

ГЕОГРАФИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 551.510.04:551.577

И.Д. Еремина¹**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В МОСКВЕ И ТЕНДЕНЦИИ ЕГО МНОГОЛЕТНИХ ИЗМЕНЕНИЙ**

Химический состав атмосферных осадков в Метеорологической обсерватории Московского университета проанализирован на основе мониторинга каждого случая влажных выпадений за период с 1982 по 2017 гг. Весь ряд наблюдений можно разделить на три периода, которые характеризуются различной кислотностью осадков, изменением минерализации и преобладанием тех или иных ионов. В 1982–1998 гг. наблюдались наиболее загрязненные атмосферные осадки с повышенной кислотностью; в 1999–2004 гг. – практически полностью отсутствовали кислотные выпадения, и уменьшилась минерализация осадков. Последний период 2005–2017 гг. отличается от предыдущего увеличением частоты кислотных осадков, при этом минерализация практически не изменилась, несмотря на заметное увеличение хлоридов в последние годы. Обсуждены возможные причины указанных тенденций. Среднее многолетнее значение pH составило $4,90 \pm 0,03$, минерализации – $17,1 \pm 1,0$ мг/л.

Ключевые слова: кислотные дожди, минерализация, анионно-катионный состав атмосферных осадков, противогололедные реагенты

Введение. Атмосферные осадки – один из важнейших факторов, который определяет экологическую обстановку в городской среде. Очистление атмосферы происходит, главным образом, при выпадении осадков. Однако при прохождении пути от подоблачного слоя до поверхности земли осадки, поглощая газы и аэрозоли каплями дождя или кристаллами снежинок, порой сами становятся опасными для окружающей среды. Поглощение примесей приводит к увеличению минерализации осадков, изменению их кислотности и возникновению «кислотных дождей». При выпадении кислотных осадков наблюдается деградация растений, ухудшается состояние почвы, водоемов, оказывается пагубное влияние на строительные сооружения, архитектурные памятники и металлические конструкции. Поэтому важно осуществлять мониторинг химического состава атмосферных осадков и выявлять тенденции его изменения, особенно в городских агломерациях, где степень загрязнения воздуха повышена. Отметим, что тенденции изменения кислотности осадков в разных географических точках земного шара различна. Так, в последние годы такие измерения проводились в Китае (Ханчжоу) [Hong Xu et al., 2011], где среднее значение составило 4,5 pH, повторяемость кислотных осадков в летние месяцы составила 95% с преобладанием сульфатов. Очень кислые дожди наблюдались в Силезии (Польша) – среднее годовое значение 4,1 pH, и 20% проб имели pH в диапазоне 3,1–4,0 pH [Hlawiczka et al., 2003]. В то же время в Илорине (Нигерия, Африка) преобладают щелочные выпадения с высокими значениями в интервале 6,6–7,4 pH [Abdus-Salam N. et al., 2014]. В России, на станции

Главной геофизической обсерватории (ГГО) в Воейково, осадки довольно чистые, и годовые значения показателя кислотности осадков за 57 лет увеличились с 5,2 до 5,5 pH (то есть кислотность уменьшилась с 20 до 3,2 мг/л H^+). Но размах значений большой – от 4,0 до 7,5 pH [Свистов с соавт., 2016]. В Приморье показатель pH осадков в 2012–2013 гг. изменялся в диапазоне 4,4–6,9 pH [Толстоконова, 2016]. Существует проблема кислотных осадков и в Восточной Сибири. Так, в пос. Листвянка в 2005–2011 гг. более 60% имели значение $\text{pH} < 5,0$ [Нецветова с соавт., 2013].

В Метеорологической обсерватории МГУ (МО МГУ), расположенной в относительно чистом районе Москвы на территории Ботанического сада, мониторинг кислотности атмосферных осадков ведется более 35 лет, что дает возможность охарактеризовать многолетние тенденции изменения кислотности осадков, включая поэлементный состав и, следовательно, оценить экологическую нагрузку на окружающую среду. Целью данной работы является выявление тенденций изменения загрязнения атмосферных осадков в условиях крупного мегаполиса Москвы.

Материалы и методы исследований. В МО МГУ измерения химического состава атмосферных осадков основаны на отборе единичных проб влажных выпадений в круглосуточном режиме. Анализ кислотности осадков проводится с 1980 г., а полный анализ ионного состава – с 1982 г. Ежегодно отбирается и анализируется 100–150 проб дождя и снега, что составляет, 98–99% от всех выпадающих в году осадков. В каждой пробе оценивается концентрация анионов: сульфатов (SO_4^{2-}), гидрокарбонатов

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра метеорологии и климатологии, вед. науч. с., канд. хим. н.; e-mail: meteo@rambler.ru

(HCO_3^-), хлоридов (Cl^-), нитратов (NO_3^-) и катионов: кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}), натрия (Na^+), калия (K^+) и аммония (NH_4^+). Кислотность проб определяют по показателю pH, который измеряется сразу после подготовки пробы. Так же сразу оценивается и содержание HCO_3^- . Это связано с быстрым изменением этих характеристик во времени при хранении пробы. Значение pH и концентрацию HCO_3^- (титрованием с соляной кислотой) определяли с помощью прибора pH-340 или на иономере «Эксперт-001» («Эконикс», РФ). Концентрации остальных катионов и анионов определяли методом ионной хроматографии на приборе Джет Хром (Портлаб, РФ).

Всего за период наблюдений собрано примерно 4800 проб, из них около 65% в теплый, остальные – в холодный периоды.

Результаты исследований и их обсуждение.

Кислотность атмосферных осадков. Известно, что для незагрязненных осадков, из-за наличия в составе атмосферы углекислого газа и ряда других естественных примесей (сероводорода, двуокиси серы, соляной кислоты, оксидов азота, органических кислот) pH даже очень чистых атмосферных осадков, собранных вдали от источников загрязнений, будет заметно ниже 7. Принято считать, что нижней границей естественного закисления осадков можно считать $\text{pH}=5,0$ [Galloway et al., 1982].

Среднее значение кислотности осадков за все годы наблюдений с 1980 по 2017 гг. составляет $4,90 \pm 0,03$ pH, однако эта характеристика может меняться в широких пределах: от минимального 3,20 pH (дождь в июле 1987 г.) до 9,65 pH (снег в ноябре 1983 г.). Выпадение очень кислых дождей ($\text{pH} < 4$) наблюдается редко – примерно от 1 до 6 проб в год или 1,8%. Следует отметить период с 2000 по 2007 гг., когда таких кислых проб за год не наблюдалось. Не собрано ни одной пробы с $\text{pH} < 4,0$ и в 2017 г. Опасность для окружающей среды представляют случаи выпадения не только очень кислых осадков, но и щелочных с $\text{pH} > 8,5$ [Попова с соавт., 2013]. Однако такие щелочные осадки в МО МГУ выпадают еще реже – менее 0,5% случаев.

Годовой ход кислотности осадков в Москве (рис. 1, А) характеризуется более низкими значениями pH в теплый период с апреля по октябрь (средневзвешенное значение $4,78 \pm 0,04$ pH), в то время как в холодные месяцы pH ближе к нейтральным величинам ($5,52 \pm 0,04$ pH). Отметим, что средние месячные многолетние с мая по сентябрь имеют кислотные значения $\text{pH} < 5$. Кривая распределения повторяемости количества кислотных проб по месяцам имеет одномодальное распределение с максимумом в июле, когда половина выпадающих осадков имеют $\text{pH} < 5,0$ (рис. 1, Б). В холодный период только 2% осадков имеют $\text{pH} < 5$, то есть относятся к классу кислотных осадков.

Рассмотрим, как менялась относительная доля кислотных осадков с $\text{pH} < 5,0$ за каждый год, с 1980 по 2017 гг., рассчитанная от количества проб, со-

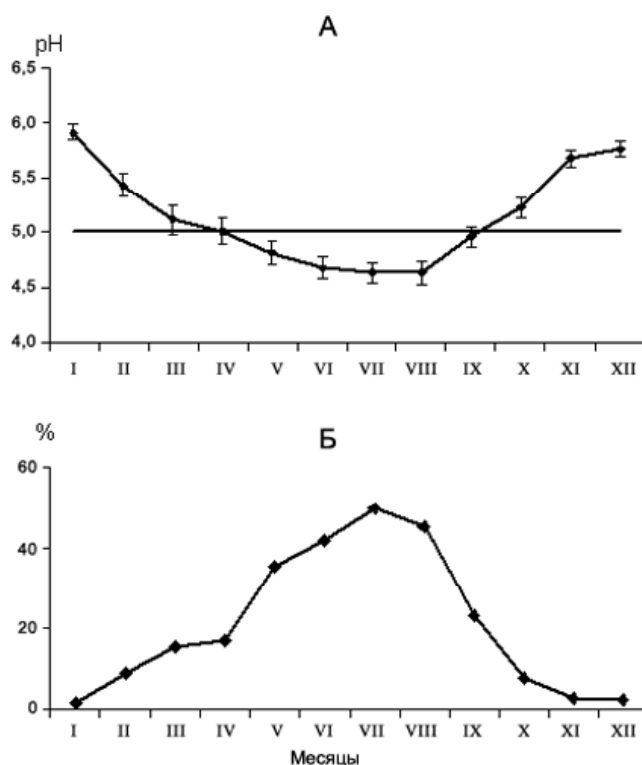


Рис. 1. Многолетний годовой ход значений кислотности осадков (А) и повторяемость кислотных проб по месяцам года (Б) за 1980–2017 гг.

Fig. 1. Long-term seasonal changes of precipitation acidity (А) and the frequency of acidic samples by months of the year (Б) (1980–2017)



Рис. 2. Повторяемость (%) кислотных проб осадков с $\text{pH} < 5,0$ за все годы наблюдений относительно числа проб, собранных за текущий год

Fig. 2. Repeatability (%) of acidic precipitation samples ($\text{pH} < 5,0$) for all years of observations relative to the number of samples collected for each year

бранных за год (рис. 2). Видно, что по этому показателю весь ряд наблюдений можно разделить на три периода. В начале наших наблюдений в 80–90-х годах прошлого века (первый период) кислые осадки составляли в среднем около 20–25% всех выпадающих в году осадков. Максимальное их количество

(40,3%) наблюдалось в 1987 г. Средневзвешенное значение кислотности проб за этот период составило $4,78 \pm 0,06$ pH. Но с 1999 по 2004 гг. (второй период) количество кислотных осадков резко уменьшилось в среднем до 2% в год, а в 2002 г. не было ни одной пробы с $\text{pH} < 5,0$. Среднее значение кислотности проб осадков за этот период составило $5,58 \pm 0,05$ pH. Вспомним, что pH – это показатель степени концентрации ионов H^+ , то есть во втором периоде кислотность уменьшилась в 6 раз по сравнению с первым.

Начиная с 2005 г. по настоящее время (третий период) кислотные осадки вновь выпадают в значительном количестве, и их доля увеличивалась, достигнув в 2009 г. значения 34% кислотных осадков в год. В последние годы это количество несколько уменьшилось, но, как и в первом периоде наблюдений, в среднем около 20–25% проб в год имеет $\text{pH} < 5,0$ (рис. 2). И снова средняя величина за период с 2005 по 2017 гг. имеет кислотное значение $4,85 \pm 0,04$ pH, практически не отличаясь от pH осадков в первом периоде.

Изменение кислотности осадков от года к году представлено на рис. 3, А. Средние годовые значения кислотности изменялись от минимального 4,25 pH в 1987 г. до 6,25 pH в 2002 г. С 1980 по 1998 гг. наблюдались низкие значения pH при среднем значении кислотности проб $\text{pH} < 5,0$. С 1999 г. по 2005 г. кислотность осадков заметно снизилась, как мы уже сказали, и средние значения pH были более высокими. Но уже в 2005–2006 гг. тенденция опять изменилась, и с 2006 г. почти все средние годовые значения pH были кислыми. Аналогичные изменения видны и для многолетних сезонных значений pH проб теплого периода (дождь) (рис. 3, Б). Для холодного периода изменения также существуют, но выражены менее четко. В последние годы можно наблюдать общее небольшое повышение pH (уменьшение кислотности осадков), которое примерно соответствует уровню начала 1990-х гг. Около 15 лет от начала наблюдений значения pH для проб твердых и жидких осадков различались довольно значительно (около 1 pH и более), а потом стали сближаться, и в 1995, 2002 и 2005 гг. эти среднесезонные значения pH почти совпали, в основном благодаря уменьшению кислотности дождей (то есть увеличению значений pH). В последние годы за счет увеличения кислотности летних осадков средние значения pH дождя и снега вновь значимо различаются.

Таким образом, проявляются выраженные тенденции существенных изменений pH осадков и числа кислотных проб за периоды 1980–1998, 1999–2004 и 2005–2017 гг.

Ионный состав осадков. Интегральным показателем загрязненности атмосферных осадков является суммарная концентрация всех ионов, или минерализация осадков. В табл. 1 представлены средневзвешенные годовые и сезонные значения минерализации и концентрации всех определяемых ионов за период с 1982 по 2017 гг. При среднем зна-

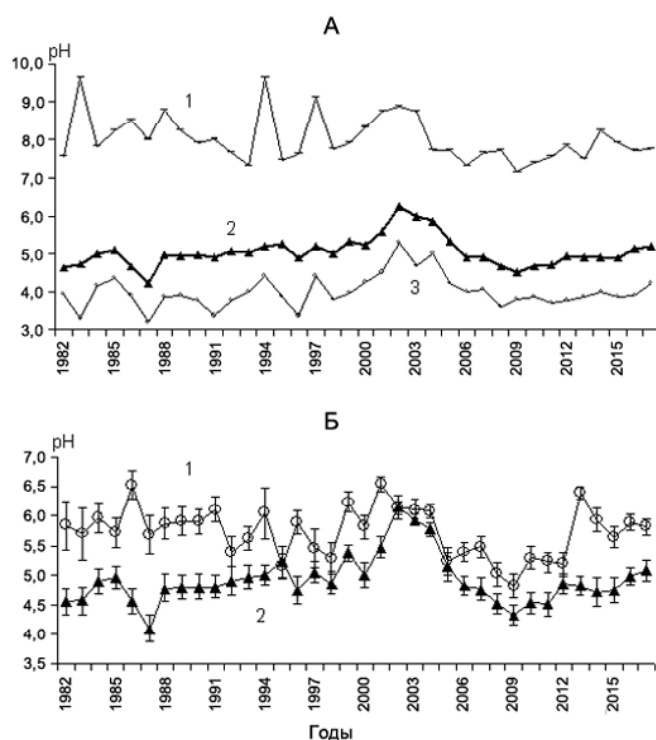


Рис. 3. Средние значения pH за все годы наблюдений: А – годовые (1 – максимальные значения, 2 – средние, 3 – минимальные); Б – сезонные (1 – холодный, 2 – теплый периоды года)

Fig. 3. Average pH values for all years of observations: А – annual (1 – maximum values, 2 – average, 3 – minimum); Б – seasonal (1 – cold, 2 – warm periods of the year)

чении минерализации 17,1 мг/л наблюдаются значительные изменения в отдельные годы: от 11,8 мг/л в 2001 году до 27,0 мг/л в 1991 г. Абсолютный минимум минерализации за весь период наблюдался 31 мая 2001 г. (1,2 мг/л, количество осадков 28,7 мм) в условиях интенсивного периода выпадения осадков в течение предшествующих 2 недель, причем отмечалось усиление их интенсивности накануне, когда за двое суток выпало 83 мм. Абсолютный максимум минерализации наблюдался 6–7 апреля 1991 г. (363,5 мг/л). Отметим, что здесь, наоборот, количество осадков было минимальным (1 мм), и накануне неделю осадки не выпадали. Таким образом, видно, что в очищении атмосферы от примесей выпадение осадков играет существенную роль.

Однако в целом минерализация осадков в МО МГУ невысока и в 70% проб не превышает 30 мг/л, причем около 40% проб осадков имеют значение минерализации $M \leq 15$ мг/л, а такие значения характерны для региональных фоновых станций наблюдения [Свистов с соавт., 2014] или небольших городов на севере европейской части страны [Котова, 2012]. В крупных городах средние значения минерализации выше – в 1,5–2,5 раза, например, в Воронеже средняя минерализация составляет 38 мг/л [Прождорова с соавт., 2013], в Сухуми – более 40 мг/л [Ахсалба с соавт., 2009], в некоторых городах Беларуси (Гродно, Барановичи, Бобруйск) – от 26 до 42 мг/л [Мониторинг ..., 2011].

Таблица 1

Средние значения концентрации ионов в осадках за все годы наблюдений (1982–2017 гг.)

Ионы	Год	Теплый период (IV–X)	Холодный период (XI–XII, I–III)	Год	Теплый период (IV–X)	Холодный период (XI–XII, I–III)
pH	4,90	4,78	5,52			
мг/л				микро-экв/л		
HCO ₃ ⁻	2,7	1,9	4,6	44	31	75
SO ₄ ²⁻	4,3	4,3	4,2	89	90	87
Cl ⁻	3,6	3,8	3,1	102	108	87
NO ₃ ⁻	1,77	1,7	1,95	29	27	32
Ca ²⁺	3,1	2,9	3,5	155	146	174
Mg ²⁺	0,17	0,17	0,16	14	14	14
Na ⁺	0,39	0,22	0,76	17	9	33
K ⁺	0,17	0,18	0,14	4	5	4
NH ₄ ⁺	0,92	1,04	0,67	51	58	37
Сумма ионов	17,1	16,3	19,0	518	505	545

Средние многолетние годовые и средне-сезонные значения минерализации и всех определяемых ионов представлены в табл. 1. Главные различия средних концентраций для проб дождей и снегопадов получены для pH и ионов гидрокарбоната (HCO₃⁻), натрия (Na⁺) и аммония (NH₄⁺). Кислотность проб (pH) и их щелочность (содержание HCO₃⁻) находятся в обратной зависимости, и в кислых пробах, которых гораздо больше в теплый период, содержание гидрокарбонатов стремится к нулю, поэтому в теплый период их средние концентрации малы. Натрия больше зимой, по-видимому, в результате использования противогололедных реагентов, в состав которых он входит. А аммония больше летом, поскольку аммиак выделяется в результате жизнедеятельности животных и человека, и в теплый сезон он прекрасно растворяется в каплях влаги и в результате окислительно-восстановительных реакций образует ион аммония. Содержание остальных катионов и анионов в течение года различаются мало. Концентрации ионов приведены как в весовой (мг/л), так и в эквивалентной (микро-экв/л) формах. Использование эквивалентных, а не весовых концентраций позволяет учесть эквивалентный вес различных ионов при оценке вклада каждого иона. На рис. 4, А даны средние относительные эквивалентные концентрации различных ионов за весь период наблюдений по отношению к сумме концентраций всех ионов (минерализации) (% экв.).

Катионный состав осадков очень постоянный, преобладающим в осадках всегда является ион кальция, остальные катионы убывают в следующем порядке: Ca²⁺>NH₄⁺>Na⁺>Mg²⁺>H⁺>K⁺.

Что касается анионов, то в разные годы их соотношение менялось очень существенно (рис. 4, Б). В первый период наблюдений – с 1982 по 1998 гг. – преобладающим анионом в осадках практически всегда был сульфат-ион, на втором месте был хлорид, и затем – гидрокарбонат-ион. Во втором периоде наблюдений (1999–2004 гг.), когда почти полностью отсутствовали кислотные осадки, наблюдалось резкое уменьшение концентрации сульфатов и хло-

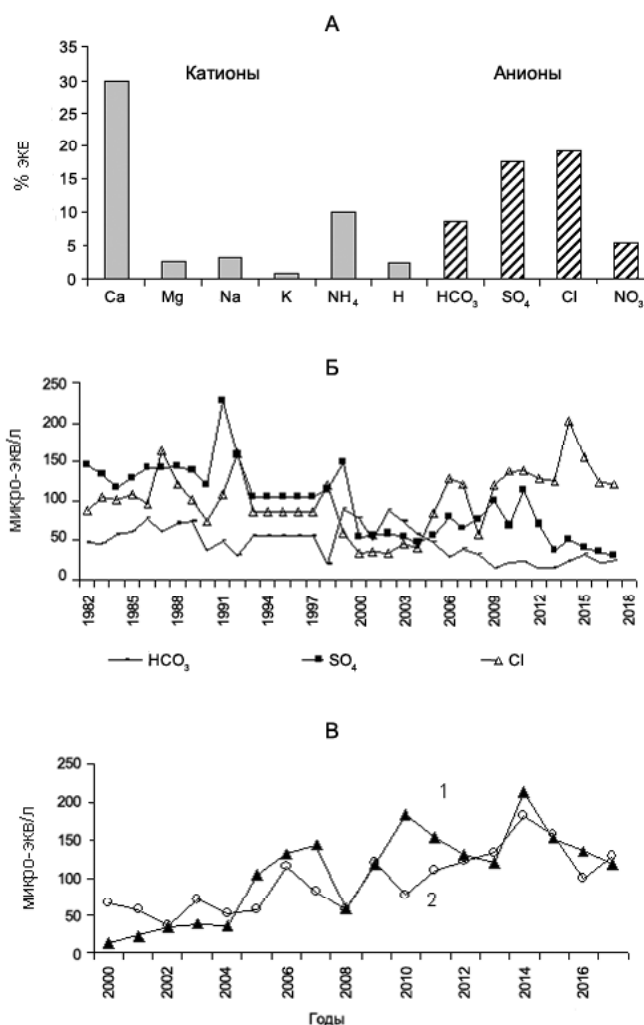


Рис. 4. Осредненный относительный состав проб осадков в МО МГУ (А); изменчивость средних годовых значений анионов в 1982–2017 гг. (Б); увеличение хлоридов в последние годы в пробах дождя (1) и снега (2) (Б)

Fig. 4. Average relative composition of precipitation samples for the MO MSU (A); variation of annual average values of anions in 1982–2017 гг. (B); increase of chlorides in rain (1) and snow samples (2) in recent years (B)

ридов, зато возросла концентрация гидрокарбонат-иона, имеющего щелочной характер. В третий период – с 2005 г. по настоящее время – вновь начинают выпадать кислотные осадки, и увеличиваются концентрации сульфатов и, особенно, хлоридов, а содержание гидрокарбонатов уменьшается. Нитратов в осадках всегда меньше всех анионов, и изменения его от года к году незначительны, поэтому содержание нитрат-иона не показано. Содержание хлоридов в последние годы увеличилось очень заметно: в 2014 г. было зафиксировано максимальное годовое значение 7,2 мг/л, а в 2014–2017 гг. средняя годовая концентрация Cl^- почти в 4 раза превышала концентрацию SO_4^{2-} . Добавим, что с 2013 г. наблюдаются очень низкие концентрации сульфата, а в 2017 г. его содержание составило 1,5 мг/л – наименьшее за все годы наблюдений. О том, что выпадение серы на станциях ГГО стало в 3 раза меньше, чем в прошлом веке, отмечается и в работе [Свистов с соавт., 2009]. Такая тенденция прослеживается как в пробах дождя, так и снега.

В последние годы именно хлорид-ион стал преобладающим среди анионов. Рис. 4, В наглядно подтверждает существенное увеличение хлорид-ионов как в пробах дождя, так и снега. Наблюдаемые тренды значимы, уравнение регрессии для дождевых осадков $y=8,5x+25,1$, а для снежных проб $y=5,9x+39,1$.

Причины указанных изменений анионного состава осадков и уменьшения содержания сульфатов связаны с сокращением эмиссий сернистого ангидрида в атмосферу после перехода московских ТЭЦ на природный газ.

Следует отметить, что в последние годы увеличение кислотности коррелирует с увеличением содержания хлоридов в пробах осадков. Получены расчетные данные, что источником хлорид-анионов в атмосферных осадках выступают в основном хлориды противогололедных реагентов. При этом происхождение хлорид-анионов, наряду с хлоридами металлов – компонентами этих реагентов – отчасти обусловлено и растворением хлористого водорода. Показано, что появление хлористого водорода в атмосфере Москвы – результат гетерофазных хи-

мических реакций с участием противогололедных реагентов [Еремина с соавт., 2015]. Вероятно, это типично для фоновых условий и лесопарковых районов Москвы, где много растений и естественный почвенный покров, в котором могут накапливаться хлориды. Подтверждение этому – отсутствие преобладания хлоридов в осадках в центральных районах Москвы, где регулярно происходит очистка поверхности дорог и нет накопления хлоридов.

Детальный анализ pH и концентрации различных ионов в отмеченные нами 3 периода наблюдений, концентрации которых претерпели изменения, приводятся в табл. 2. Хорошо видно, что при переходе ко второму периоду, (1999–2004 гг.) существенное уменьшение минерализации проб (с 21,0 до 14,7 мг/л) связано с более чем двукратным уменьшением в осадках сульфатов и хлоридов. Соответственно произошло уменьшение содержания катионов кальция и аммония. Немного увеличилось содержание только гидрокарбонат-иона, поскольку в щелочных осадках его роль возрастает.

В третьем периоде, несмотря на вновь возросшую кислотность осадков, минерализация осталась довольно низкой (15,1 мг/л). Следует отметить уменьшение содержания гидрокарбонатов (до 1,6 мг/л) и увеличение концентрации аммония (до 1,0 мг/л). Эти изменения как раз характерны для кислотных осадков, вновь выпадающих в эти годы. В то же время продолжает уменьшаться содержание сульфатов и увеличиваться содержание хлоридов, пока в пределах доверительных интервалов. Все эти значимые различия для тех же ионов прослеживаются в большей или меньшей степени и для теплого и для холодного сезонов, причем для хлорид-ионов в теплый период эти изменения выражены еще заметнее: изменения по трем периодам составляют соответственно $4,3 \pm 0,9$; $1,0 \pm 0,5$ и $4,6 \pm 0,9$ мг/л Cl^- для первого, второго и третьего периодов.

Следует обратить внимание, что средняя минерализация единичных осадков в МО МГУ во втором и третьем периодах практически совпадает с верхней границей загрязненности осадков региональных фоновых станций (диапазон значений минерализации

Таблица 2

Ионный состав осадков и pH в разные периоды наблюдений (среднее $\pm$ ДИ*)

Период, количество случаев	pH	Концентрация ионов**, мг/л					
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	NH_4^+	сумма ионов
Первый период, 1982–1998 гг., $n=1113$	$4,78 \pm 0,06$	$3,3 \pm 0,6$	$6,8 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,1$	$21,0 \pm 2,0$
Второй период, 1999–2004 гг., $n=771$	$5,58 \pm 0,05$	$4,3 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,4$	$0,62 \pm 0,09$	$14,7 \pm 1,9$
Третий период, 2005–2017 гг., $n=3720$	$4,85 \pm 0,04$	$1,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	$15,1 \pm 1,4$

*ДИ – доверительный интервал.

**Изменение содержания ионов нитратов, магния, натрия и калия не приводится, так как эти данные не значимы.

для них от 3 до 15 мг/л) [Свистов с соавт., 2014]. Однако полученная гетерогенность при изучении распределения минерализации единичных проб осадков по городу, проведенном в предыдущих исследованиях, показала, что минерализация закономерно существенно выше в центральных районах, примерно в 2–3 раза. Кроме этого, в разных районах Москвы в пробах дождя могут преобладать ионы сульфатов или гидрокарбонатов, а не только хлоридов, как почти в 90% проб в МО МГУ [Еремина с соавт., 2014].

Похожие результаты получены нами и при изучении сезонного снега в Москве и ближайшем Подмоскowie. Средняя минерализация проб снежного покрова в МО МГУ за несколько зимних сезонов (13,4 мг/л) была в 1,5 раза меньше, чем в лесопарковой зоне на окраинах Москвы (20,6 мг/л), и почти в 5 раз меньше, чем в парках и скверах центрального округа (61,2 мг/л). По степени загрязненности наши пробы ближе всего к пробам Подмоскowie (14,5 мг/л) [Климат Москвы ..., 2017].

Итак, мы видим, что МО МГУ является чистым островком в огромном мегаполисе и вполне может служить фоновой станцией при сравнении состава осадков в разных районах Москвы.

Выделенная периодизация кислотности осадков и уменьшение минерализации скорее всего связаны с застоем в промышленности, повсеместным закрытием многих заводов и фабрик в 90-х гг. Это соответствует и последним тенденциям изменения

кислотности осадков в России [Свистов с соавт., 2016], что может также определяться сменой топлива на европейской территории России и уменьшением выбросов в атмосферу оксидов серы и азота [Chubarova et al., 2016]. Указанные изменения, вероятно, и привели к заметному уменьшению минерализации проб осадков в МО МГУ.

Выводы. Таким образом, анализ многолетних изменений химического состава осадков в МО МГУ показал, что выделяются три периода, характеризующиеся различной кислотностью осадков, содержанием отдельных компонентов и преобладанием тех или иных ионов. В отличие от первого периода наблюдений (1980–1998 гг.) в 1999–2004 гг. кислотных осадков практически не было, а с 2005 г. они вновь стали выпадать, и их количество достигло уровня до 1999 г. (20–25% от всех выпавших в году осадков).

В период наблюдений с 1982 до 1998 гг. пробы атмосферных осадков были более загрязнены. В 1999–2004 гг. средняя минерализация проб значительно уменьшилась. И в последние годы минерализация остается на невысоком уровне, то есть загрязненность проб не увеличивается, и среднее ее значение примерно на 5 мг/л ниже, чем в начале наших наблюдений. В целом минерализация осадков в районе МО МГУ небольшая и, следовательно, мы можем сказать, что состояние атмосферы здесь близко к региональному фону.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00149).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахсалба А.К., Эмба Я.А. Особенности формирования химического состава атмосферных осадков в Сухуме // Известия ЮФУ. Технические науки. 2009. № 6(95). С. 234–240.
- Еремина И.Д., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ларин И.К., Чубарова Н.Е., Ермаков А.Н. Кислотность и минеральный состав осадков в Москве. Влияние противогололедных реагентов // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 6. С. 700–709.
- Еремина И.Д., Чубарова Н.Е., Алексеева Л.И., Суркова Г.В. Кислотность и химический состав осадков на территории Московского региона в теплый период года // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2014. № 5. С. 3–11.
- Климат Москвы в условиях глобального потепления / Под ред. А.В. Кислова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2017. 288 с. ISBN 978-5-19-011227-6.
- Котова Е.И. Формирование химического состава осадков на севере европейской территории России // Вестн. Северного (Арктического) федерального университета. Сер. Естественные науки. 2012. № 4. С. 116–122.
- Мониторинг атмосферных осадков в Беларуси. Минск, 2011. Гл. 3. С. 92–103. http://minpriroda.gov.by/uploads/files/000677_662012_3.pdf
- Нецветова О.Г., Чипанина Е.В., Оболкин В.А., Зимник Е.А., Сезько Н.П., Лопатина И.Н., Ходжер Т.В. Особенности химии атмосферных осадков станций Листвянка (Иркутская область) и Приморская (Приморский край) в 2005–2011 гг. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 6. С. 466–471.
- Попова Е.С., Семенец Е.С. Зависимость реакции среды (рН) единичных атмосферных осадков от метеорологических условий по данным для Санкт-Петербурга за 2005–2009 гг. // Тр. ГГО им. А.И. Воейкова. 2013. Вып. 568. С. 280–286.
- Прождорина Т.И., Нефедова Е.Г. Исследование метеорологических и химических параметров атмосферных осадков в осенне-зимний период как индикатора загрязнения воздуха г. Воронежа // Вестн. ВГУ. Сер. География. Геоэкология. 2013. № 1. С. 145–149.
- Свистов П.Ф., Полищук А.И., Першина Н.А. Фоновый уровень состояния атмосферы по многолетним данным о химическом составе атмосферных осадков // Тр. ГГО им. А.И. Воейкова. 2009. № 560. С. 116–142.
- Свистов П.Ф., Полищук А.И. Атмосферные осадки над городами и регионами России // Природа. 2014. № 3. С. 28–36.
- Свистов П.Ф., Талаш А.С., Семенец Е.С. О пространственно-временных изменениях кислотности атмосферных осадков // Климат и природа. 2016. № 2(19). С. 14–26.
- Толстоконова Е.Н. Мониторинг кислотности атмосферных осадков и кислотно-основного состояния почв береговой зоны южного Приморья // Эколого-географические проблемы регионов России. Мат-лы VII всероссийской научно-практической конференции. Самара, 2016. С. 206–210.
- Abdus-Salam N., Adekola F.A., Otuyo-Ibrahim M. Chemical composition of wet precipitation in ambient environment of Ilorin north central Nigeria // J. of Saudi Chemical Society. 2014. V. 18. P. 528–534.

Chubarova N., Poliukhov A., Gorlova I. Long-term variability of aerosol optical thickness in eastern Europe over 2001–2014 according to the measurements at the Moscow MSU MO aeronet site with additional cloud and NO₂ correction // *Atmospheric Measurement Techniques*. 2016. V. 9. № 2. P. 313–334.

Galloway J.N., Likens G.E., Kneen W.C., Miller J.M. The composition of precipitation in remote areas of the world // *J. Geophys. Res.* 1982. V. 87(11). P. 8771–8786.

Hlawiczka S., Dyduch B., Fudala J. Long-Term Changes of Particulate Emission in the Industrial Region of Upper Silesia (Poland) and their Effect on the Acidity of Rainwater // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2003. V. 142. Iss. 1–4. P. 151–163.

Hong Xu, Xiao-Hui Bi, Yin-Chang Feng. Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou, China // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011. V. 183. Iss. 1–4. P. 581–592.

Поступила в редакцию 21.06.2018

Исправлена 15.01.2019

Принята к публикации 21.02.2019

I.D. Eremina¹

CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION IN MOSCOW AND THE TRENDS OF ITS LONG-TERM CHANGES

The chemical composition of atmospheric precipitation for the Meteorological Observatory of Moscow University is analyzed basing on the monitoring of every event of wet atmospheric fallout for 1982 to 2017 period. The whole number of observations can be grouped into three periods, which are characterized by different acidity of precipitation, changes in mineralization and the predominance of certain ions. The 1980–1998 period is characterized by the most polluted atmospheric precipitation with high acidity; the 1999–2004 period – by almost complete absence of acid deposition and decrease in mineralization of precipitation. The latest period (2005–2017) is characterized by increasing frequency of acid fallouts, while the mineralization shows no changes despite a significant increase of chlorides in precipitation in recent years. The possible reasons for these trends are discussed. The average long-term pH value was 4.90 ± 0.03 and the mineralization value was 17.1 ± 1.0 mg/l.

Key words: acid rains, mineralization, anion-cationic composition of atmospheric precipitation, deicing reagents

Acknowledgements. The work was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 18-17-00149).

REFERENCES

Abdus-Salam N., Adekola F.A., Otuyo-Ibrahim M. Chemical composition of wet precipitation in ambient environment of Ilorin north central Nigeria // *J. of Saudi Chemical Society*. 2014. V. 18. P. 528–534.

Ahsalba A.K., Jekba Ja.A. Osobennosti formirovaniya himicheskogo sostava atmosferyh osadkov v Suhume [Specific features of forming the chemical composition of atmospheric precipitation in Sukhum] // *Izvestiya JuFU. Tehnicheskie nauki*. 2009. № 6(95). P. 234–240. (In Russian)

Chubarova N., Poliukhov A., Gorlova I. Long-term variability of aerosol optical thickness in eastern Europe over 2001–2014 according to the measurements at the Moscow MSU MO aeronet site with additional cloud and NO₂ correction // *Atmospheric Measurement Techniques*. 2016. V. 9. № 2. P. 313–334.

Eremina I.D., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Chubarova N.E., Yermakov A.N. Kislotnost' i mineral'nyj sostav osadkov v Moskve. Vliyanie protivogololeдных reagentov [Acidity and mineral composition of precipitation in Moscow: Influence of deicing salts] // *Izvestiya RAN. Fizika atmosfery i okeana*. 2015. V. 51. № 6. P. 700–709. (In Russian)

Eremina I.D., Chubarova N.E., Alekseeva L.I., Surkova G.V. Kislotnost' i himicheskij sostav osadkov na territorii Moskovskogo

regiona v teplyj period goda [Acidity and chemical composition of summer precipitation within the Moscow region] // *Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 5. Geogr.* 2014. № 5. P. 3–11. (In Russian)

Galloway J.N., Likens G.E., Kneen W.C., Miller J.M. The composition of precipitation in remote areas of the world // *J. Geophys. Res.* 1982. V. 87(11). P. 8771–8786.

Hlawiczka S., Dyduch B., Fudala J. Long-Term Changes of Particulate Emission in the Industrial Region of Upper Silesia (Poland) and their Effect on the Acidity of Rainwater // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2003. V. 142. Iss. 1–4. P. 151–163.

Hong Xu, Xiao-Hui Bi, Yin-Chang Feng. Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou, China // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011. V. 183. Iss. 1–4. P. 581–592.

Klimat Moskvy v usloviyah global'nogo potepleniya / Pod red. A.V. Kislova. [Climate of Moscow under the global warming]. Moskva: Izd. Moskovskogo universiteta, 2017. ISBN 978-5-19-011227-6. 288 p. (In Russian)

Kotova E.I. Formirovanie himicheskogo sostava osadkov na severe evropejskoj territorii Rossii [Formation of the chemical composition of precipitation in the north of European Russia] // *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki*. 2012. № 4. P. 116–122. (In Russian)

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Meteorology and Climatology, Leading Research Scientist, PhD. in Chemistry; e-mail: meteo@rambler.ru

Monitoring atmosferyh osadkov v Belarusi [Monitoring of atmospheric precipitation in Belarus]. Minsk, 2011. Ch. 3. P. 92–103. http://minpriroda.gov.by/uploads/files/000677_662012_3.pdf. (In Russian)

Necvetaeva O.G., Chipanina E.V., Obolkin V.A., Zimnik E.A., Sez'ko N.P., Lopatina I.N., Hodzher T.V. Osobennosti himii atmosferyh osadkov stancij Listvyanka (Irkutskaja oblast') i Primorskaja (Primorskij kraj) v 2005–2011 gg [Specific chemical features of atmospheric precipitation at Listvyanka (Irkutsk region) and Primorskaya (Primorye territory) stations in 2005–2011] // *Optika atmosfery i okeana*. 2013. V. 26. № 6. P. 466–471. (In Russian)

Popova E.S., Semenec E.S. Zavisimost' reakcii sredy (pH) edinichnyh atmosferyh osadkov ot meteorologicheskikh uslovij po dannym dlja Sankt-Peterburga za 2005–2009 gg. [Relationship between pH values of precipitation and weather conditions in Saint-Petersburg over 2005–2009 period] // *Trudy GGO im. A.I. Voejkova*. 2013. Iss. 568. P. 280–286. (In Russian)

Prozhorina T.I., Nefedova E.G. Issledovanie meteorologicheskikh i himicheskikh parametrov atmosferyh osadkov v osenne-zimnij period kak indikatora zagrjaznenija vozduha g. Voronezha [The study of meteorological and chemical parameters of atmospheric

precipitation in autumn-winter period as an indicator of air pollution in Voronezh] // *Vestnik VGU. Serija: Geografija. Geojekologija*. 2013. № 1. P. 145–149. (In Russian)

Svistov P.F., Polishhuk A.I. Atmosfernye osadki nad gorodami i regionami Rossii [Atmospheric precipitation over cities and regions of Russia] // *Priroda*. 2014. № 3. P. 28–36. (In Russian)

Svistov P.F., Polishhuk A.I., Pershina N.A. Fonovyj uroven' sostojanija atmosfery po mnogoletnim dannym o himicheskom sostave atmosferyh osadkov [Background state of the atmosphere according to the long-term data on the chemical composition of precipitation] // *Trudy GGO im. A.I. Voejkova*. 2009. № 560. P. 116–142. (In Russian)

Svistov P.F., Talash A.S., Semenec E.S. O prostranstvenno-vremennyh izmenenijah kisljotnosti atmosferyh osadkov [Spatial and temporal changes of the acidity of precipitation] // *Klimat i priroda*. 2016. № 2(19). P. 14–26. (In Russian)

Tolstokoneva E.N. Monitoring kisljotnosti atmosferyh osadkov i kisljotno-osnovnogo sostojanija pochv beregovoj zony juzhnogo Primor'ja [Monitoring of the acidity of atmospheric precipitation and the acidic-basic conditions of soils of the coastal zone in the southern Primorye] // *Jekologo-geograficheskie problemy regionov Rossii. Materialy VII vsrossijskoj nauchno-prakticheskoi konferencii*. Samara, 2016. P. 206–210. (In Russian)

Received 21.06.2018

Revised 15.01.2019

Accepted 21.02.2019