

УДК 551.577.13(571.63)

**МЕЖГОДОВАЯ ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
И КИСЛОТНОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ
НА ТЕРРИТОРИИ ПРИМОРСКОГО КРАЯ ЗА ПЕРИОД С 2011 ПО 2020 Г.**

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

*¹ФГБУ «Институт глобального климата и экологии им. ак. 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.igce@gmail.com

Проблема выпадения кислотных соединений с атмосферными осадками является одной из основных для мирового сообщества. Впервые с таким явлением, как кислотные осадки, и их последствиями столкнулись в Западной Европе и США в 1950-х гг. вследствие индустриализации. По мере того как создавались крупные промышленные центры в таких странах, как Китай, Германия и др., возрастило и количество выпадения загрязняющих веществ с атмосферными осадками не только в месте, где эти центры существуют, но и в тех странах, где слабо развита промышленность и антропогенный фактор загрязнения исключается. Поскольку атмосферный перенос не знает государственных границ и способен транспортировать загрязняющие вещества на сотни и тысячи километров от источника загрязнения, то в 1977 году была разработана совместная программа наблюдений и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих воздух веществ в Европе (ЕМЕР). Аналогичная программа, разработанная для территории Восточной Азии (в 1998 г.), называется «Международная сеть мониторинга кислотных выпадений в Восточной Азии (ЕАНЕТ)». Однако в последнее время производители товаров делают ставку не на качество, а на количество выпускаемой продукции, тем самым растут масштабы загрязнения. Особенно это касается Китая. В данной работе рассматривается динамика химического состава осадков на территории Приморского края России за период с 2011 по 2020 г., а также анализируются причины высоких и низких концентраций основных ионов загрязняющих веществ в атмосферных осадках.

Ключевые слова: Приморский край, химический состав осадков, сульфаты, нитраты, ЕАНЕТ, кислотные осадки

**INTERANNUAL DYNAMICS OF THE CHEMICAL COMPOSITION
AND ACIDITY OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION ON THE TERRITORY
OF PRIMORSKY KRAI FOR THE PERIOD FROM 2011 TO 2020**

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

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

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

*³FGBUN Institute of Geography of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
e-mail: gromov.igce@gmail.com*

The problem of acid compounds precipitation with atmospheric precipitation is one of the main ones for the world community. For the first time, such a phenomenon as acid precipitation and its consequences were encountered in Western Europe and the USA in the 1950s due to industrialization. As large industrial centers were created in countries such as China, Germany, etc. the amount of precipitation of pollutants with atmospheric precipitation has also increased, not only in the place where these centers exist, but also in those countries where industry is poorly developed and the anthropogenic pollution factor is excluded. Since atmospheric transport knows no state boundaries and is capable of transporting pollutants hundreds and thousands of kilometers from the source of pollution, in 1977 a joint program for observing and evaluating the long-range transport of air pollutants in Europe (EMEP) was developed. A similar program was developed for East Asia (in 1998) called the East Asia International Acid Deposition Monitoring Network (EANET). Recently, however, manufacturers of goods have been relying not on quality, but on the quantity of their products, thereby increasing the scale of pollution. This is especially true for China. This paper examines the dynamics of the chemical composition of precipitation in the territory of the Primorsky Territory of Russia for the period from 2011 to 2020, and also analyzes the causes of high and low concentrations of the main pollutant ions in precipitation.

Keywords: Primorsky Krai, chemical composition of precipitation, sulfates, nitrates, EANET, acid precipitation.

Кислотными осадками принято считать осадки, которые имеют pH меньше 5.6. Впервые термин «Кислотные осадки» ввел известный шотландский ученый Роберт

Энгус Смит в 1862 г. Этот термин был использован при исследовании викторианского смога над Манчестером. Но опасность этого явления человечество осознано лишь

к середине XX века. С увеличением количества предприятий в разных странах мира возросло и количество загрязняющих веществ, выпадающих с атмосферными осадками. Именно это наблюдалось в 50-60-е гг. в США и Западной Европе [1; 2].

Кислотные дожди в этих регионах привели к катастрофическим последствиям: закисление озер и почв, снизился прирост лесов и травянистых растений, выросла смертность среди населения (во время «великого смога» 1952 г. в Англии погибли, по официальным данным, 4000 человек). Дальнейший рост индустриализации привел к тому, что в 1979 году была подписана «Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (ЕМЕР)». В то время странам Европы стало очевидно, что трансграничное загрязнение не знает границ. И это не просто фразеологизм, а реальная проблема, поскольку выпадение загрязняющих веществ с атмосферными осадками стали фиксировать в тех местах, где нет предприятий, загрязняющих окружающую среду. За период с 1990 по 2006 г. странам Европы удалось снизить выбросы диоксида серы и оксида азота на 70 и 34% соответственно. Снижение в таких процентных количествах – заслуга совместной работы всех стран по конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (ЕМЕР). Аналогичная программа существует и в Восточной Азии – «Сеть кислотных выпадений в Восточной Азии» (EANET). В настоящее время в программе участвует 13 стран из 16. Российская Федерация также участвует в этой программе и имеет на своей территории станцию EANET – «Приморская», на базе гидрологической станции «Г-1 Приморская». Помимо этого, на территории России действуют еще три станции: «Иркутск» (городская), «Листвянка», «Монды» – все они расположены в Иркутской области.

Как показывают результаты ученых, которые исследуют проблемы трансграничного переноса загрязняющих веществ в Восточной Азии, Приморский край находится на пути движения воздушных масс из Центральной Азии в сторону Тихого океана, и тем самым на территории Приморского края может наблюдаться ухудшение экологической обстановки. Близость с Китаем как крупнейшим производителем товаров в мире, а также соседство с Японией и Корейским полуостровом в значительной степени влияют на степень выпадения

загрязняющих веществ с атмосферными осадками. По расчетам Д.Э. Муха, И.И. Кондратьева, Л.И. Мезенцева, около 70% всех циклонов, которые сформировались на территории Китая, имели кислотность атмосферных осадков $\text{pH} < 5.6$ [3, с. 26].

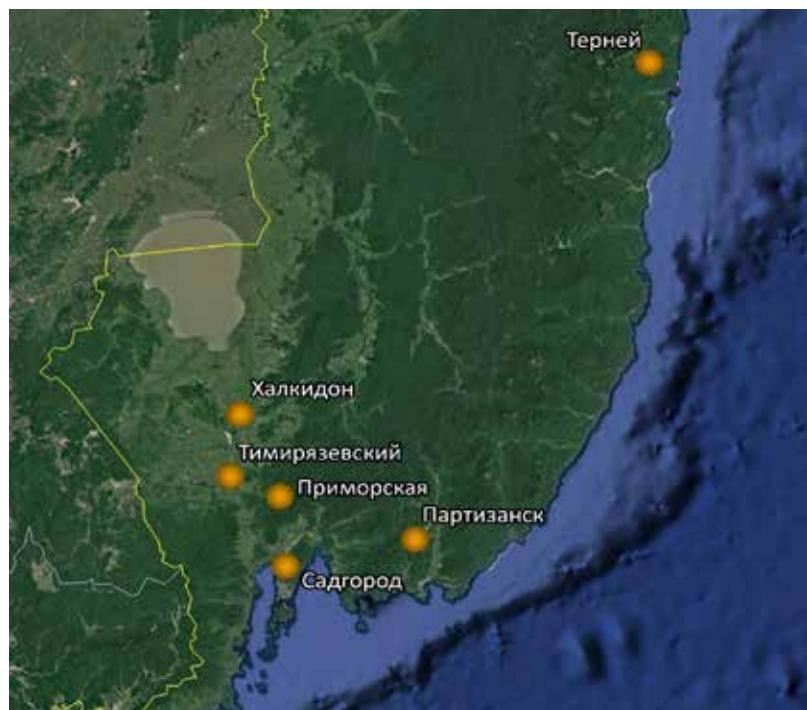
Целью исследования нашей работы является анализ динамики концентраций основных ионов загрязняющих веществ в атмосферных осадках на территории Приморского края за период с 2011 по 2020 г.

Материал и методы исследования

Мониторинг за химическим составом осадков был проведен на 6 станциях ФГБУ «Приморское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды». Это станции «Партизанская», «Сад – Город», «Сихотэ-Алинский биосферный заповедник», «Тимирязевский» и «Халкидон» (рис. 1). Еще одна станция – «Приморская» – входит в состав сети EANET (Acid Deposition Network in East Asia) и имеет оборудование для сбора кислотных осадков, как и на остальных станциях сети. Постановкой компонентов для оборудования занимается центр EANET (Япония). Также японская сторона занимается калибровкой оборудования и время от времени посещает станцию с целью технической миссии.

На сегодняшнее время 52 станции в 13 странах мира входят в состав сети EANET. Данные сети проходят тестирование как в рамках лаборатории УГМС, так и в рамках лаборатории EANET. После получения всех результатов по химическому составу атмосферных осадков, данные публикуются в ежегодных отчетах (EMEP Status Report).

Необходимый анализ на химические концентрации в атмосферных осадках проводили в лаборатории мониторинга загрязнения атмосферы и почв (ЛМЗАИП). В собранных пробах атмосферных осадков определялись следующие показатели и концентрации: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . При исследовании на наличие pH и концентраций использовались следующие методы: pH – потенциометрическим, SO_4^{2-} – нефелометрическим, Cl^- – меркуриметрическим, NO_3^- , NH_4^+ – спектрофотометрическим, HCO_3^- – кондуктометрическим, Na^+ , K^+ – плазменно-эмиссионным, Ca^{2+} , Mg^{2+} – атомно-сорбционным [3, с. 22].



*Рис. 1. Карта расположения станций химического содержания осадков
ФГБУ «Приморское УГМС»*

В рамках анализа годовых изменений авторами были использованы среднегодовые данные о концентрации сульфатов, нитратов, аммония в атмосферных осадках, которые публикуются в открытом доступе на сайте главной геофизической обсерватории им. А.И. Войкова в формате ежегодников по химическому составу и кислотности атмосферных осадков [4, с. 30; 5, с. 30]. При анализе сезонных изменений авторы использовали средневзвешенные данные за месяц, которые были сформированы в виде таблиц Excel из ежедневных и недельных данных на станциях химического содержания осадков Приморского УГМС.

Результаты исследования и их обсуждение

Эпоха индустриализации приводит к тому, что с каждым годом появляются новые очаги промышленности, в том числе на территории Восточной Азии. За последнее время увеличился экспорт товаров из Китая, и сейчас КНР занимает 2 место в мире по доле выпускаемой продукции (бытовая электроника, одежда и т.д.). Однако у этого явления есть и отрицательное последствие – это увеличение степени загрязнения как страны-источника, так и сопредельных

государств (в частности, территории Дальневосточного региона России) [1; 2].

На территории Приморского края основным загрязнителем территории является SO_4 , его среднегодовая концентрация варьируется от 2,05 на ст. «Терней» до 3,62 мг/л в год на ст. «Халкидон». Такой разброс вполне очевиден, поскольку из всех рассматриваемых станций под фоновую станцию подходит только ст. «Терней» (располагается в Сихотэ-Алинском заповеднике). Остальные 5 станций так или иначе располагаются в городской черте. Также одной из причин таких колебаний может служить атмосферная циркуляция. Для территории ст. «Терней» характерен трансграничный перенос атмосферных осадков со стороны моря. Для станций «Халкидон» и «Приморская» трансграничный перенос происходит из Китая, где сконцентрированы основные промышленные предприятия, а также используется уголь в ТЭЦ, при сжигании которого образуется сера, и она попадает в атмосферу. Также не стоит забывать и про локальное загрязнение. Дело в том, что г. Терней менее населен, чем города на юге Приморья, и поэтому локальные выбросы (от автотранспорта) здесь гораздо ниже (таблица) [6, с. 225].

Концентрации основных ионов в атмосферных осадках на станциях
ФГБУ «Приморское УГМС», усредненные данные за период с 2011 по 2020 г.

Станция	SO42-	Cl-	NO3-	HC03-	NH4+	Na+	K +	Ca2+	Mg2+	Zn2+
Садгород	3,17	1,57	1,87	0,48	0,57	0,79	0,25	0,80	0,23	0,02
Партизанск	3,01	1,44	1,69	0,24	0,42	0,71	0,24	0,82	0,23	0,03
Тимирязевский	2,92	1,38	2,24	0,38	0,40	0,61	0,24	0,93	0,24	0,05
Халкидон	3,62	1,59	2,10	1,07	0,43	0,68	0,27	1,43	0,32	0,04
Сихотэ-Алинский БЗ	2,05	1,48	1,18	0,28	0,39	0,76	0,21	0,57	0,15	0,03
Приморская	3,25	1,54	1,95	0,99	0,81	0,81	0,46	0,91	0,24	0,02

Максимальная концентрация нитратов за усредненный период наблюдается на территории ст. «Тимирязевский» и «Халкидон» (2,24 и 2,10 мг/л). Это в два раза больше, чем на фоновой станции «Терней» (1,18 мг/л). Причинами столь высоких значений для ст. «Халкидон» является близкое расположение к городу Спасск-Дальний (50 км), где располагается АО «Спасскцемент». Для станции «Тимирязевский» основным источником поступления нитратов в атмосферу служит горно-обогатительный комбинат «Ярославский», который находится в 42 км от станции. Также по причине воздействия предприятий Уссурийского района Приморского края на атмосферу на станциях «Халкидон», «Тимирязевский» и «Приморская» наблюдаются повышенные концентрации кальция в осадках (1,43, 0,93 и 0,91 мг/л соответственно) (табл. 1). Для примера, на фоновой станции «Терней» концентрации кальция в осадках за усредненный период составляют 0,57 мг/л.

На четырех станциях из шести уровень pH составил меньше 5,6 (ст. «Партизанск»,

«Садгород», «Терней», «Тимирязевский»). На двух других станциях (ст. «Приморская» и «Халкидон») уровень pH в атмосферных осадках составил 5,8 и 5,7 соответственно. Повышенные значения кислотности осадков на этих станциях можно связать с тем, что территория исследуемого региона расположения станций относится к зоне антропогенного воздействия (наличие промышленных предприятий). На станции «Терней», которая является фоновой, кислотность осадков составляет 5,5, что близко к значению кислотности дождевой воды (pH=5,6). Относительно низкие значения на ст. «Терней» можно объяснить расположением станции, а также морской солью, которая содержится в осадках, пришедших со стороны морской акватории. Минимальные значения по pH характерны для станции «Тимирязевский» (pH=5,1), что, скорее всего, связано с природно-климатическими факторами. Стоит обратить внимание на содержание гидрокарбонатов в атмосферных осадках (рис. 2).

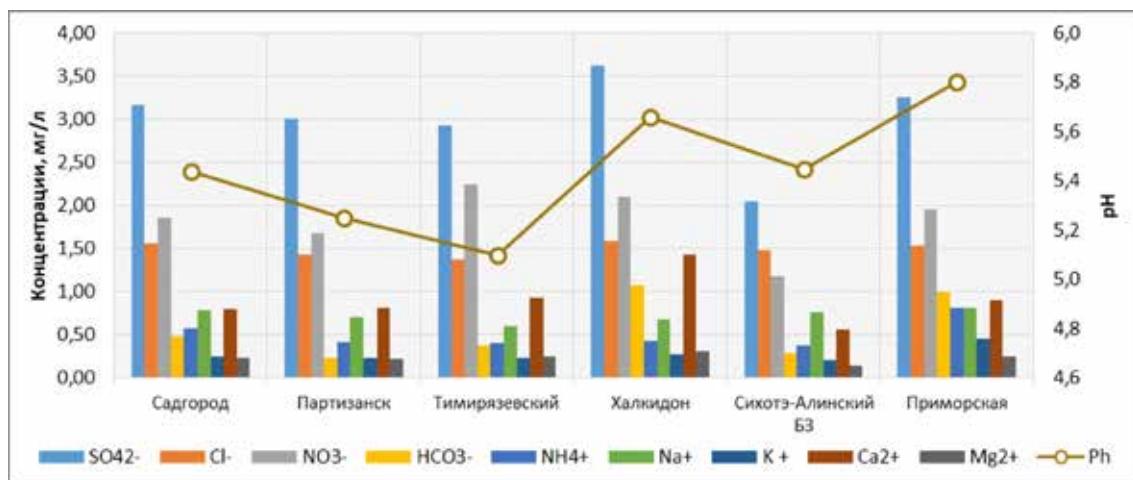


Рис. 2. Территориальная динамика среднегодовых значений основных ионов и показателя кислотности

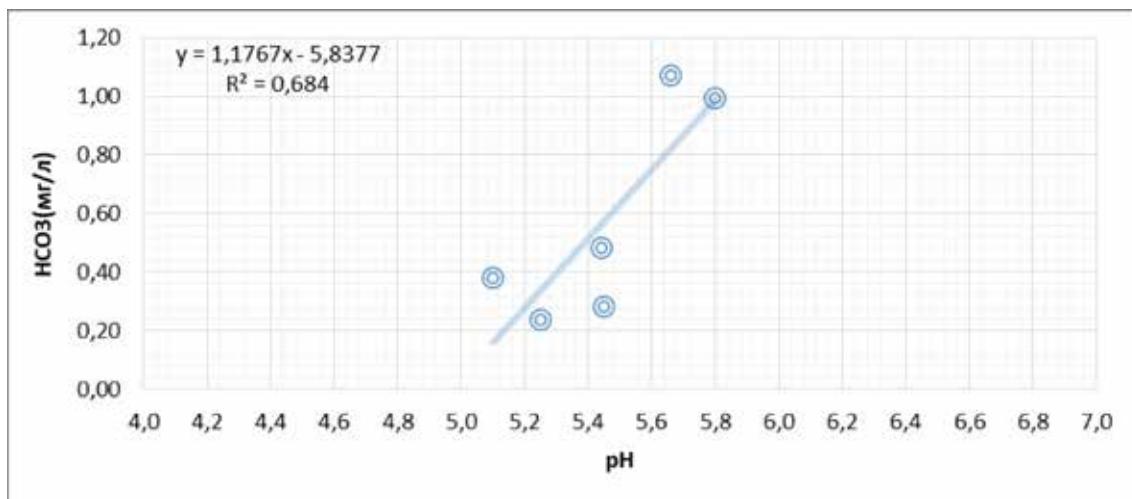


Рис. 3. Корреляция между среднегодовыми значениями гидрокарбонатов (мг/л) и pH атмосферных осадков на 6 станциях ФГБУ «Приморское УГМС» (среднее за 2011-2020 гг.)

На станциях «Приморская» и «Халкидон» среднегодовая концентрация гидрокарбонатов составляет 0,99 и 1,07 мг/л. Это в 3 с лишним раза больше, чем на станции «Терней» (0,28 мг/л). Можно предположить, что существует некая связь между pH и концентрацией гидрокарбонатов в атмосферных осадках. Чтобы это подтвердить, нами были построены корреляционные зависимости среднегодовых концентраций гидрокарбонатов и значений pH (рис. 3).

Коэффициент корреляции распределений гидрокарбонатов и pH составил 0,89, при этом коэффициент детерминации – 0,684, что говорит о том, что в 68% случаев будет прямая зависимость гидрокарбонатов от pH. По другим веществам коэффициент детерминации будет различаться достаточно сильно (от 0,11 для серы до 0,53 для калия). Отдельно стоит отметить, что при наличии т.н. выбивающихся точек коэффициенты могут сильно отличаться. В ходе эксперимента нами были построены корреляционные зависимости pH и хлора, и мы получили за счет низкого показателя pH на станции «Тимирязевский» точку, которая выбивается из ряда, а также показатель детерминации 0,70, что выше, чем у гидрокарбонатов. Однако если исключить ст. «Тимирязевский» из корреляционной матрицы, то коэффициент для гидрокарбонатов возрастет до 0,82, но при этом коэффициент для хлора и pH снизится до 0,47, а если убрать еще и точку «Партизанск», то по хлору коэффициент упадет до 0,09,

а коэффициент по гидрокарбонатам снизится незначительно (до 0,78). Таким образом, можно сказать, что корреляционный метод сравнения концентраций ионов и значения pH отлично работает для гидрокарбонатов, но по другим ионам с помощью корреляционного метода можно получить неточные данные [6, с. 228].

Для станций ФГБУ «Приморское УГМС» были построены диаграммы, отражающие многолетнюю динамику средневзвешенных среднегодовых значений концентраций ионов SO₄, NO₃, HCO₃ в осадках, показатель pH, а также линейные тренды для сульфатов и нитратов (рис. 4).

Для станций характерно снижение концентраций сульфатов в атмосферных осадках. Наиболее отчетливо видно это на ст. «Халкидон». Начиная с 2014 года наблюдается постепенное снижение сульфатов в осадках. К 2020 г. сульфаты в осадках снизились более чем в 2 раза, до 2,99 мг/л. На остальных станциях снижение менее существенное. Это видно на линейном тренде. Для станций «Партизанск» и «Тимирязевский» коэффициенты уравнения составляют -0,0104x и -0,0592x, что говорит о незначительном снижении. Примечательно и то, что для этих станций, а также станции «Приморская» характерны некоторые циклические интервалы, когда в начале исследуемого периода наблюдался рост концентраций в осадках (2011-2013 гг.), затем снижение (2013-2015) и вновь рост (с 2015 года), который ознаменовался снижением в 2018 году.

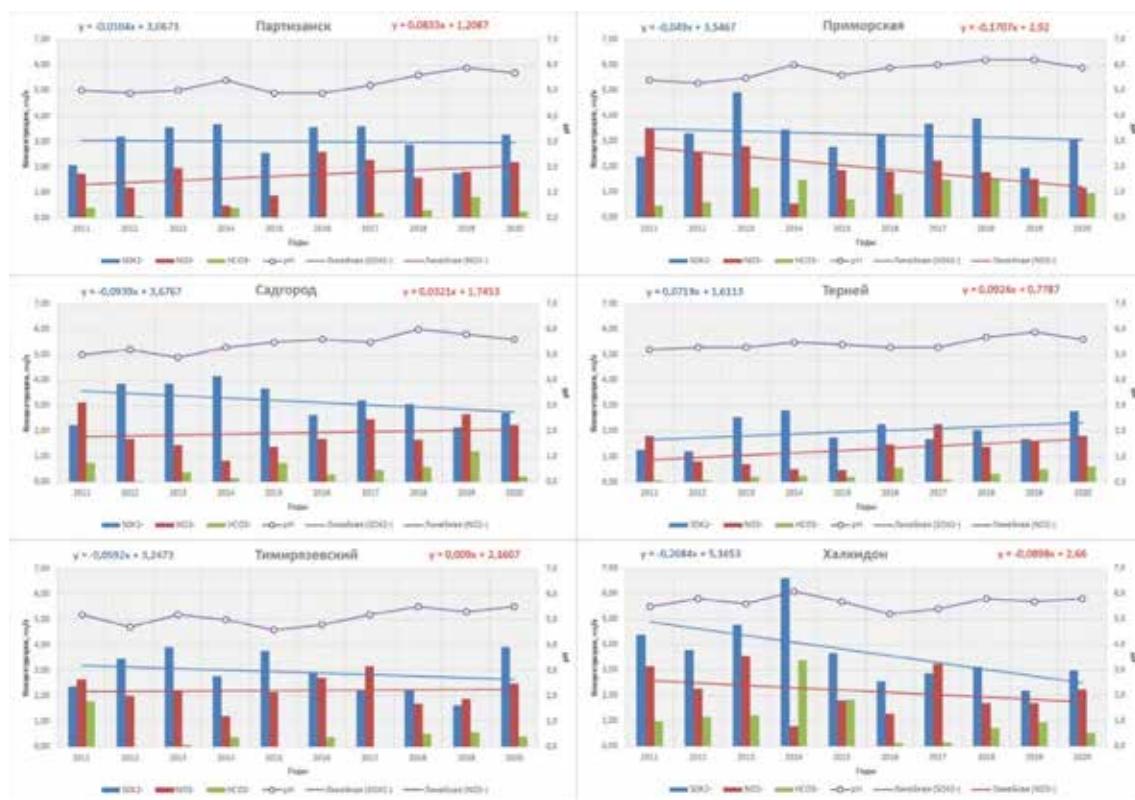


Рис. 4. Многолетняя динамика средневзвешенных среднегодовых концентраций сульфатов, нитратов, и гидрокарбонатов, значений рН на станциях сети Примгидромет

Отсюда следует вывод, что для этих трех станций загрязнение атмосферных осадков носит локальный характер. Снижение концентраций сульфатов на станции «Сад – Город», для которого свойственны атмосферные осадки, приходящие со стороны Китая, можно объяснить тем, что предприятия КНР, которые выбрасывают в атмосферу вредные вещества, предпринимают шаги по модернизации оборудования (в частности, установка фильтрационных устройств), переходу от использования угля к применению газа в энергетическом комплексе и т.д.

На фоне снижения сульфатов незначительно растут концентрации нитратов в осадках на 4 станциях («Садгород», «Партизанск», «Терней», «Тимирязевский»). Поскольку нитраты являются фоновым показателем, то для этих станций изменение носит исключительно регионально-фоновый характер. На станциях «Халкидон» и «Приморская» наблюдаются максимальные показатели содержания ионов нитратов в атмосферных осадках, однако вследствие установки очистительных фильтров

на предприятиях, а также закрытия ряда предприятий показатели стали снижаться.

На станции «Терней» наблюдается рост как сульфатов, так и нитратов. Интересно, что линейный тренд этих веществ на графике проходит параллельно друг другу и коэффициенты имеют незначительное расхождение ($0.0719x$ и $0.0924x$). Такое повышение можно объяснить изменением регионально-фонового уровня содержания сульфатов и нитратов в атмосферных осадках [6, с. 233].

Заключение

За усредненный период (2011–2020) выявлено, что сульфаты являются основными ионами в атмосферных осадках на всех станциях ФГБУ «Приморское УГМС». Наиболее высокая концентрация содержится на станциях, которые подвержены локальному загрязнению («Халкидон», «Партизанск»), либо на станциях, где атмосферные осадки приходят со стороны Китая («Сад – Город»).

На большинстве станций отмечено закисление осадков по показателю рН, связанное с антропогенным влиянием (наличие промышленных предприятий).

С помощью корреляционного метода доказана связь между наличием ионов гидрокарбонатов и показателем рН.

За период с 2011 по 2020 г. на пяти станциях наблюдается динамика по снижению содержания сульфатов в атмосферных осадках. Наиболее сильно это проявляется на ст. «Халкидон» в связи с закрытием цементного завода, а также с модернизацией оборудования на действующих предприятиях. Наименьшие темпы снижения концентраций сульфатов в осадках наблюдаются на ст. «Партизанск» и «Приморская».

На фоновой станции «Терней» (Сихотэ-Алинский БЗ) наблюдается повышение как сульфатов, так и нитратов. Эти процессы связаны с изменением регионально-фонового уровня содержания ионов SO_4 и NO_3 в атмосферных осадках.

Исследование выполнено в рамках темы НИОКР 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 (EAHET)».

Список литературы / Reference

1. Кондратьев И.И., Кубай Б.В., Семыкина Г.И., Качур А.Н. Влияние трансграничного и природного факторов на химический состав осадков в Дальневосточном регионе России // Метеорология и гидрология. 2013. № 10. С. 45-54.

Kondratiev I.I., Kubay B.V., Semykina G.I., Kachur A.N. Influence of transboundary and natural factors on the chemical

composition of precipitation in the Far East region of Russia // Meteorologiya i hidrologiya. 2013. No. 10. P. 45-54. (in Russian).

2. Наумов Ю.А. Об особенностях загрязнения атмосферного воздуха на территории Дальнего Востока России: статья // Ойкумена. Регионоведческие исследования. 2020. № 1(52). С. 41-52.

Naumov Yu.A. On the features of atmospheric air pollution in the territory of the Russian Far East: an article // Oikumena. Regionovedcheskiye issledovaniya. 2020. No. 1 (52). P. 41-52. (in Russian).

3. Муха Д.Э., Кондратьев И.И., Мезенцева Л.И. Трансграничный перенос кислотных осадков циклонами Восточной Азии на Юг Дальнего Востока России: статья // География и природные ресурсы. 2012. № 2. С. 21-26.

Mukha D.E., Kondratiev I.I., Mezentseva L.I. Transboundary transfer of acid precipitation by East Asian cyclones to the South of the Russian Far East: article // Geografiya i prirodnye resursy. 2012. No. 2. P. 21-26. (in Russian).

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

Pershina N.A., Polishchuk A.I., Pavlova M.T., Semenets E.A. Annual data on the chemical composition and acidity of atmospheric precipitation for 2016-2020: monograph. SPb.: Amirit, 2021. 114 p. (in Russian).

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

Svistov P.F., Pershina N.A., Polishchuk A.I., Pavlova M.T., Semenets E.S. Annual data on the chemical composition and acidity of atmospheric precipitation for 2011-2015: monograph. SPb.: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2016. 116 p. (in Russian).

6. Кондратьев И.И. Трансграничный атмосферный перенос аэрозоля и кислотных осадков на дальний Восток России: монография. Владивосток: Дальнаука, 2014. 299 с.

Kondratiev I.I. Transboundary atmospheric transport of aerosol and acid precipitation to the Russian Far East: monograph. Vladivostok: Dalnauka, 2014. 299 p. (in Russian).