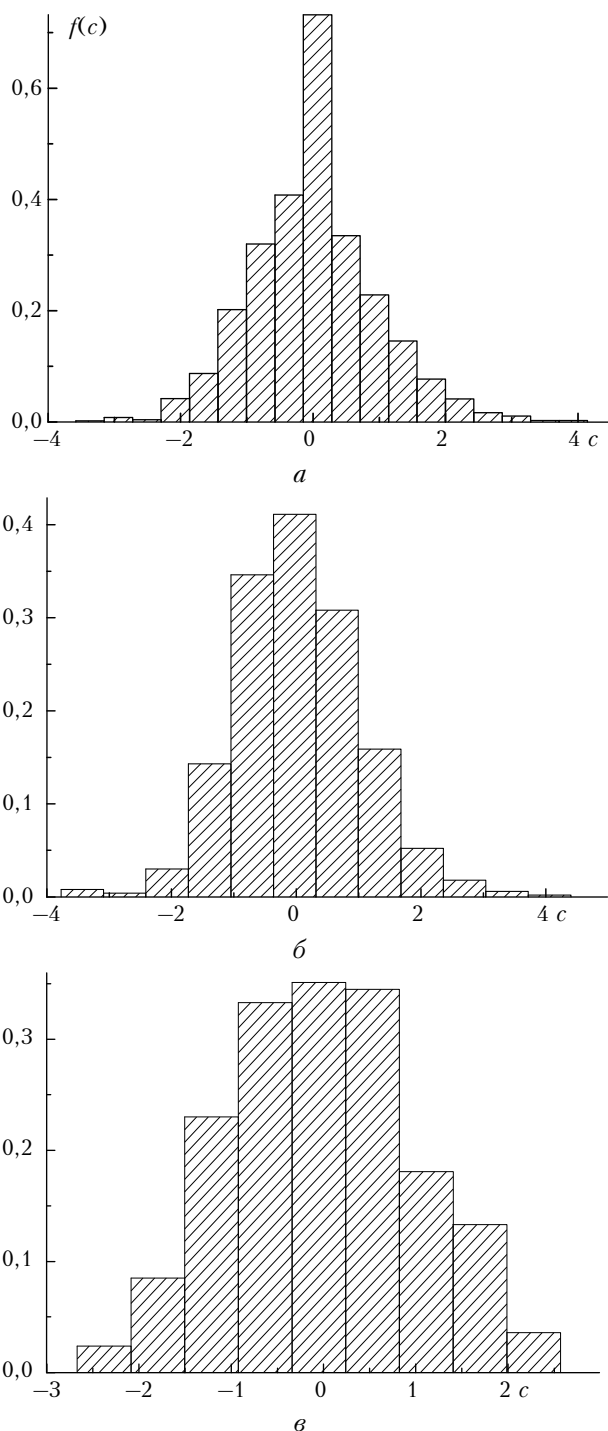


Рис. 1. Гистограммы для логарифмов концентраций сульфатов SO_4^{2-} по данным наблюдений на станциях Иркутск (а), Листвянка (б) и Монды (в)

Из года в год с незначительными отклонениями повторяется одинаковая для большинства ионов сезонная динамика: максимум концентраций в зимний период сменяется летним минимумом (рис. 3).

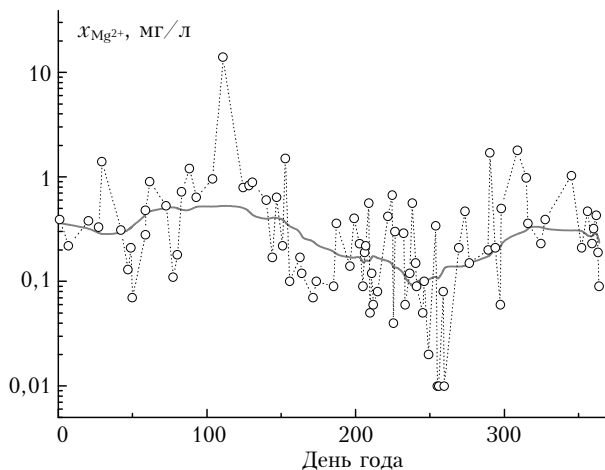


Рис. 2. Содержание иона магния в осадках по данным ст. Иркутск в 2010 г.

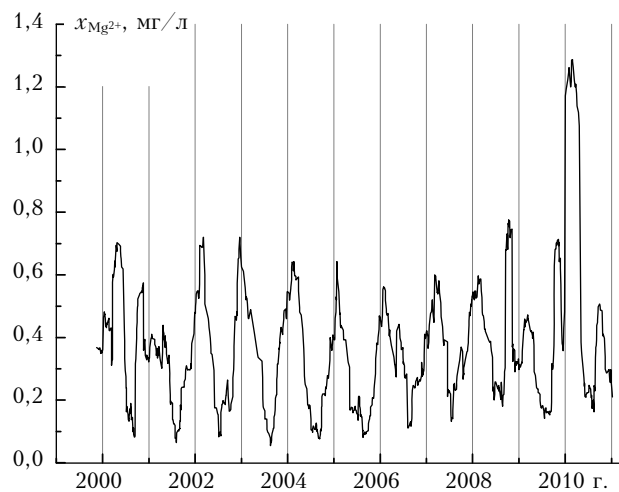


Рис. 3. Многолетняя динамика содержания иона магния в осадках по данным ст. Иркутск

Положения минимумов и максимумов не всегда приходится на одни и те же месяцы. Вероятно, это связано с более ранней или более поздней сменой сезонов в разные годы. В некоторых случаях зимний максимум разделяется на два: поздний осенний и ранний весенний. Размах сезонных колебаний сглаженных значений концентраций ионов составляет обычно не более одного порядка.

Следует отметить, что хорошо заметные на рис. 3 отличия типичных зимних и летних значений концентраций ионов никак не проявляются на гистограммах (см. рис. 1).

Ни в одном из рассмотренных распределений, как для логарифмов, так и для абсолютных значений x , сезонного разделения мод для всех ионов не происходит. Причиной тому является сильная «ежедневная» изменчивость концентраций ионов: диапазон краткосрочных вариаций (до двух порядков) выше, чем уровень долгосрочных колебаний (обычно до одного порядка). Тем не менее имеет смысл по отдельности рассматривать средний летний и средний зимний ионный состав осадков, поскольку в первом случае это осадки преимущественно в виде дождя, а во втором — в виде снега.

К летним осадкам были отнесены образцы, отобранные с июня по август. Осредненные за этот период данные каждого года практически совпадают со значением соответствующего летнего минимума. Поскольку характер зимних пиков менее стабилен, чем летних (сильнее вариации их ширины и положения), к зимним данным такой подход не применим. К зимним осадкам были отнесены образцы, отобранные в периоды длительностью 3 мес и с серединами, совпадающими с положениями соответствующих максимумов сглаженных значений концентраций. В случаях двойных максимумов выбирался более значимый. Причина появления двух максимумов не установлена.

За 12-летний период не обнаружено значимых трендов концентраций ионов. В отдельные годы присутствуют не более чем двукратные отклонения средних зимних значений для тех или иных ионов. В целом же можно считать, что средние зимние и средние летние величины концентраций не сильно изменяются от года к году. Результаты определения характерных значений концентраций ионов на трех станциях, осредненные за весь рассмотренный период, представлены в табл. 1.

Характерными в нашем случае (для нормальных логарифмических распределений x) являются среднегеометрические по выборке значения. Следует отметить, что иерархия ионов (взаимные соот-

ношения между их типичными величинами x) в летних и зимних осадках не одинакова. В зимних осадках выделяются две группы ионов. Их концентрации внутри каждой из групп примерно одинаковы (различия в пределах среднеквадратических отклонений), но уровень x в первой группе (HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и Ca^{2+}) на порядок выше, чем во второй (Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и NH_4^+). В летних осадках такого четкого группирования нет. Это хорошо видно на рис. 4, где в логарифмическом масштабе сопоставлены осредненные за многолетний период концентрации ионов в летних и зимних осадках на станции Листвянка с данными станции Иркутск (оси абсцисс).

Использование логарифмического масштаба в применяемой здесь методике корреляционного анализа [14] дает возможность в равной степени учесть влияние компонентов с различным уровнем содержания (например, SO_4^{2-} и NO_3^-) на величину коэффициента корреляции. Близкие к единице значения коэффициентов линейной корреляции $r = 0,99$ летом и $0,97$ зимой свидетельствуют о высокой степени связи между наборами данных x , измеренных в Листвянке и Иркутске. Упомянем, что эти станции разнесены на расстояние 70 км. Результаты сопоставлений среднесезонных данных на трех станциях попарно представлены в табл. 2.

Таблица 1

Характерный средний ионный состав летних и зимних осадков за 1999–2010 гг.: среднегеометрические концентрации \bar{x} , мг/л, средние логарифмы $\overline{\lg x}$ и их среднеквадратические отклонения $\Delta \lg x$

Характеристика	Ион									
	NO_2^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+
<i>Ст. Иркутск – «летние» осадки</i>										
\bar{x}	0,015	2,20	2,55	1,02	0,25	0,075	0,116	0,69	0,091	0,58
$\overline{\lg x}$	-1,84	0,34	0,41	0,01	-0,60	-1,12	-0,94	-0,16	-1,04	-0,23
$\Delta \lg x$	0,40	0,56	0,35	0,41	0,51	0,51	0,59	0,50	0,50	0,41
<i>Ст. Иркутск – «зимние» осадки</i>										
\bar{x}	0,022	3,87	4,64	2,46	0,92	0,515	0,208	2,73	0,318	0,69
$\overline{\lg x}$	-1,66	0,59	0,67	0,39	-0,04	-0,29	-0,68	0,44	-0,50	-0,16
$\Delta \lg x$	0,40	0,41	0,35	0,25	0,51	0,48	0,37	0,35	0,36	0,34
<i>Ст. Листвянка – «летние» осадки</i>										
\bar{x}	0,007	1,45	1,58	0,80	0,14	0,046	0,053	0,24	0,036	0,29
$\overline{\lg x}$	-2,16	0,16	0,20	-0,10	-0,86	-1,33	-1,28	-0,62	-1,44	-0,54
$\Delta \lg x$	0,38	0,40	0,30	0,34	0,49	0,47	0,49	0,46	0,42	0,46
<i>Ст. Листвянка – «зимние» осадки</i>										
\bar{x}	0,006	1,26	1,68	2,42	0,17	0,143	0,101	0,85	0,113	0,13
$\overline{\lg x}$	-2,21	0,10	0,22	0,38	-0,76	-0,85	-0,99	-0,07	-0,95	-0,87
$\Delta \lg x$	0,35	0,41	0,25	0,30	0,39	0,30	0,32	0,27	0,29	0,46
<i>Ст. Монды – «летние» осадки</i>										
\bar{x}	0,006	0,79	0,55	0,44	0,14	0,035	0,050	0,11	0,021	0,17
$\overline{\lg x}$	-2,23	-0,10	-0,26	-0,36	-0,86	-1,46	-1,30	-0,96	-1,67	-0,77
$\Delta \lg x$	0,34	0,45	0,33	0,33	0,37	0,38	0,44	0,46	0,34	0,55
<i>Ст. Монды – «зимние» осадки</i>										
\bar{x}	0,006	1,98	0,85	0,57	0,19	0,105	0,098	0,93	0,097	0,10
$\overline{\lg x}$	-2,23	0,30	-0,07	-0,25	-0,72	-0,98	-1,01	-0,03	-1,01	-1,01
$\Delta \lg x$	0,33	0,35	0,26	0,22	0,35	0,34	0,36	0,26	0,26	0,45

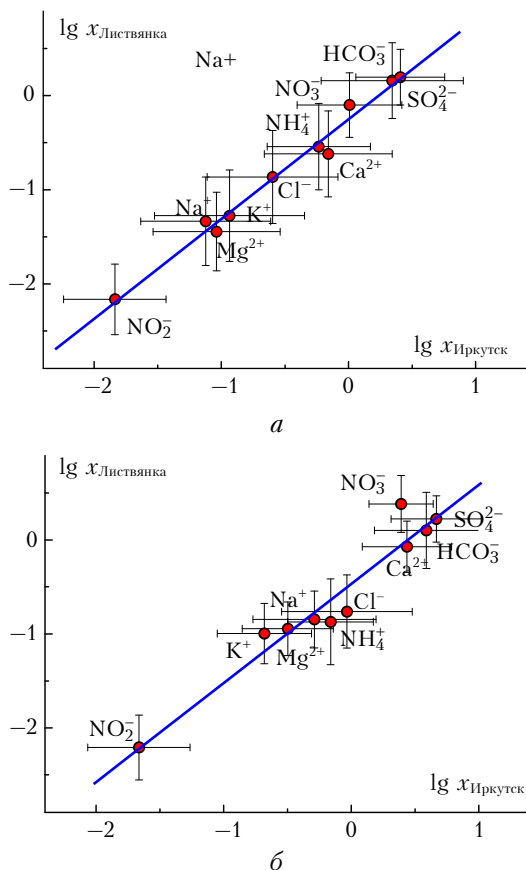


Рис. 4. Средний ионный состав летних (а) и зимних (б) осадков на станциях Листвянка и Иркутск

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты корреляции r и параметры линейной регрессии $k \pm \Delta k$ и $b \pm \Delta b$

Пункты сравнения	r	k	Δk	b	Δb
«Летние» осадки					
Иркутск – Листвянка	0,992	1,06	0,05	-0,25	0,04
Иркутск – Монды	0,971	0,91	0,08	-0,53	0,07
Листвянка – Монды	0,988	0,87	0,05	-0,30	0,05
«Зимние» осадки					
Иркутск – Листвянка	0,966	1,05	0,10	-0,47	0,07
Иркутск – Монды	0,969	0,99	0,09	-0,58	0,06
Листвянка – Монды	0,957	0,89	0,10	-0,17	0,09

Малые отличия от единицы коэффициентов наклона k линии регрессии $\lg x_i = k \cdot \lg x_j + b$ при не слишком больших величинах Δk указывают на то, что эта связь носит линейный характер не только для логарифмов, но и непосредственно для самих концентраций. Отсюда следует, что иерархия ионов в образцах летних осадков практически однотипна для всех станций с существенно различной степенью антропогенной нагрузки. Это дает возможность с большой достоверностью определять

типичные для региона соотношения между концентрациями ионов по данным измерений в единичном пункте. В то же время иерархия ионов в образцах осадков заметно отличается от определенной аналогичным образом системы распределения ионов в растворимых аэрозольных частицах [15] в зимний период ($r = 0,75$) и почти не отличается в летний ($r = 0,94$).

Несмотря на всю сложность процесса формирования атмосферных выпадений, их интегрированный за определенный промежуток времени химический состав оказывается часто предсказуемым для конкретной территории мезомасштабных размеров. По данным непрерывного мониторинга на станциях Байкальского региона установлено, что иерархия 10 растворимых ионов в летних осадках остается практически неизменной на протяжении 12 лет. Их распределение по концентрациям в зимних условиях также сохраняется от года к году, но по структуре отличается от летнего распределения. Различия более заметны в фоновых условиях, чем в городе или сельской местности. Предлагаемое нами модельное представление (см. табл. 1) пригодно для оценочных расчетов среднего ионного состава атмосферных осадков в Прибайкалье.

- Ходжер Т.В., Потемкин В.Л., Голобокова Л.П., Нецветова О.Г. Станция «Монды» как фоновая станция для изучения переноса загрязняющих веществ в нижней атмосфере Прибайкалья // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11, № 6. С. 636–639.
- Technical Documents for Wet Deposition Monitoring in East Asia. 2000. 29 p.
- РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. 562 с.
- Методические указания по определению химического состава осадков // Труды Главной геофизической обсерватории. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 53 с.
- Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детекцией для анализов анионов в объектах окружающей среды // Аналитическая химия. 1999. Т. 54, № 9. С. 962–965.
- Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2000. 848 с.
- Государственный контроль качества воды. М.: Изд-во стандартов, 2001. 687 с.
- Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Нецветова О.Г., Домышева В.М., Погодаева Т.В., Коровякова-Томберг И.В. Результаты тестирования химических параметров искусственных стандартных образцов дождей и пресных поверхностных вод // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17, № 5–6. С. 478–482.
- URL: <http://qasac-americas.org>
- URL: <http://www.acap.asia/~interlab/os/>
- Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В. Мезомасштабная устойчивость в распределении ряда химических элементов в снеговом покрове Алтайского края // Докл. РАН. 2006. Т. 406, № 4. С. 544–547.
- Гурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высш. школа, 1998. 479 с.
- ГОСТ Р 50779 ИСО 5479-2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 30 с.

14. Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В. Вычислительная схема для систематизации распределений химических элементов по концентрациям в антропогенном аэрозоле // Вычислит. технол. Т. 13. Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби. Сер. Математика, механика, информатика. № 4(59). Совместный выпуск. Ч. 3. 2008. С. 21–26.
15. Golobokova L.P., Pavlov V.E., Khvostov I.V., Khodjer T.V. Distribution of Some Ions and Minor Gaseous Components by Concentrations in the Atmospheric Surface Layer of Some Regions in Eastern Siberia and the Far East // *Izv. Atmos. ocean. Phys.* V. 47, iss. 3. P. 329–335. DOI: 10.1134/S0001433811030066.

V.E. Pavlov, I.V. Khvostov, O.G. Netsvetaeva. **The ionic composition of atmospheric precipitation in the south of East Siberia.**

This paper presents the results of statistical analysis of concentrations of ten ions (NO_2^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+) measured in atmospheric precipitation of the Baikal region for 12 years. Strong diurnal variations (in some cases up to two orders of magnitude) are recorded. The calculation results of smoothed average values are indicative of seasonal variations of all mentioned above ionic concentrations: their content in winter is 2–3 times higher than in summer. In most cases, the unified hierarchy of mean ionic composition of atmospheric precipitation sampled in Irkutsk, Listvyanka settlement, and at the mountain observatory Mondy (2005 m asl) is noted. This paper contains tabular data on the geometric mean concentrations of ten ions and the corresponding variances.