

УДК 504.37.054(477.75)

## ВЕРОЯТНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ В СТЕПНОМ КРЫМУ

Юрий Владимирович Плугатарь, Ольга Евгеньевна Клименко

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр  
298648, Республика Крым, г. Ялта, пгт Никита  
olga.gnbs@mail.ru

Приведены зависимости концентрации основных загрязняющих ионов в атмосферных осадках степного Крыма (Степное отделение НБС – ННЦ), рассчитанные на основе данных мониторинга, проведенного в 1994 – 2005 гг. На основании корреляционного и факторного анализов выявлены природные и антропогенные источники загрязнения атмосферных осадков, связанные с дальним переносом примесей и с поступлением их из местных источников.

**Ключевые слова:** атмосферные осадки; загрязнение; дальний перенос; степной Крым.

### Введение

Загрязнение атмосферных осадков химическими примесями может быть связано как с природными, так и антропогенными процессами, с местными источниками и дальним переносом загрязнения. Природными источниками загрязнения могут быть: эрозия почв, процессы денитрификации в почве, перенос солей с побережий при пересыхании соленых озер и др. К антропогенным источникам относятся: сжигание топлива, выбросы промышленных предприятий, внесение химических удобрений и пестицидов, выхлопы автотранспорта и др. Накопление химических примесей в атмосферных осадках зависит от местных условий, глобального переноса веществ, направления и силы ветра, времени года, синоптической ситуации и т.д. [6, 7, 9].

В степном сельскохозяйственном районе центрального равнинного Крыма нередко наблюдается подкисление атмосферных осадков, связанное с их загрязнением [2]. В связи с этим важно выявить источники поступления химических примесей в атмосферные осадки для оценки и прогноза дальнейших изменений.

Целью исследования было изучить возможные источники поступления химических примесей в атмосферные осадки степного Крыма в зависимости от периода исследований и времени года.

### Объекты и методы исследования

Мониторинговые исследования химического состава атмосферных осадков (дождь, снег, град и др.) проводили с 1995 по 2008 г. после каждого их выпадения суммой 2 мм и более на открытой площадке, примыкающей к большому массиву коллекционно-селекционных и промышленных насаждений плодовых культур Степного отделения Никитского ботанического сада – Национального научного центра (СО НБС – ННЦ). Осадки собирали при помощи специально изготовленного полиэтиленового сборника [5], который помещали на металлической подставке высотой 1,2 м от поверхности почвы. В осадках на протяжении всего периода наблюдений определяли концентрацию ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ . В 2004 и 2005 гг. состав химических примесей в атмосферных осадках изучали более подробно с определением концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  [5].

Количество отобранных за год проб осадков колебалось от 14 до 52 в зависимости от их годовой суммы. На основании полученных исходных данных рассчитывали среднемесячные взвешенные на объем осадков и среднегодовые

величины концентраций ионов. В связи с тем, что состав осадков в холодный (ноябрь–апрель) и теплый (май–октябрь) периоды года значительно различался, ежегодно рассчитывали средние количества примесей за эти периоды.

Для изучения тенденций в изменении химического состава атмосферных осадков во времени весь период наблюдений был подразделен на две части: первая – с 1995 по 2000 г., когда концентрации большинства ионов химических примесей были более высокими, вторая - с 2001 по 2008 г. с более низкими среднегодовыми концентрациями загрязняющих ионов.

Данные химического состава осадков были обработаны с применением корреляционного и факторного анализов (Statistica 06), и с их помощью были выявлены сходные источники поступления в осадки различных ионов.

### Результаты и обсуждение

Корреляционный анализ среднемесячных взвешенных на объем осадков данных за весь период наблюдений показал достоверную корреляционную связь между концентрациями ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , что указывает на сходные источники их поступления в осадки (табл. 1).

Таблица 1

**Коэффициенты корреляции между концентрациями ионов в осадках по среднемесячным взвешенным на объем осадков данным, СО НБС — ННЦ, 1995 – 2006 гг.**

Показатели	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	Cl
Весь год (n = 98)			
$\text{NO}_3^-$	0,35***		
Cl	-0,04	0,19	
$\text{NH}_4^+$	0,17	0,22*	-0,01
Холодный период (n = 51)			
$\text{NO}_3^-$	0,37**		
Cl	-0,05	0,18	
$\text{NH}_4^+$	0,29*	0,13	-0,14
Теплый период (n = 47)			
$\text{NO}_3^-$	0,36*		
Cl	0,04	0,19	
$\text{NH}_4^+$	0,04	0,34*	0,21
Примечания			
* корреляционная связь существенна, $p \leq 0,05$ ; ** то же, $p \leq 0,01$ ; *** то же, $p \leq 0,001$ .			

В первом случае, вероятно, накопление ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в осадках связано с дальним переносом выбросов промышленных предприятий юга и центра Украины. Тесная корреляция между ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  показывает, что источниками их поступления в осадки могут быть почвы, удобрения, животноводческие фермы и другие сельскохозяйственные объекты.

Если рассмотреть данные корреляционные зависимости по периодам года, то в холодный период более тесные и достоверные из них установлены между содержанием ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , как и в целом за год, а также между ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NH}_4^+$ , которые образуют кислую соль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Это свидетельствует о местном их происхождении, так как источником сульфата аммония в осадках могут быть рассеянные в атмосфере частицы золы и аммонийных удобрений [1, 4].

В теплое время года, в целом за весь период наблюдений, кроме тесной достоверной связи ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , достоверной является также связь ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Эта связь характеризует источник поступления этих ионов в осадки местного происхождения, связанный с внесением нитрата аммония как удобрения именно в

теплый период года. Источником поступления соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в осадки могут быть также естественные процессы жизнедеятельности микроорганизмов, присутствие животноводческих комплексов и другие [4].

Если проанализировать зависимости между концентрациями различных ионов в атмосферных осадках за два периода наблюдений, то видно, что в эти два периода теснота связей и взаимоотношения между ионами менялись (табл. 2).

Таблица 2

**Коэффициенты корреляции между концентрациями различных ионов в атмосферных осадках по периодам наблюдений, СО НБС–ННЦ**

Ионы	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
1995 – 2000 гг. (n = 52)			
$\text{NO}_3^-$	0,43**	–	–
$\text{Cl}^-$	0,34*	0,62***	–
$\text{NH}_4^+$	0,23	0,13	0,28*
2001 – 2008 гг. (n = 46)			
$\text{NO}_3^-$	0,31*	–	–
$\text{Cl}^-$	–0,09	0,01	–
$\text{NH}_4^+$	0,12	0,35*	–0,20
* см. примечание к табл. 1.			

Так, в первый период наблюдений (1995–2000 гг.) связь между ионами  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  была более тесной, чем за весь период исследований. В этот период обнаружена средняя достоверная зависимость между концентрациями ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ , что свидетельствует о совместном поступлении этих ионов в осадки, обусловленном переносом аэрозолей с морских побережий и лиманов.

Средняя достоверная связь между концентрациями ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  показывает одинаковый источник их поступления в осадки, связанный с сельскохозяйственной деятельностью на засоленных почвах. Установлена также достоверная зависимость ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$ , что связано с образованием соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , которая также может способствовать подкислению осадков [2] и поступает из местных источников.

В период наблюдений с 2001 по 2008 гг. отмечены достоверные корреляционные связи ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  подобные тем, что получены для всего срока наблюдений, но в этот период они стали более тесными.

Что касается поступления химических примесей в осадки в разные периоды исследований и периоды года, то в первые шесть лет в холодный период установлена еще более тесная положительная зависимость между ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  (табл. 3). Этого не происходило во второй период наблюдений (2001–2008 гг.), что говорит о временном источнике поступления этих ионов в осадки. Во второй период наблюдений в холодное время года на первое место выступает достоверная связь между концентрациями ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , которая характеризует сходный источник их поступления в осадки, связанный с дальним переносом загрязняющих веществ [3].

В теплое время года первого периода наблюдений установлены еще более тесные, чем за весь год, зависимости между ионами, связанные как с дальним переносом промышленного загрязнения, так и с местными источниками, такими, как пыль, поднятая с полей, применение удобрений, близость животноводческих ферм.

Во второй период наблюдений в теплое время года сходный источник происхождения имели лишь ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , что говорит о местном источнике их происхождения и ослаблении влияния промышленных выбросов во времени в теплый период года, что подтверждается данными наблюдений в промышленных городах юго-востока Украины [7].

Таблица 3

Коэффициенты корреляции ионов в осадках за два периода наблюдений в теплое и холодное время года, СО НБС — ННЦ

Ионы	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
1995–2000 гг.						
период	холодный (n = 26)			теплый (n = 26)		
$\text{NO}_3^-$	0,25	–	–	0,76***	–	–
$\text{Cl}^-$	0,21	0,64***	–	0,59**	0,58**	–
$\text{NH}_4^+$	0,28	0,08	0,14	0,19	0,19	0,45*
2001–2008 гг.						
период	холодный (n = 25)			теплый (n = 21)		
$\text{NO}_3^-$	0,65***	–	–	0,09	–	–
$\text{Cl}^-$	0,05	0,03	–	–0,11	–0,02	–
$\text{NH}_4^+$	0,31	0,20	–0,26	–0,11	0,58**	0,06

\* см. примечание к табл. 1.

Факторный анализ данных позволяет качественно идентифицировать источники поступления химических примесей в атмосферные осадки в данном регионе и их значимость. Такой анализ использовался многими авторами для идентификации источников загрязнения [8, 10, 11]. Этот анализ нам удалось провести для данных, полученных в 2004–2006 гг., когда химический состав атмосферных осадков изучался более подробно.

В табл. 4–6 приведены показатели факторных нагрузок, которые можно интерпретировать как корреляции между факторами и переменными – концентрациями десяти ионов. Достоверными приняты коэффициенты корреляции более 0,70. Данные анализа показывают, что для целого года выделено четыре фактора, которые имеют собственные значения больше единицы. В целом за весь период наблюдений эти факторы определяют 68,7% случаев загрязнения осадков (табл. 4).

Таблица 4

Результаты факторного анализа данных химического состава атмосферных осадков в СО НБС–ННЦ в целом за год, 2004–2006 гг.

Ионы	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4
$\text{NH}_4^+$	–0,059	–0,010	<b>–0,903</b>	0,085
$\text{K}^+$	0,256	0,518	–0,565	0,039
$\text{H}^+$	0,052	–0,038	0,069	<b>–0,945</b>
$\text{Ca}^{2+}$	<b>0,802</b>	–0,105	0,103	–0,022
$\text{Mg}^{2+}$	0,617	0,093	–0,028	0,182
$\text{Na}^+$	0,125	<b>0,840</b>	0,064	–0,017
$\text{SO}_4^{2-}$	<b>0,813</b>	0,059	0,014	0,073
$\text{NO}_3^-$	<b>0,827</b>	0,169	–0,105	–0,206
$\text{HCO}_3^-$	0,514	–0,237	–0,328	0,408
$\text{Cl}^-$	–0,112	<b>0,788</b>	0,044	0,049
Доля общая	0,273	0,171	0,128	0,115
Доля куммулятивная	27,3	44,4	57,2	68,7

На первый фактор, доля которого составляет 27,3% случаев, оказывали существенную нагрузку концентрации ионов нитрата и сульфата, которые характеризуют антропогенные источники поступления поллютантов в осадки. Кальций также оказывал влияние на этот фактор. Его происхождение связано как с антропогенными (выбросы цементных заводов, пыль грунтовых дорог), так и природными источниками: выветривание и ветровая эрозия щелочных почв. Второй фактор, составляющий 17,1% случаев, объясняет загрязнение осадков ионами натрия и хлора, которые являются составной частью аэрозолей морского происхождения.

Фактор третий, определяющий 13% случаев, имеет существенную нагрузку для иона  $\text{NH}_4^+$  и довольно значительную, хотя и недостоверную, для иона калия ( $r = -0,565$ ), а также ощутимую для иона  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = -0,328$ ), что может означать загрязнение осадков почвенной пылью, образующейся при выветривании щелочных карбонатных почв. Знак минус для всех трех выделенных переменных в данном случае означает, что переменные с одинаковыми знаками взаимодействуют с этим фактором однонаправленно.

Четвертый фактор с долей составляющей 12% случаев имеет существенную нагрузку только для иона водорода. Это показывает, что свободная кислота, возможно, характеризует кумулятивный эффект всех кислото- и щелочеобразующих ионов в осадках.

В связи с различным составом осадков в различные периоды года, рассмотрим источники загрязнения осадков в холодное (табл. 5) и теплое (табл. 6) время года.

Таблица 5

Результаты факторного анализа данных химического состава атмосферных осадков в  
СО НБС–ННЦ, холодный период, 2004–2006 гг.

Ионы	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
$\text{NH}_4^+$	0,177	<b>-0,754</b>	-0,109
$\text{K}^+$	0,686	-0,234	0,043
$\text{H}^+$	0,091	0,474	-0,598
$\text{Ca}^{2+}$	-0,109	<b>0,891</b>	0,005
$\text{Mg}^{2+}$	0,248	-0,142	-0,649
$\text{Na}^+$	<b>0,842</b>	-0,001	-0,145
$\text{SO}_4^{2-}$	0,445	0,498	0,198
$\text{NO}_3^-$	0,496	0,555	-0,221
$\text{HCO}_3^-$	0,124	0,083	<b>0,806</b>
$\text{Cl}^-$	<b>0,772</b>	-0,092	0,116
Доля общая	0,234	0,223	0,156
Доля куммулятивная	23,5	45,8	61,4

Для холодного периода года в первом факторе, доля влияния которого составляет 23,5%, доминирует вклад ионов натрия и хлора. Они поступают в осадки из морских аэрозолей, а также из хлорида натрия (техническая соль, галлит), используемого как антигололедное средство на дорогах в зимнее время года. Во втором и третьем факторах определяющих 37,9 % случаев загрязнения, наибольшую и существенную нагрузку несут ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , которые характеризуют антропогенные (животноводческие комплексы, внесение удобрений) источники, характерные для сельскохозяйственного района.

В теплый период года первый фактор, общая доля которого составляет 34,6%, определяется значительным вкладом кислотообразующих ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ , которые имеют антропогенное происхождение (табл. 6). Существенный вклад в загрязнение осадков в этом факторе имеют ионы кальция и магния, которые образуют с ионами

нитрата и сульфата кислые соли, а также ион  $\text{HCO}_3^-$ , который в составе угольной кислоты также способен подкислять осадки. Во втором факторе, который составляет 17% общего количества случаев, существенную нагрузку имеет только ион  $\text{NH}_4^+$ , который связан с местными источниками загрязнения осадков и характеризует большее поступление этого иона в осадки в теплое время года. Источником аммонийного иона могут служить как животноводческие комплексы, так и процессы аммонификации, происходящие в почве.

Таблица 6

**Результаты факторного анализа данных химического состава атмосферных осадков,  
СО НБС–ННЦ, теплый период 2004–2006 гг.**

Ионы	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
$\text{NH}_4^+$	0,073	<b>0,736</b>	-0,430
$\text{K}^+$	0,335	0,288	0,433
$\text{H}^+$	-0,078	-0,672	-0,318
$\text{Ca}^{2+}$	<b>0,800</b>	0,202	0,153
$\text{Mg}^{2+}$	<b>0,745</b>	0,191	0,197
$\text{Na}^+$	0,107	-0,059	<b>0,872</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	<b>0,903</b>	-0,171	-0,068
$\text{NO}_3^-$	<b>0,932</b>	0,157	0,097
$\text{HCO}_3^-$	0,668	0,602	0,053
$\text{Cl}^-$	0,010	-0,350	-0,235
Доля общая	34,60	16,96	13,68
Доля куммулятивная	34,6	51,6	65,2

Третий фактор, составляющий 14% в общем числе случаев, в большей мере связан с ионом натрия. Этот ион определяет природный фактор загрязнения, связанный с переносом аэрозолей сульфатов и хлоридов натрия с морских побережий, интенсивность которого возрастает в теплое время года при пересыхании прибрежных территорий Сиваша, соленых озер и лиманов.

### Выводы

Источники поступления ионов в осадки в степном Крыму могут быть как антропогенными, так и природными, причем их влияние зависело от периода года и изменялось за время исследований.

Загрязнение осадков ионами  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  связано с антропогенными источниками, как местного происхождения, так и отдаленными промышленными выбросами, причем их поступление было более существенным в первый период исследований в теплое время года, в последние годы интенсивность его снижалась.

К местным антропогенным источникам следует отнести поступление в осадки ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Это внесение удобрений, присутствие животноводческих комплексов, частиц золы, пыли и др. Такое загрязнение в большей мере проявляется также в теплое время года.

К природным источникам поступления в осадки загрязняющих ионов относится выветривание минералов и ветровая эрозия щелочных почв, что определяется достоверными связями ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Данный источник загрязнения имеет большее проявление в теплый период года.

Мощным источником минерализации атмосферных осадков являются морские аэрозоли, которые определяют появление и тесную связь ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в осадках. В большей мере это влияние проявляется в холодный период года при усилении морских штормов.

### Список литературы

Загрязнение воздуха и жизнь растений / под. ред. М. Трешоу; пер. с англ. В. И. Егорова и др. – Л. : Гидрометеоздат, 1988. – 536 с.

*Клименко О. Е.* Зависимость степени подкисления атмосферных осадков от химического состава их примесей // Экологические проблемы садоводства и интродукции растений. – Никитск. ботан. сад : труды. – Ялта, 2008. – Т. 130. – С. 76–82.

*Криваковська Р.В., Харитонов М.М., Хлопова В.М.* Картографування забруднення атмосфери двооксидом азоту та сірки в індустріальних містах Дніпропетровської області // Екологічна безпека. – 2013. – № 2 (16). – С. 32–35.

*Лавриненко Р.Ф.* К вопросу о формировании химического состава атмосферных осадков // Естественные и антропогенные аэрозоли: 3-я междунар. конф. : материалы. – Л. : НИИХ СПбГУ, 2003. – С. 13–35.

Методические рекомендации по сбору и анализу атмосферных осадков для контроля состояния окружающей среды / составил Л. К. Щербатюк. – Ялта, 1985. – 17 с.

*Михаленок Д.К.* Влияние моря на содержание сульфатного и других ионов в атмосферных осадках приморской полосы горного Крыма // Заповідна справа України. – 1996. – № 2. – С. 64–69.

*Станкевич С.А., Титаренко О.В., Харитонов Н.Н., Хлопова В.Н.* Картирование загрязненности атмосферы Приднепровского промышленного района диоксидами азота и серы с использованием спутниковых данных // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. – 2013. – № 3. – С. 106–111.

*Avila A., Alarcón M.* Relationship between precipitation chemistry and meteorological situation at a rural site in NE Spain // Atmos. Environ. – 1999. – V. 33. – P. 1663–1677.

*Patel K.S., Ambade B., Nicolás J., Yubero E.* Chemical characteristics of rainwater in central India // Екологія і природокористування. – 2009. – Вип. 12. – С. 148–155.

*Singh S.P., Satsangi G.S., Lakhani A., Kumari K.M., Srivastava S.S.* Rainwater composition at a regional representative site of a semi-arid region of India // Water, Air and Soil Pollution. – 2001. – V. 127. – P. 93–108.

*Zunckel M.* Rainwater composition in northeast Uruguay / M. Zunckel, C. Saizar, J. Zarauz // Atmos. Environ. — 2003. — V. 37. — P. 1601–1611.

**Plugatar Yu.V., Klimenko O.Ye. Possible source of income chemical contaminants in precipitation in the Steppe Crimea.** //Works of Nikit. Botan. Gard. – 2016. – Vol. 142. – P. 5-11.

The dependences of the concentration of major polluting ions in precipitation of steppe Crimea (Steppe branch NBG - NSC), calculated on the basis of monitoring data, conducted in 1994 – 2005. On the basis of correlation and factor analysis natural and anthropogenic sources of pollution of atmospheric precipitation were revealed, that associated with long-range transport of contaminants and the receipt of them from local sources.

**Keywords:** precipitation; pollution; long-range transport; steppe Crimea.