

Федеральная служба
по гидрометеорологии
и мониторингу
окружающей среды



**ТРУДЫ
ГЛАВНОЙ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ
ОБСЕРВАТОРИИ
ИМ. А.И. ВОЕЙКОВА**

*Специальный
выпуск
№2*

ISSN 0376-1274

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба
по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ТРУДЫ
ГЛАВНОЙ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ
им. А.И. Воейкова

Специальный выпуск
№2

П.Ф. Свистов, А.И. Полищук, Н.А. Першина

КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(ПО ДАННЫМ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ)

Санкт-Петербург
2010

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7

Телефон: (812) 297-43-90

Факс: (812) 297-86-61

e-mail: director@main.mgo.rssi.ru

web site: <http://www.mgo.rssi.ru>

Редакционная коллегия

д-р физ.-мат. наук В. М. Катцов, д-р физ.-мат. наук Е. Л. Генихович,
канд. физ.-мат. наук А. С. Зайцев, д-р физ.-мат. наук И. Л. Кароль,
д-р геогр. наук Н. В. Кобышева, д-р физ.-мат. наук В. П. Мелешко,
д-р геогр. наук А. В. Мещерская, д-р физ.-мат. наук О. М. Покровский,
д-р тех. наук В. Д. Степаненко, д-р физ.-мат. наук Г. Г. Щукин,
канд. физ.-мат. наук С. С. Чичерин, канд. геогр. наук Е. Л. Махоткина (секретарь
редколлегии)

Содержатся результаты теоретических и экспериментальных исследований по современным проблемам изменения климата и прогноза погоды, атмосферной диффузии и мониторинга состояния атмосферы, климатологии, дистанционного зондирования атмосферы.

Сборник рассчитан на широкий круг научных работников и инженеров, интересующихся результатами современных исследований в области метеорологии и их практическим использованием.

Рекомендуется аспирантам и студентам старших курсов соответствующих специальностей.

Proceedings of Voeikov Main Geophysical Observatory Editorial board

Dr. V. M. Kattsov, Dr. E. L. Genihovich, Dr. A. S. Zaitsev, Dr. I. L. Karol, Dr. N. V. Kobysheva, Dr. V. P. Meleshko, Dr. A. V. Mescherskaya, Dr. O. M. Pokrovsky, Dr. V. D. Stepanenko, Dr. G. G. Schukin, Dr. C. C. Chicherin, Dr. E. L. Makhotkina (Editorial board secretary)

The publication deals with the results of theoretical and experimental studies on the present-day problems of changes in climate and weather forecast, atmospheric diffusion and atmospheric air condition monitoring, climatology, remote sounding of the atmosphere.

The publication is meant for a wide circle of specialists interested in the results of meteorological science development and their practical application.

It is recommended for post-graduates and students in their third or fourth year of respective speciality.

**КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(ПО ДАННЫМ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ)**

П.Ф. Свистов, А.И. Полищук, Н.А. Першина

Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова
194021 Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7
e-mail: polisch@main.mgo.rssi.ru

Поступила в редакцию 01.03.2010

В процессе формирования окружающей среды заметная роль принадлежит атмосферным осадкам. Помимо увлажнения подстилающей поверхности, при выпадении осадков она подвергается воздействию их химического состава. В табл. 1, взятой из (Басоло, Пирсон, 1971; Михайлов и др., 2008), приводятся компоненты, обнаруженные в атмосфере (Бримблкумб, 1988). Видно, что кислотно-основные свойства осадков могут меняться в широких пределах.

Таблица 1

Классификация кислот и оснований по Пирсону для ингредиентов, обнаруженных в атмосферных осадках.

Кислоты, pH < 7			Основания, pH > 7		
Жесткие	Промежуточные	Мягкие	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , SO ₃ , CO ₂ , HSO ₄ ⁻	SO ₂ , NO ₂ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Металлы (атомы), Hg ²⁺ , I ₂ , H ₂ O	OH ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ , FeOH ⁻	NO ₂ ⁻ , COO ⁻ , SO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CO, C ₂ H ₄ , H ₂ O

Таблица 1 показывает, что если, например, диоксиды серы, азота или углерода растворяются в воде, то они не только образуют, но и действуют как кислоты, то есть стремятся вступить в реакцию с отрицательно заряженными ионами OH⁻.

В упрощенном представлении кислотные или основные свойства частиц обусловлены их способностью отдавать или присоединять катион водорода (протон H⁺). Основание в водном растворе способно отнять протон у молекулы воды, которая в данном случае выступает в роли кислоты и, потеряв протон, превращается в гидроксид-ион OH⁻. Кислоты и основания могут быть нейтральными, анионными или катионными. Пары их типа NH₄⁺ ↔ NH₃, SO₂ ↔ SO₄²⁻ или CO₂ ↔ HCO₃⁻ называются сопряженными.

Молекула воды может выступать как в качестве кислоты, так и основания. Жидкая вода представляет собой систему, в которой водородные связи приводят к появлению в ней полимерных молекул (H₂O)_n, а самоионизация (диссоциация) воды – к образованию ионов H⁺ и OH⁻: H₂O = H⁺ + OH⁻. Ион водорода H⁺ представляет собой элементарную частицу – протон, силовое поле и размеры которого несопоставимы с силовыми полями и размерами всех других ионов. Именно поэтому равновесная концентрация протонов в растворах настолько мала, что свободный протон не считается равноправным участником равновесий в растворах. В растворе протон всегда связан с какими-нибудь более

крупными частицами: атомами, молекулами или радикалами. Наибольшую концентрацию имеет ион H_3O^+ , поэтому правильное уравнение самоионизации воды записать в следующем виде: $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Обычно, если специально не оговорено, суммарную равновесную концентрацию ионов вида $(\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O})^+$ в воде и водных растворах обозначают просто $[\text{H}^+]$. Константа диссоциации молекул воды $K_{\text{дисс}}$ по реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ записывается в виде: $K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$, где $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация катионов $[\text{H}^+]$, анионов $[\text{OH}^-]$ и молекул $[\text{H}_2\text{O}]$ в одном литре воды (моль/л). При 22°C , константе диссоциации $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ и концентрации $[\text{H}_2\text{O}]$, равной 55,4 моль/л, получаем произведение растворимости воды: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ и далее $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$. Водородный показатель рН равен десятичному логарифму концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$, взятому с обратным знаком: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Для нейтрального раствора $\text{pH} = \text{pOH} = 7$, в кислом $\text{pH} < 7$, в щелочном $\text{pH} > 7$. Помимо величины рН в настоящей работе показателем кислотности осадков служит концентрация ионов водорода H^+ в мкг/л.

Под влиянием газового и аэрозольного состава воздуха и различных физико-химических процессов, происходящих в атмосфере с участием паров воды природная кислотность осадков редко (не более 1%) выходит за пределы 0,01 – 1000 мкг/л ($\text{pH}=8,0-3,0$). Крайние значения оказываются токсичными для живых организмов и потому в природе встречаются редко. В 90% случаев выпадают кислые осадки с величиной рН в интервале 4,0-6,0. Из всех видов атмосферных осадков, в том числе росы, иней, изморози, жидкого и твердого налетов, в настоящей работе рассматриваются только жидкие и твердые осадки, выпадающие из облаков, то есть дождь и снег. При полной смене влагосодержания воздуха на Земле за 8-10 дней облака и осадки вбирают в себя многие вещества, содержащиеся в атмосфере в виде газов и аэрозолей – в большинстве своем, продуктов производственной и сельскохозяйственной деятельности человека. Доля осадков с природным фоновым содержанием различных компонентов на территории Российской Федерации (РФ) составляет не более 10-15%. Практически во всех областных городах повторяемость их близка к нулю. Несложно показать, что самоочищение атмосферы осадками до разных уровней происходит за год примерно 40 раз, причем, весь механизм их формирования остается, по-видимому, природным; хотя химический состав осадков (ХСО) постоянно меняется.

К другим особенностям атмосферных осадков относятся: величина рН, которая независимо от природы, в большинстве случаев распределяется по нормальному закону, то есть при разных значениях средней арифметической величины и стандартного отклонения коэффициент косости колеблется в пределах $\pm 0,2$ при коэффициенте вариации не более 15%. Постоянно по ходу выпадения осадков кислотность их возрастает, а по мере хранения падает. Последнее обстоятельство связано не только с влиянием внешних факторов, но и с малой буферностью осадков.

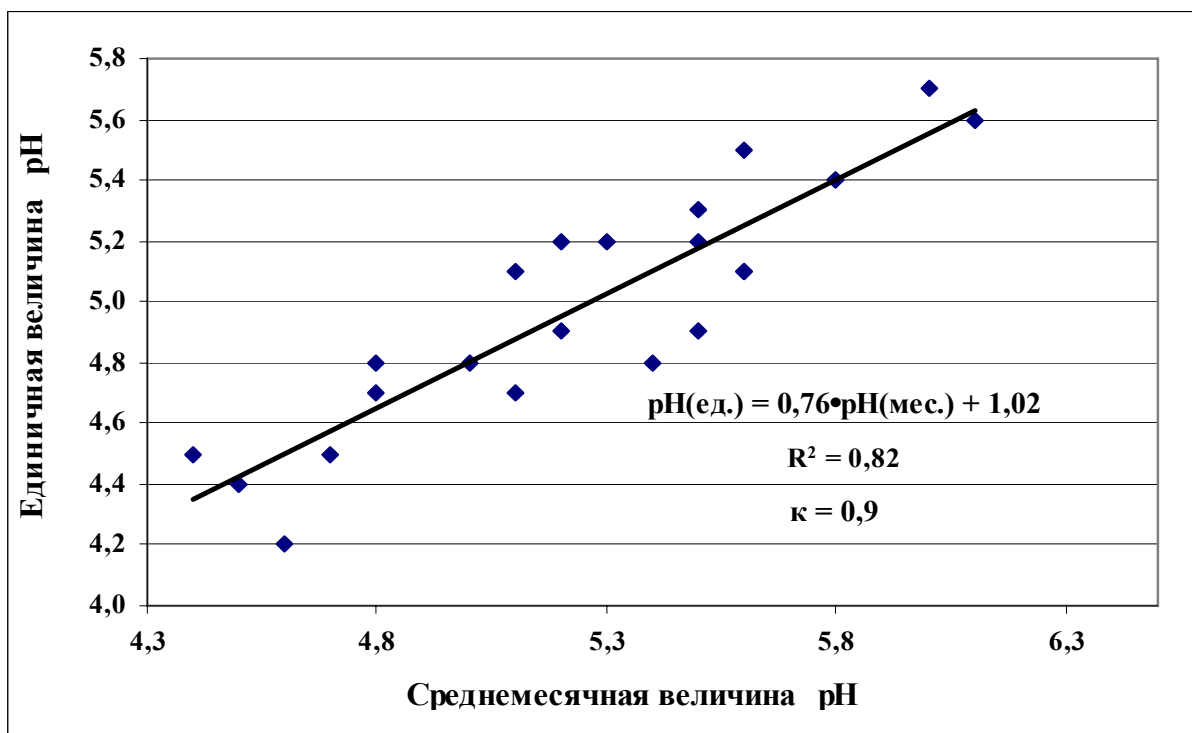


Рис.1. Соотношение между величиной рН, измеренной в месячных $pH_{мес.}$ и единичных $pH_{ед.}$ выпадениях осадков (Ежемесячник за 1981-1985гг, 1989)

В 75% случаев при хранении осадков величина рН раствора повышается, то есть их кислотность падает. Эта зависимость представлена на рис.1 и достаточно хорошо описывается линейным уравнением: $pH_x = pH_0 \cdot a + b$, где pH_x – величина рН осадков при их выпадении, pH_0 – величина рН месячных сумм осадков. При большом значении рН месячных сумм осадков ($pH \geq 6,0$) реальную их кислотность можно оценить по этому выражению. Понижение кислотности при хранении объясняется постепенным растворением в воде карбонатных аэрозолей, а повышение ее при выпадении осадков – вымыванием их из подоблачного слоя.

В качестве иллюстрации распределения кислотно-основных свойств в осадках рассмотрим данные фоновой станции Усть-Выми и Санкт-Петербурга (рис.2 и 3). Средневзвешенная минерализация в С-Петербурге составляет около 20 мг/л, в Усть-Выми - 10 мг/л, крайние максимальные значения различаются примерно в 5 раз. Однако в обоих пунктах атмосферные осадки относятся к слабокислым растворам. Средние за год значения рН составляют $5,5 \pm 0,2$ и $5,6 \pm 0,9$ (СПб) с минимальной величиной 5,0 (Усть-Выми) и 4,3 (СПб) при максимальных значениях соответственно 6,1 и 7,5 единиц рН. Характерно, что в сельской местности Северо-Западного региона месячные осадки с рН меньше 5,0 вообще не выпадают; в СПб повторяемость таких осадков составляет около 10% с обеспеченностью более 30%. С другой стороны, если взять величину рН близкую к средней (например 5,7), то оказывается в Усть-Выми она встречается в 37% случаев с обеспеченностью около 70%. В Санкт-Петербурге таких осадков выпадает 25% с обеспеченностью немногим более 60%.

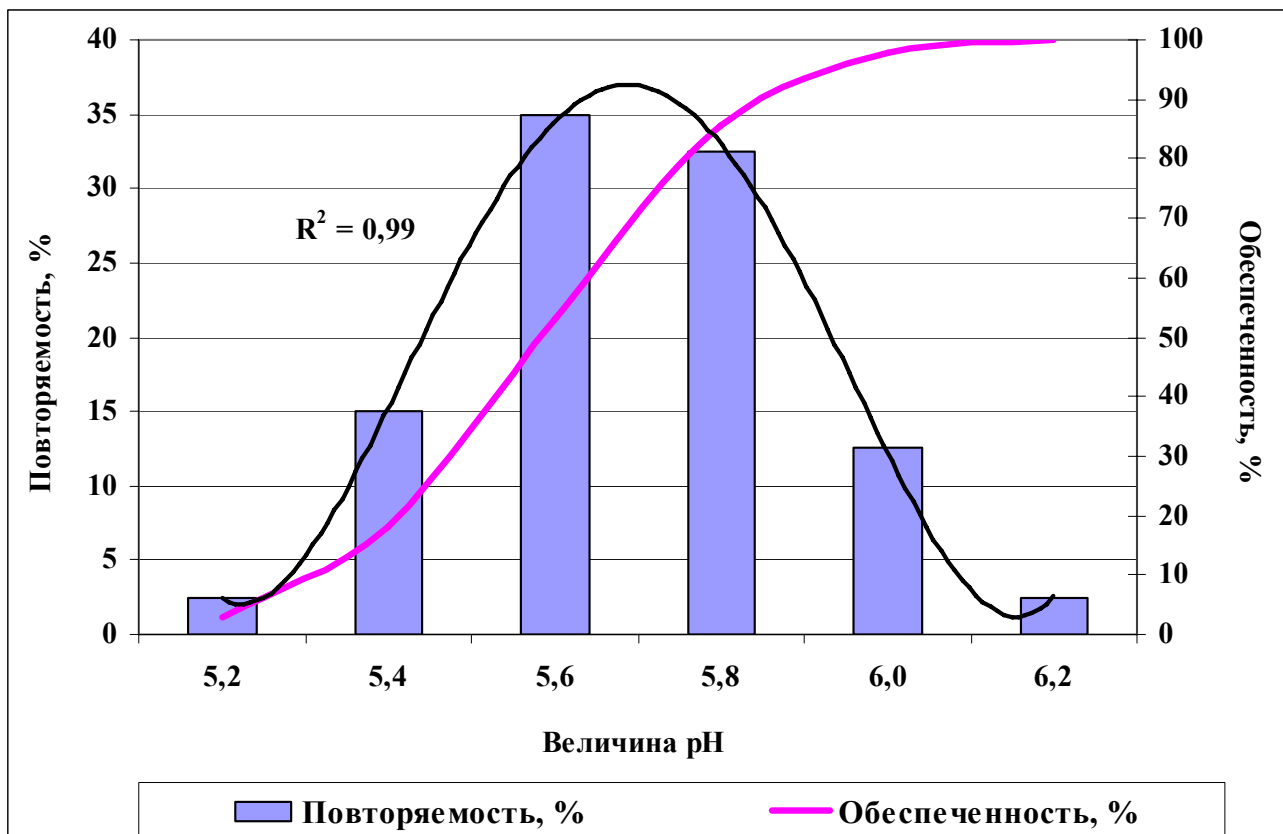


Рис.2. Повторяемость и обеспеченность величины рН в осадках Усть-Выми (1958-2008гг)

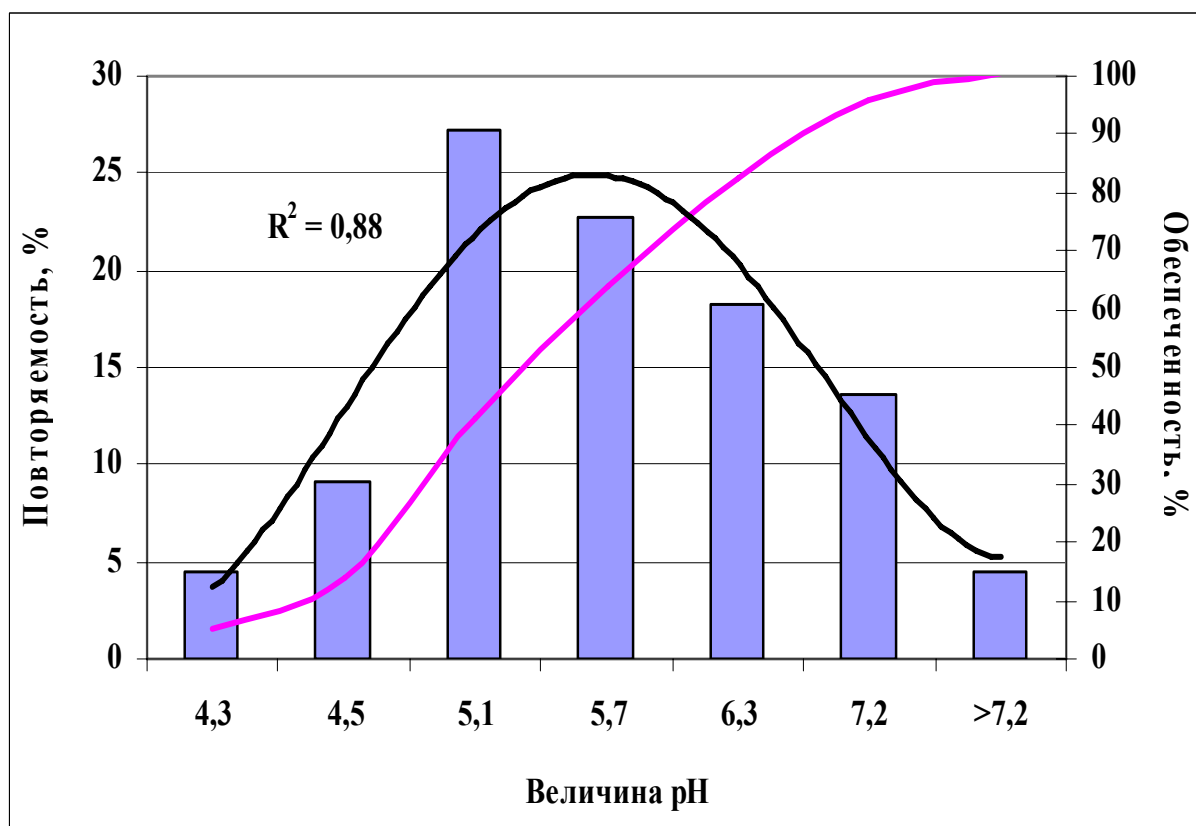


Рис.3. Повторяемость и обеспеченность величины рН в осадках Санкт-Петербурга (1966-2008гг.)

Кислые свойства осадков обусловлены присутствием угольной, серной, сернистой, азотной и азотистой кислот (редко хлористоводородной), которые образуются при растворении в воде диоксида углерода, оксидов серы и азота из воздуха. При содержании в воздухе 0,035% только углекислого газа кислотность осадков составляла бы 2,5 мкг/л (рН=5.6). Возрастание диоксида углерода может повысить ее до 10 мкг/л (рН=5,0). Более высокая кислотность осадков создается преимущественно оксидами серы и другими веществами, о чем свидетельствуют нижеприведенные материалы (рис.4-6).

Динамические ряды химического состава осадков

Для анализа использованы данные за период 1990-2009 гг по станциям Северо-Западного региона РФ: Санкт-Петербургу, Мурманску и Усть-Выми. Последняя из них входит в сеть Глобальной службы атмосферы (ГСА) ВМО по химическому составу атмосферных осадков (ХСО). Все данные представляют собой средневзвешенные за год значения. Основное внимание уделено содержанию в атмосферных осадках сульфатов, нитратов и величине рН. Ранее (Свистов, Першина, 1991) рассматривался ряд наблюдений с 1958 по Санкт-Петербургу и Воейково.

По количеству осадков, их происхождению и сезонному распределению в обсуждаемом регионе преобладают процессы, формирующиеся над Атлантикой и Западной Европой, а в химическом составе осадков доминируют сульфаты, скорее всего, местного происхождения. Максимальные значения их концентрации достигали в Мурманске 32, в Санкт-Петербурге 29 мг/л при средневзвешенном значении около 10 мг/л. В годы, предшествующие рассматриваемому периоду, шло постепенное снижение среднегодовой концентрации сульфатов и в настоящее время средняя за последние 20 лет составляет в Мурманске 6,5 и в Санкт-Петербурге - 4,2 мг/л.

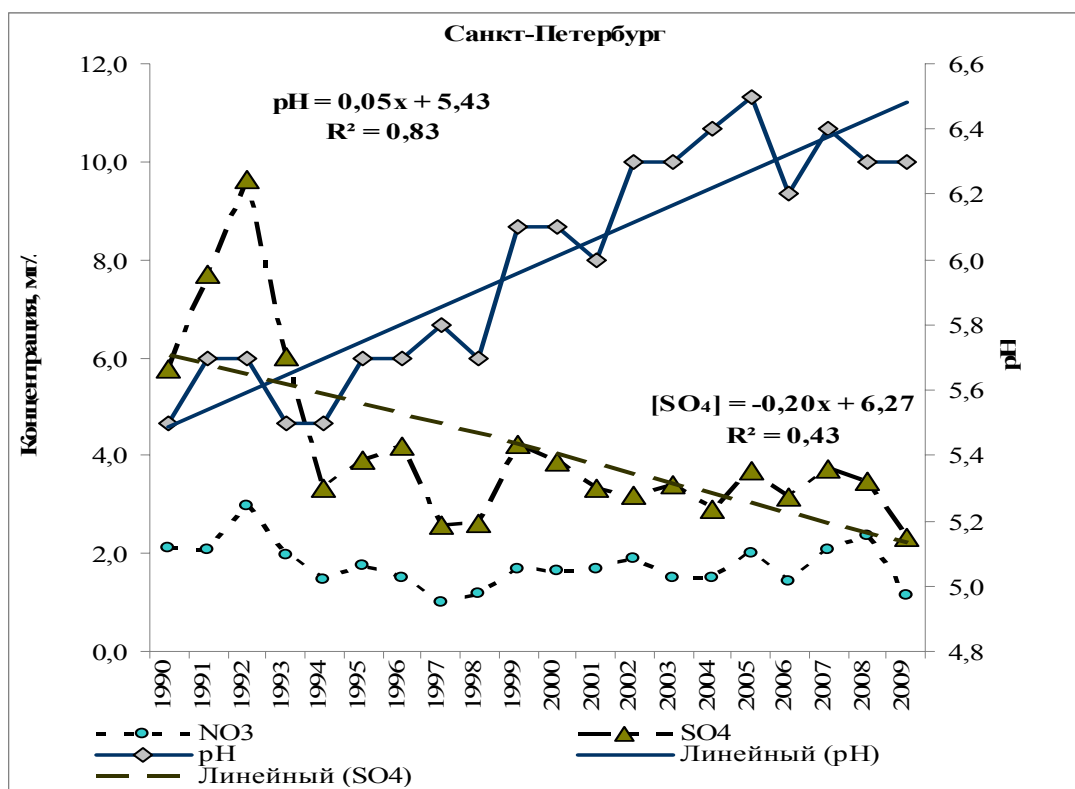


Рис.4. Временной ход изменения концентрации сульфатов, нитратов и величины рН в осадках Санкт-Петербурга за 1990–2008гг

На рис.4-6 показан ход изменения со временем концентрации сульфатов, нитратов и величины рН в осадках Санкт-Петербурга, Мурманска и Усть-Выми. Статистическая значимость временной направленности изменений (тренд) указанных компонентов (с уровнем значимости 5%) оценивался по коэффициенту автокорреляции и критерию Валлиса-Мура (Никитин,2003). Возрастание величины рН в СПб описывается линейной функцией: $pH = 0,05 \cdot x + 5,43$. Здесь «x» – годовой интервал по порядку с 1990 г. Начальное значение величины рН было 5,43 и ежегодно она возрастала на 0,05 единиц рН, достигнув через 20 лет значения 6,4. Повышение рН, по-видимому, было связано с уменьшением концентрации сульфатов, что видно из выражения: концентрация $[SO_4] = -0,2 \cdot x + 6,27$. Содержание сульфатов ежегодно падало на 0,2 мг/л, начиная с среднегодовой концентрации 6,27 мг/л. Примерно с 1998 г влияние сульфатов на величину рН осадков прекращается и определяющим в формировании их кислотности становится содержание гидрокарбонатов и других соединений – продуктов растворения в воде пыли. Таким образом, возрастание величины рН свидетельствует не только об уменьшении концентрации диоксида серы, но и об увеличении запыленности воздуха.

Наибольшие изменения концентрации нитратов произошли с 1981 по 1992 г. Среднегодовая концентрация их тогда возросла с 0,5 до 2-2,5 мг/л и последние годы стабильно удерживается на уровне 2 мг/л. Скорее всего, изменения концентрации нитратов в последние годы мало сказываются на колебаниях рН, тенденция нитратов незначима.

Общая картина сопряженных изменений со временем рН и сульфатов в Мурманске такая же, как в Санкт-Петербурге, хотя исходные величины существенно различаются. В Мурманске вначале была выше кислотность осадков в 10 раз и на 55% концентрация сульфатов. Содержание нитратов колеблется около 1,0 мг/л и тренд их также незначим. Атмосферные осадки на станциях Мурманской области обычно кислые или близки к равновесным значениям ($pH=5,65$). Наиболее часто в осадках региона встречается значение рН в интервале от 4,6 до 5,2. Среднее значение рН за весь рассматриваемый период по области равно 5,2, а в осадках Мурманска наблюдались более низкие значения рН и в среднем составили 4,7. В целом наблюдался тренд в сторону снижения кислотности осадков. Аналогичный результат относительно величины рН был получен для территории Кольского полуострова в ходе годичного эксперимента «Экогеохимия Баренцрегиона» (Першина, Полищук, 2008; Salminen R. & e.t.c).

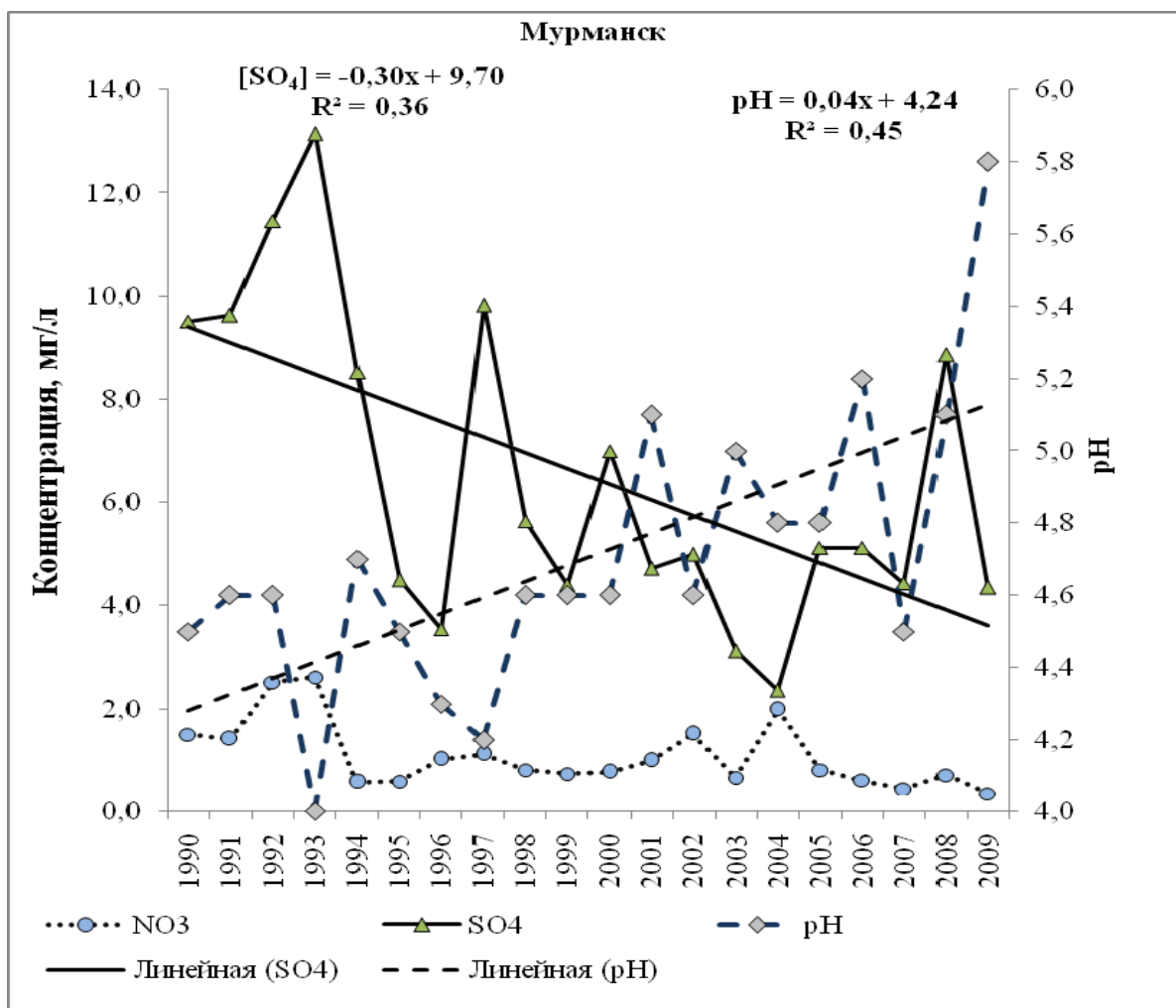


Рис.5. Временной ход изменения концентрации сульфатов, нитратов и величины pH в осадках Мурманска за 1990–2008гг

На фоновой станции в Усть-Вымь с уровнем значимости 0,01 тренд кислотности осадков отсутствует. У сульфатов и нитратов обнаруживается слабая линейная тенденция, показывающая, что за 20 прошедших лет содержание сульфатов уменьшилось на 1,8 и нитратов на 1,2 мг/л. Современный средний уровень сульфатов 2,3 и нитратов 1,6 мг/л с величиной pH = 5,6 считается фоновым (Свистов, Першина, Полищук, 1991, 2006, 2009).

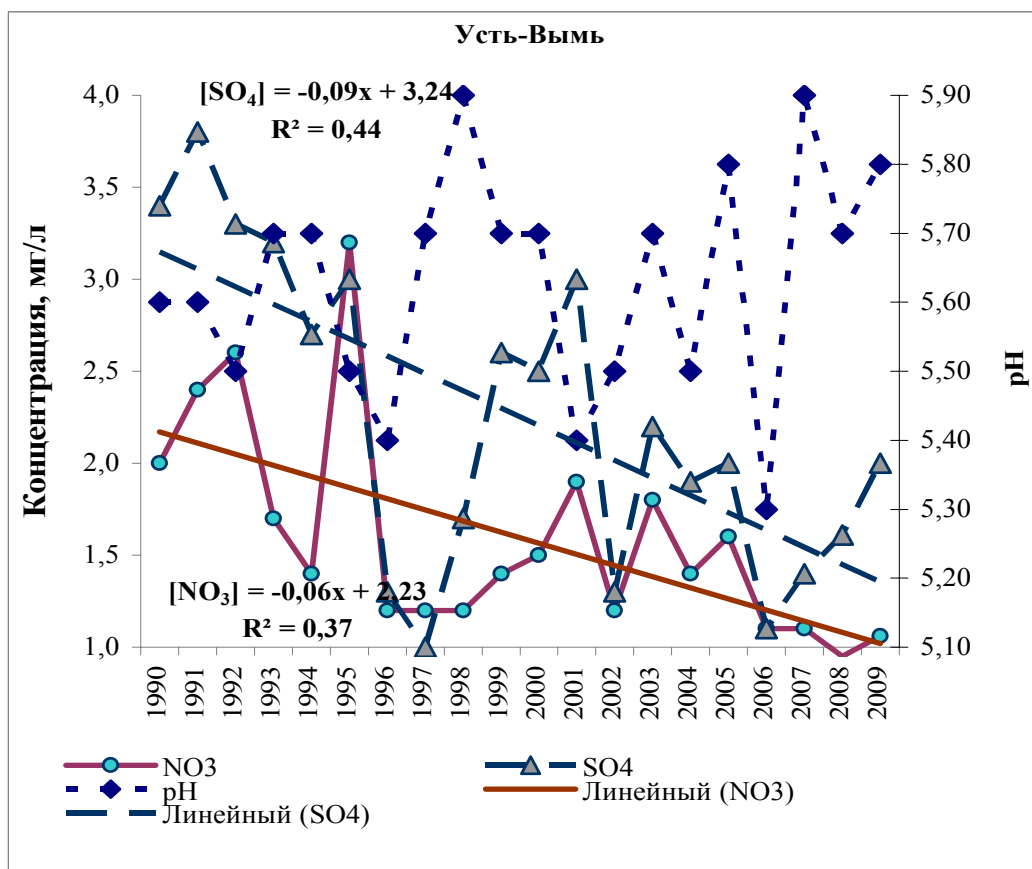


Рис.6. Временной ход изменения концентрации сульфатов, нитратов и величины рН в осадках Усть-Выми за 1990–2008гг

Если предположить, что сульфаты на всех трех станциях связаны только с ионами водорода, то расчетная величина будет составлять 1-2 единицы рН. Такая высокая кислотность осадков никогда здесь не наблюдалась. Для РФ абсолютный минимум составляет рН=2,0. Повышенная кислотность гасится присутствием веществ, реагирующих с ионами водорода, а избыток сульфатов связывается другими катионами (табл.1). Рассмотрим некоторые сопряженные взаимодействия в осадках, влияющие на величину рН.

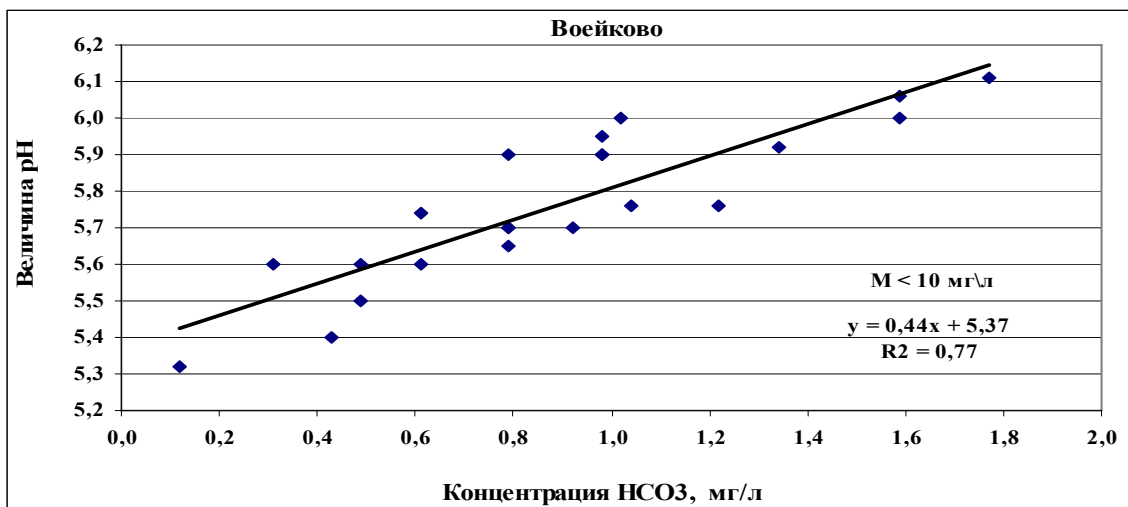


Рис.7. Изменение кислотности осадков под влиянием гидрокарбонатов при минерализации их ниже 10 мг/л (1966-2008гг)

На рис.7 представлены выборочные экспериментальные данные по одному из важнейших механизмов регулирования кислотности осадков. При повышении концентрации гидрокарбонатов в осадках кислотность их падает. Для практических целей, однако, представляет большой интерес, при какой величине рН гидрокарбонаты прекращают образовываться в осадках. Согласно уравнению $pH = 0,44 \cdot [HCO_3] + 5,37$ это должно происходить при рН меньше 5,37. В действительности, диоксид углерода из воздуха и газ, выделявшийся при растворении карбонатов, перестает растворяться в осадках при рН меньше 5,0. Следовательно, если рН собранных осадков равно или меньше 5,0 — концентрация гидрокарбонатов близка к аналитическому нулю. Так, в Мурманской области около 90% осадков не содержат гидрокарбонатов.

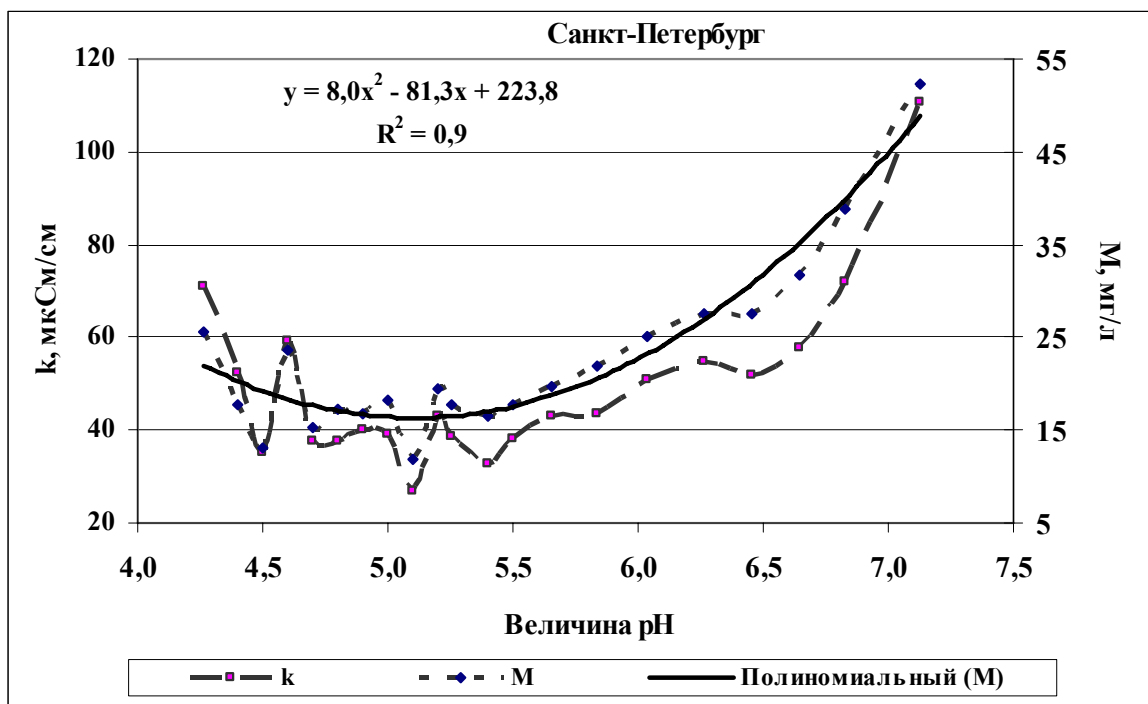


Рис.8. Влияние кислотности осадков на их минерализацию и удельную электропроводность (1966-2008 гг)

На рис.8 показывается по экспериментальным данным общий вид связи трех интегральных характеристик атмосферных осадков. Естественно, зависимость удельной электропроводности (k) от суммы ионов (M) в осадках практически функциональная, но только при незначительной их кислотности (левая ветвь кривой). При величине $pH=2,0$ минерализация осадков действительно может достигать 150-200 мг/л и определяться она будет не столько суммой ионов, а в основном кислотностью осадков, так как подвижность протонов в воде примерно в 50-100 раз выше подвижности любого иона.

Данные, приведенные в настоящей работе, подтверждают оценки динамики эмиссии SO_2 и NO_x и содержания их в воздухе арктического региона за период с 1992 по 2009 год. Эти оценки указывают на постепенное и значительное снижение объема выбросов SO_2 практически во всех промышленных центрах (Assessment, 2006).

Межионные связи в составе осадков

Основу, на которой развиваются все химические реакции в осадках, составляют диоксид углерода, пыль и молекулы воды, причем молекулы воды служат основным поставщиком ионов водорода (при окислении газов) или гидроксидов (при растворении карбоната кальция). Обычный набор компонентов в атмосферных осадках (Na^+ .

Ca²⁺, HCO₃⁻ и т.д.) в действительности представляет собой различные системы. Например, в системе пыль с карбонатом кальция CaCO₃ - H₂O - CO₂ из воздуха существуют следующие химические виды: Ca²⁺, CO₂ (газ), CO₂ (раствор), H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺, OH⁻, H₂O (жидкость), H₂O (газ), CaCO₃ (твердая частица). При этом всегда должны соблюдаться условия равновесий: 1) Условие материального баланса при растворении только диоксида углерода в атмосферных осадках выглядит следующим образом по CO₂: [CO₂] + [H₂CO₃] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻] = C, а после попадания и растворения частичек пыли: [Ca²⁺] = [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]; 2) Условие электронейтральности: [H⁺] = [HCO₃⁻] + 2[CO₃²⁻] + [OH⁻] и 2[Ca²⁺] + [H⁺] = 2[CO₃²⁻] + [HCO₃⁻] + [OH⁻]. Наиболее тесная связь в химическом режиме обнаруживается между минерализацией, удельной электропроводностью и кислотностью осадков. Эти три величины принадлежат к важнейшим характеристикам природных вод. Они непосредственно зависят от химического состава осадков и являются показателями их свойств. Вместе с тем удельная электропроводность k и величина рН легко и быстро с необходимой точностью могут быть измерены современными приборами.

Пространственные изменения кислотности осадков

Результаты наблюдений за кислотностью осадков (рис.9) показывают, что в течение 50-ти лет региональные изменения этой величины на территории РФ колеблются в широких пределах. В динамических рядах на каждой из примерно 200 станций можно выделить несколько 3-5-летних периодов, когда кислотность осадков только возрастала или только падала от года к году. При этом крайние значения могли различаться (в единицах концентрации) от 2 до 10 раз. Пространственное распределение среднемесячного значения рН носит зональный характер, то есть кислотность осадков, уменьшаясь с севера на юг и с запада на восток, следует примерно за расположением географических зон. Очевидно, что в степных и полупустынных районах выпадают осадки с пониженной кислотностью или даже слабо щелочные. Характер распределения нарушается иногда при поступлении на ЕТР более кислых осадков с запада и северо-запада, а также на морском побережье или под влиянием крупных городов и промышленных центров, расположенных вблизи пунктов отбора осадков. Регулярные измерения величины рН позволили выделить устойчивые регионы с повышенной кислотностью: Кольский п-ов и акватория Ладожского озера, Северо-Запад РФ, Предуралье, восточные районы оз. Байкал и Приморье. С частым выпадением кислых осадков в этих регионах связывают прогрессирующее закисление почв и малых водоемов, болезни леса, снижение урожайности или гибель некоторых сельскохозяйственных культур (Исаков, 1980; Федорова, 2001; Ходжер, 2005). Максимальные значения кислотности осадков по РФ, представленные на рис.9 (пунктирная кривая), соответствуют именно этому интервалу.

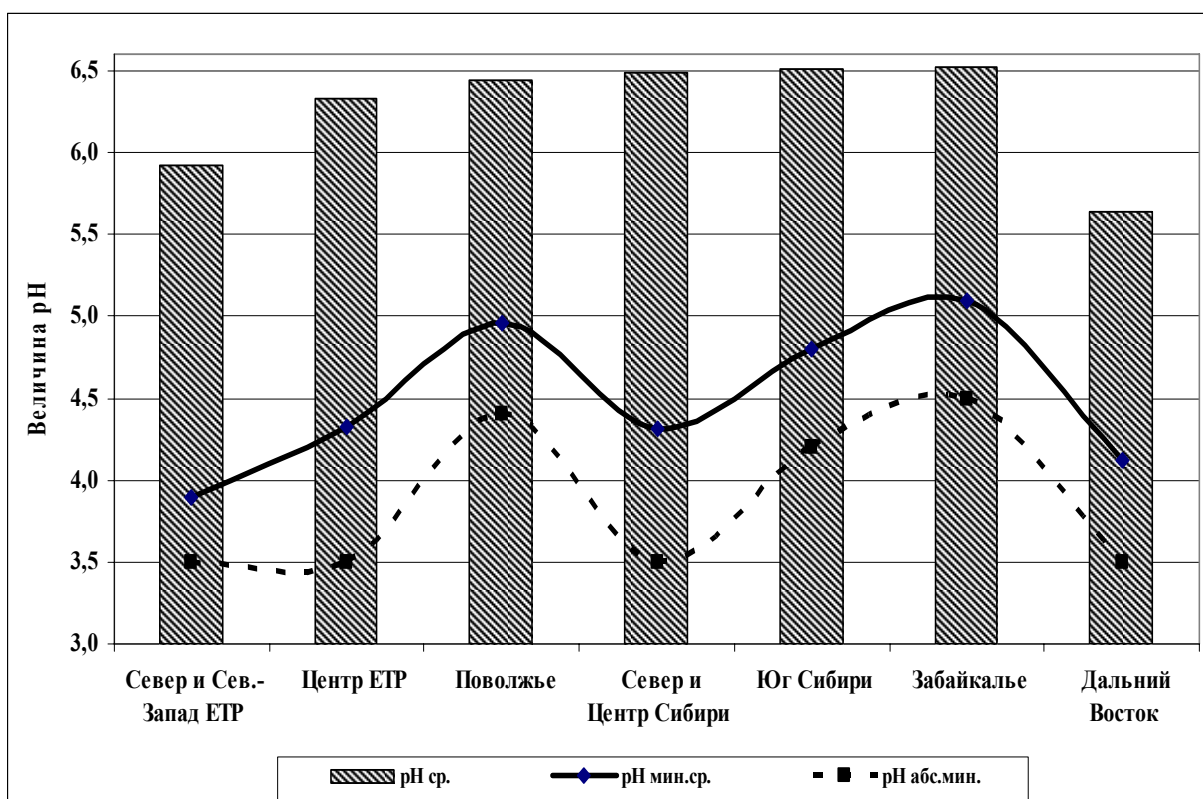


Рис. 9. Распределение кислотности осадков по регионам РФ: рН_{ср.} - средняя за год величина рН, рН_{мин.сп.} – средняя за год величина рН по минимальным значениям, рН_{абс.мин.} – абсолютные минимальные значения величины рН за год (2000-2008 гг).

Диагностический метод оценки состояния окружающей среды

Наибольшую опасность для экосистем представляет величина рН осадков. В монографии (Дажо, 1975) приводятся результаты исследований (Международной организации ФАО) степени воздействия кислотности водной среды на рыб, растения и микроорганизмы, на их размножение и развитие. Качественные изменения, приведенные в табл. 2 соответствуют этим данным. Таблица подготовлена сотрудниками ГГО. При рН = 3,0-3,5 и ниже погибают практически все виды рыб; выживают некоторые виды растений и беспозвоночные; при величине рН =4,0-5,0 задерживается развитие икры и некоторых рыб с последующей их гибелью.

Исследования ихтиологов (Виноградов, 2000) показали, что величина рН, содержание сульфатов, нитратов и особенно аммония (и аммиака) в растворе приводят к деформации жабр у некоторых видов рыб. Процесс начинается при концентрации соединений азота 0,3-0,5 мг/л. При более высоких значениях – рыбы погибают.

Выше показано, что сульфаты и нитраты в осадках являются продуктами окисления оксидов серы и азота из воздуха. Причем, промежуточные сульфиты и нитриты в растворе примерно в 50 раз более токсичны, чем сульфаты и нитраты (Левина, 1992).

Оценка загрязнения окружающей среды по данным о химическом составе атмосферных осадков
(Ваганов, 2008, Виноградов, 2000, Влияние..., 1990, Исаков и др., 1980, Молчанова и др., 2007, Оценки влияния..., 2007, Перечень, 1999, Федорова, 2001, Ходжер, 2005)

Показатель	Единицы измерения	Баллы					
		0	1	2	3	4	5
M	мг/л	≤ 3	> 3 и ≤ 15	> 15 и ≤ 30	> 30 и ≤ 50	> 50 и ≤ 100	> 100
k	мкСм/см	≤ 5	> 5 и ≤ 30	> 30 и ≤ 60	> 60 и ≤ 120	> 120 и ≤ 250	> 250
pH	pH = -lg[H ⁺],	5,5-6,5	5,5-5,0	5,0-4,5	4,5-4,0	4,0-3,5	< 3,5
	[H ⁺] в г-ион/л		6,5-7,0	7,0-7,5	7,5-8,0	8,0-8,5	> 8,5
SO ₄	мг/л	≤ 1,0	> 1 и ≤ 3	> 3 и ≤ 5	> 5 и ≤ 7	> 7 и ≤ 10	> 10
NO ₃	мг/л	≤ 0,1	> 0,1 и ≤ 1	> 1 и ≤ 2	> 2 и ≤ 4	> 4 и ≤ 7	> 7
NH ₄	мг/л	≤ 0,1	> 0,1 и ≤ 0,5	> 0,5 и ≤ 1	> 1 и ≤ 2	> 2 и ≤ 5	> 5
Возможные изменения флоры и фауны		Нет	Слабые	Угнетение роста	Угнетение роста и гибель	Угнетение роста и гибель	Гибель
Экологические зоны		Экологическая норма		Зона риска	Зона кризиса	Зоны экологического бедствия	

В общем виде схемы этих процессов представляются, как $SO_2 \rightarrow SO_3^{-2} \rightarrow SO_4^{-2}$ и $NO_2 \rightarrow NO_2^{-} \rightarrow NO_3^{-}$. Переход сульфитов в сульфаты происходит полностью примерно за 5 суток; остатки нитритов могут сохраняться около месяца. Следовательно, только в месячных пробах все основные компоненты осадков находятся в равновесии: диоксиды углерода, серы и азота с карбонатами, сульфатами и нитратами, аммиак воздуха с ионами аммония. В результате растворения газов и аэрозолей, а также химического взаимодействия их между собой формируется кислотность осадков. В свою очередь последняя находится под постоянным контролем углекислого газа, так как концентрация диоксида углерода в воздухе примерно на два - три порядка выше содержания оксидов серы и азота.

Хотя минерализация «М» и удельная электропроводность «к» характеризуют суммарное загрязнение осадков, их непосредственное влияние на токсичность осадков невелико. Эти величины служат удобным показателем возможного количества в осадках отдельных ингредиентов, так как соотношение их для каждой станции достаточно устойчивое. Присваивание балла вредности осадков следует начинать с показателей кислотности, которые служат основанием для отнесения их к качественным признакам возможного изменения флоры и фауны.

Выводы

Атмосферные осадки обладают рядом особенностей, которые отличают их от всех других природных вод:

- обновление атмосферных вод происходит около 40 раз в год;
- в естественных условиях осадки всегда кислые ($pH \ll 7$) и обладают антисептическими свойствами;
- кислотность осадков определяется и регулируется концентрацией углекислого газа в воздухе, а при отсутствии других факторов их величина pH близка к 5,6 и называется *равновесной*;
- по мере выпадения осадков их кислотность возрастает, а при хранении – падает;
- высокое влагосодержание воздуха способствует выпадению более кислых осадков;
- результаты наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков позволяют проводить диагностическую оценку экологического состояния окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Басоло Ф., Пирсон Р., 1971. Механизм неорганических реакций. – М.: Изд. «Мир», с. 145.
- Бримблкумб П., 1988. Состав и химия атмосферы. – М.: «Мир». – 352 с.
- Ваганов П.А., 2008. Как рассчитать риск угрозы здоровью из-за загрязнения окружающей среды. – СПб.: Изд. СПб университета. – 130 с.
- Виноградов Г.А., 2000. Процессы ионной регуляции у пресноводных рыб и беспозвоночных. – М.: «Наука». – 215 с.
- Влияние атмосферного загрязнения на свойства почв. (Сб. статей под ред. Л.А. Гришиной), 1990. – М.: Изд. МГУ. – с. 65-80.
- Дажо Р., 1975. Основы экологии. – М.: Изд. «Прогресс». – с. 144-163.
- Ежемесячные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1981 – 1985 гг, 1989. – Л: Ртп. ГГО, с. 190.
- Исаков Ю.А., Казанская Н.С., Панфилов Д.В., 1980. Классификация, география и антропогенная трансформация экосистем. – М.: Наука. – 226 с.
- Кондратьев С.А., 2007. Формирование внешней нагрузки на водоемы: проблемы моделирования. – СПб.: «Наука». – 253 с.
- Левина Э.Н., 1992. Общая токсикология металлов. – Л.: Изд. «Медицина». – 183 с.
- Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н., 2008. Химическое равновесие. – М.: изд. «БИНОМ». – 190 с.
- Молчанова Я.П., Заика Е.А., Бабкина Э.И., Сурнин В.А., 2007. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды, (под ред. Т.В. Гусевой). – М.: Изд. ФОРУМ, ИНФРА-М. – 192 с.
- Никитин А.Я., Сосунова И.А., 2003. Анализ и прогноз временных рядов в экологических наблюдениях и экспериментах. – Иркутск, изд. Иркутского ГПУ. – 81 с.
- Оценка влияния изменения режима вод суши на наземные экосистемы, 2005. – М.: Наука. – 365 с.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды и водных объектов, имеющих рыбохозяйственное назначение. – М.: Изд. ВНИРО, 1999. – 300 с.
- Першина Н. А., Полищук А. И., 2008. Оценка химического состава атмосферных осадков на территории Северо-Западного федерального округа России и Финляндии по результатам международного российско-финско-норвежского проекта «Экогеохимия Баренцева региона». Тр. ГГО, вып. 558, сс. 233-251.
- Свистов П.Ф., Першина Н.А., 1991. О тренде химических элементов в атмосферных осадках. – Труды ГГО, вып. 543, с. 57 – 65.
- Свистов П.Ф., Першина Н.А., Полищук А.И., 2006. Ежегодные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1996-2000 гг. (Обзор данных) – М., Метеоагентство Росгидромета, 226 с.
- Свистов П.Ф., Полищук А.И., Першина Н.А., 2009. Фоновый уровень состояния атмосферы по многолетним данным о химическом составе атмосферных осадков. – Труды ГГО, вып. 560, с. 116-142.
- Федорова В.А., 2001. Устойчивость геосистем к загрязнению как основа экологического нормирования качества вод (на примере рек Севера ЕТР). Автореферат. – Казань, Изд. ООО «ДАС». – 21 с.
- Ходжер Т.В., 2005. Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории (Автореферат). – М.: Изд. ИСЭМ СО РАН.
- AMAP Assessment, 2006. Acidifying Pollutants, Arctic Haze, and Acidification in the Arctic, s. 32-48.
- Salminen R. & e.t.c. Geochemical ATLAS of the Eastern Barents Region. ELSEVIER. 2004. 348 p.

УДК 551.510.04

Качественная оценка загрязнения окружающей среды (по данным о химическом составе атмосферных осадков). П.Ф. Свистов, А.И. Полищук, Н.А. Першина. Труды ГГО. 2010. Специальный выпуск №2. С.4-17.

Одним из показателей экологического состояния окружающей среды является химический состав атмосферных осадков. Кислотность относится к важнейшей характеристике атмосферных осадков. В рассмотрены данные долговременных наблюдений в одном из регионов на Европейской территории РФ, где наиболее часто выпадают кислые осадки, в крупном промышленном городе, а также на фоновой станции. Для континентальных осадков наиболее часто встречается величина рН от 5 до 6 при равновесном значении 5,6. Распределение повторяемостей разных значений рН близко соответствует нормальному закону с максимумом повторяемостей вблизи среднего значения 5,7 и небольшой дисперсией 0,25. В пределах стандартного отклонения вошли более 70% случаев. По данным о кислотности атмосферных осадков предложена схема качественной оценки экологического состояния окружающей среды.

Ключевые слова: атмосферные осадки, кислотность, ионы, загрязнение окружающей среды.

Ил.9 Таб.2 Библ.22.

Сборник научных трудов
Труды ГГО, специальный выпуск №2

Подписано в печать 22.03.2010. Формат 60x84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ.л. 1.

Тираж 100 экз. Заказ 78.

Отпечатано в типографии ООО «Д АРТ»