

# Влияние параметров дождей на интенсивность вымывания из атмосферы потенциально токсичных элементов в Москве

Д.В. Власов (vlasgeo@yandex.ru), И.Д. Еремина (meteo@rambler.ru)

III Всероссийская научно-практическая конференция  
«Современные тенденции и перспективы развития гидрометеорологии в России»  
25-27 ноября 2020 г.

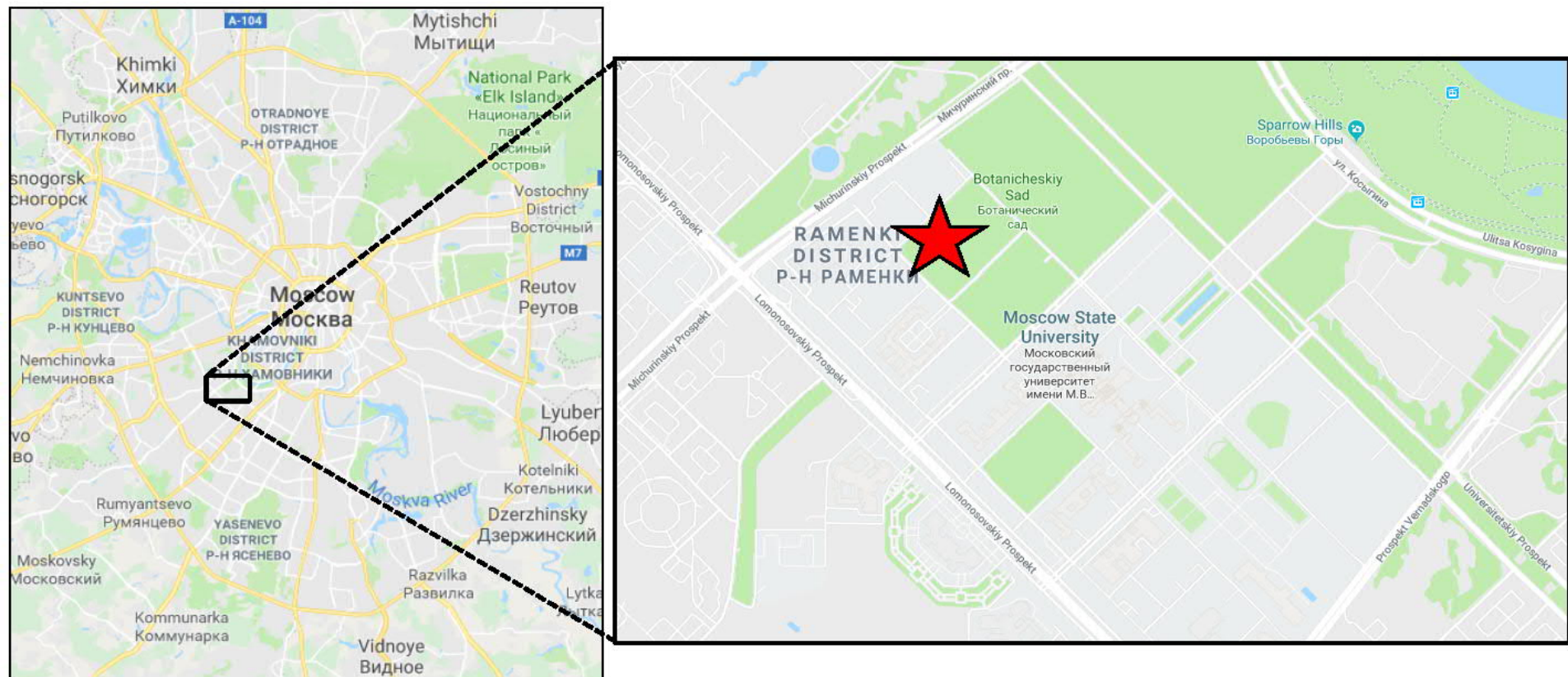
# Актуальность и цель исследования

Атмосферные осадки в виде дождя являются важнейшим фактором самоочищения воздуха в теплый сезон, когда основная масса аэрозолей вымывается из атмосферы за счет внутриоблачных процессов, то есть за счет сорбции потенциально токсичных элементов (ПТЭ) на каплях дождя в облаке, и в подоблачном слое за счет вымывания твердой фазы аэрозолей в приземном слое атмосферы (Park et al., 2015).

Микроэлементный состав атмосферных осадков исследован подробно во многих городах мира. В Москве – крупнейшем мегаполисе Европы – на территории Метеорологической обсерватории Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МО МГУ) с середины 1950-х гг. проводится комплекс метеорологических наблюдений (Чубарова и др., 2014), а с 1982 г. также организован мониторинг физико-химических свойств и макрокомпонентного состава атмосферных осадков (Еремина, 2019). Изучено распределение органических соединений в отдельных пробах московских дождей (Polyakova et al., 2018). Однако исследования интенсивности вымывания ПТЭ из атмосферы дождями в пределах города ранее не проводилось.

*Цель работы* – выявить параметры дождей, влияющие на интенсивность вымывания ПТЭ из атмосферы

# Место проведения эксперимента



Изучение химического состава осадков проводилось в апреле-мае 2018 г. на территории МО МГУ, расположенной в юго-западной части города рядом с Ботаническим садом МГУ на удалении от промышленных источников загрязнения и крупных автомагистралей и считающейся фоновой городской станцией. Пробы осадков ( $n=15$ ) отбирались на высоте 2 м от поверхности земли с помощью винипластовой воронки размером 80x80 см и белого пластмассового ведра. Анализировался каждый случай выпадения дождя с начала до его окончания в текущие или смежные сутки

# Метеообстановка в период эксперимента

- В 2018 г. средние месячные значения температуры воздуха были больше на 2–3°C соответствующих значений за 60 лет за период с 1954 по 2013 гг. (Чубарова и др., 2014). В апреле средняя температура составила 8.4°C по сравнению с 6.2°C, а в мае – 16.7°C по сравнению с 13.3°C.
- Количество осадков – в пределах нормы: в апреле – 38 мм по сравнению с 41 мм, в мае – 50 мм по сравнению с 55 мм.
- Преобладание циклонического типа циркуляции с адвекцией воздуха из западных и северных районов.
- Существенное превышение доли кислотных осадков в апреле по сравнению со средними значениями за 35 лет измерений в МО МГУ (66% и 17%), но меньшая повторяемость в мае (28% и 35%).

## Химико-аналитические работы

В пробах осадков измерялись рН и удельная электропроводность (ЕС, мкСм/см) потенциометрическим и кондуктометрическим методами соответственно.

Для выделения растворенных форм ПТЭ пробы фильтровались через фильтры Millipore© с диаметром пор 0,45 мкм. По массе взвеси на фильтре оценено содержание твердых частиц в дождевой воде ( $S$ , мг/л).

В полученном растворе определены концентрации Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, W и Zn в лаборатории Института минерального сырья имени Н.М. Федоровского масс-спектральным (ICP-MS) и атомно-эмиссионным методами (ICP-AES) с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре «iCAP Qc» (Thermo Scientific, США) и атомно-эмиссионном спектрометре «Optima-4300 DV» (Perkin Elmer, США).

# Расчет основных параметров дождей и интенсивности вымывания ПТЭ

Под *интенсивностью вымывания* понимается масса химического элемента, поступающего из атмосферы на единицу площади поверхности вместе с осадками за единицу времени ( $Dh$ , мкг/м<sup>2</sup> в час), что показывает насколько эффективно (быстро) вымывается поллютант из атмосферы:  $Dh = C \cdot X / t$ , где  $C$  – содержание ПТЭ в дождевой воде, мкг/л;  $X$  – количество выпавших осадков, мм (или л/м<sup>2</sup>);  $t$  – продолжительность выпадения осадков, ч. Это позволяет сравнивать между собой эпизоды осадков различной продолжительности.

Интенсивность выпадения осадков ( $U$ , л/м<sup>2</sup> в час) оценена как  $U = X / t$ . По разнице между временем окончания одного эпизода выпадения осадков и начала следующего рассчитывалась продолжительность (в часах) сухого периода  $R$ , предшествовавшего исследуемому эпизоду с атмосферными осадками.

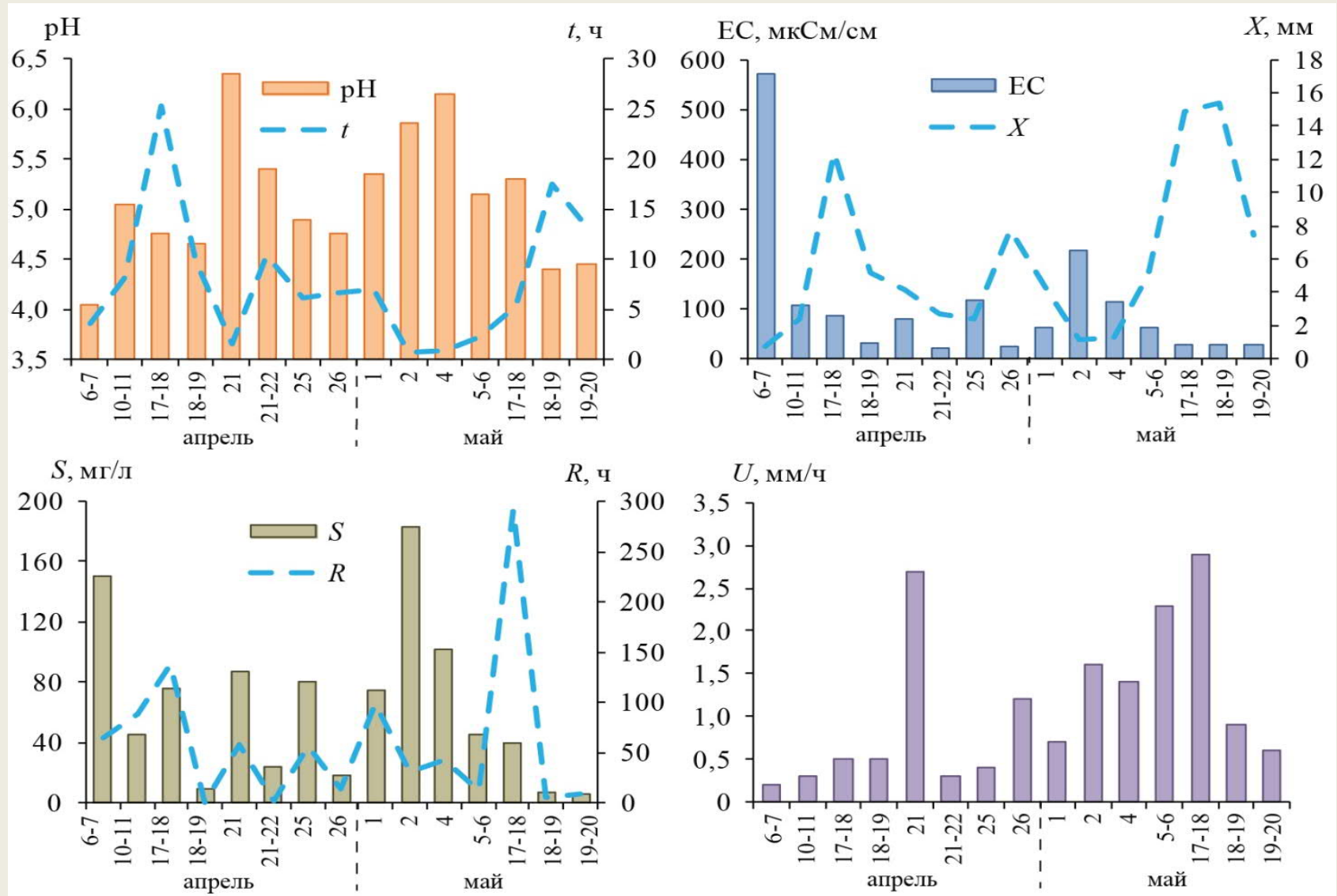


# Основные параметры дождевых осадков и свойства дождевой воды

Дата	Кол-во осадков, л/м <sup>2</sup>	Длительность осадков, час	Интенсивность осадков, л/м <sup>2</sup> в час	Сухой период до осадков, час	Содержание твердых частиц, мг/л	pH	ЕС, мкСм/см
06-07.IV	0,7	3,6	0,2	65	150	4,05	572
10-11.IV	2,4	8,1	0,3	89	45	5,05	108
17-18.IV	12,4	25,2	0,5	138	76	4,75	85
18-19.IV	5,2	9,8	0,5	0	9,2	4,65	32
21.IV	4,1	1,5	2,7	58	87	6,35	78
21-22.IV	2,7	10,3	0,3	2	24	5,40	21
25.IV	2,4	6,2	0,4	56	80	4,90	119
26.IV	7,8	6,6	1,2	14	18	4,75	24
1.V	4,3	6,9	0,7	98	75	5,35	64
2.V	1,2	0,75	1,6	31	183	5,85	217
4.V	1,3	0,92	1,4	43	102	6,15	115
5-6.V	5,1	2,3	2,3	12	45	5,15	61
17-18.V	14,9	5,2	2,9	292	40	5,30	27
18-19.V	15,4	17,4	0,9	5	6,8	4,40	29
19-20.V	7,4	13,2	0,6	9	6,1	4,45	27

Синим выделены минимальные, красным – максимальные значения

# Временная изменчивость параметров дождевых осадков и свойств дождевой воды



$X$  – количество осадков (мм),  $t$  – продолжительность выпадения осадков (ч),  $R$  – продолжительность сухого периода (ч),  $S$  – содержание твердых частиц в дождевой воде (мг/л),  $U$  – интенсивность выпадения осадков (мм/ч),  $ЕС$  – удельная электропроводность (мкСм/см)



# Интенсивность вымывания ПТЭ из атмосферы дождями на территории МО МГУ, мкг/м<sup>2</sup> в час

ПТЭ	Среднее	Минимальное– максимальное	ПТЭ	Среднее	Минимальное– максимальное
Ca	6881	344–31420	Sb	5,4	0,30–23
S	991	64–3496	Rb	1,0	0,061–7,4
K	546	10–3828	Ni	0,78	0,050–4,1
Na	497	35–1608	Cr	0,43	0,042–2,1
Fe	111	10–238	Co	0,35	0,020–1,6
Al	96	3,8–300	Se	0,17	0,039–0,43
Pb	79	6,0–190	As	0,17	0,029–0,74
Zn	58	4,0–247	Cd	0,14	0,012–0,45
P	42	0,92–278	Mo	0,11	0,020–0,29
Mn	28	1,1–165	Sn	0,057	0,003–0,23
Ba	24	1,6–82	W	0,048	0,004–0,18
Cu	10	0,98–35	Bi	0,034	0,002–0,11
B	7,6	0,31–34	Be	0,018	0,001–0,058

# Нормированные уровни интенсивности вымывания ПТЭ

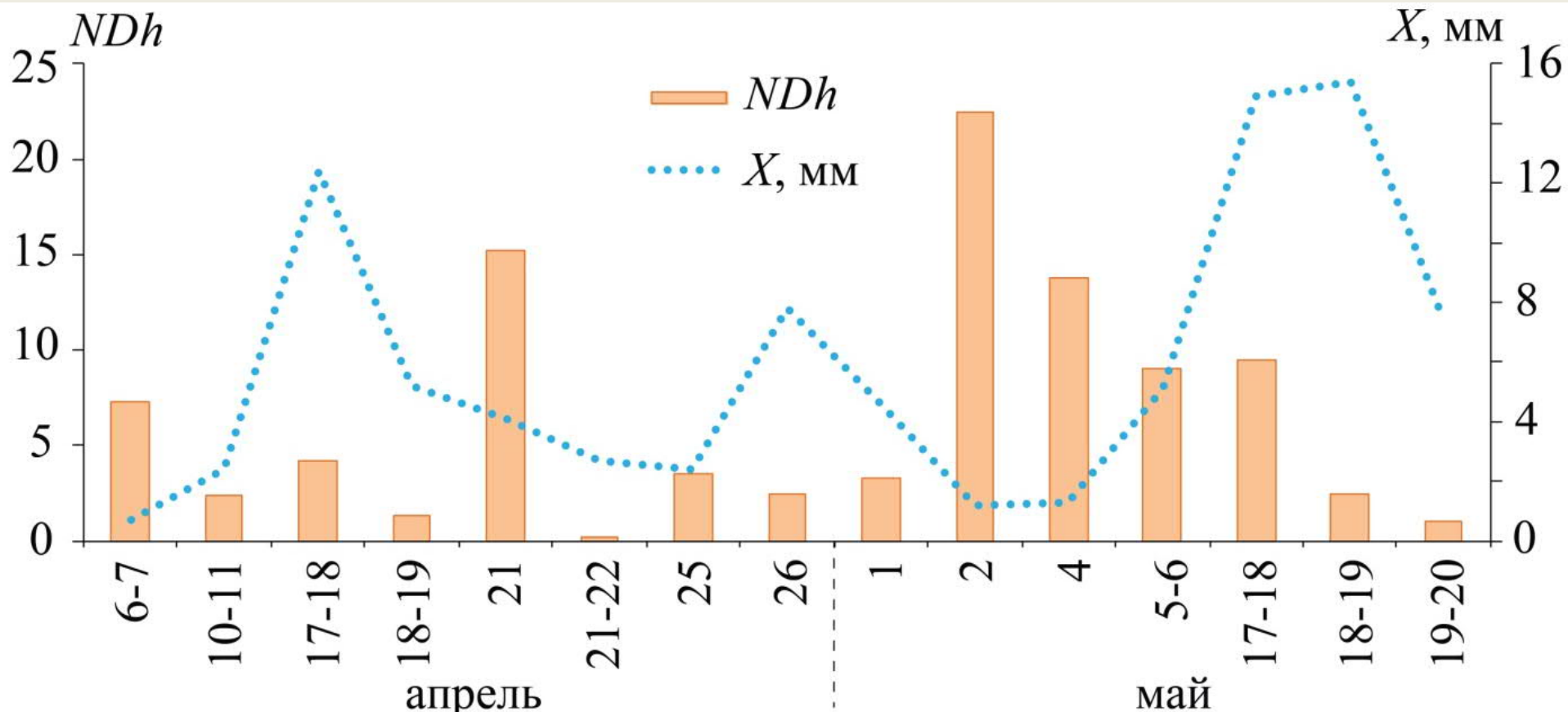
Из-за большой разницы в величинах интенсивности вымывания между ПТЭ для комплексной оценки каждого отдельного эпизода выпадения осадков проводилось нормирование данных:

$$Dh'_i = (Dh_i - Dh_{min}) / (Dh_{max} - Dh_{min}),$$

где  $Dh_i$ ,  $Dh'_i$  – исходная и нормированная величины интенсивности вымывания ПТЭ в  $i$ -ый эпизод осадков соответственно,  $Dh_{max}$  или  $Dh_{min}$  – максимальный и минимальный уровни за весь период наблюдений.

*Суммарные нормированные интенсивности вымывания ( $NDh$ ) в  $i$ -ый эпизод осадков можно определить как  $\sum Dh'_{ij}$ , где  $j$  – все учитываемые ПТЭ (в нашем случае  $j = 1, 2, 3, \dots, 24, 25, 26$ ).*

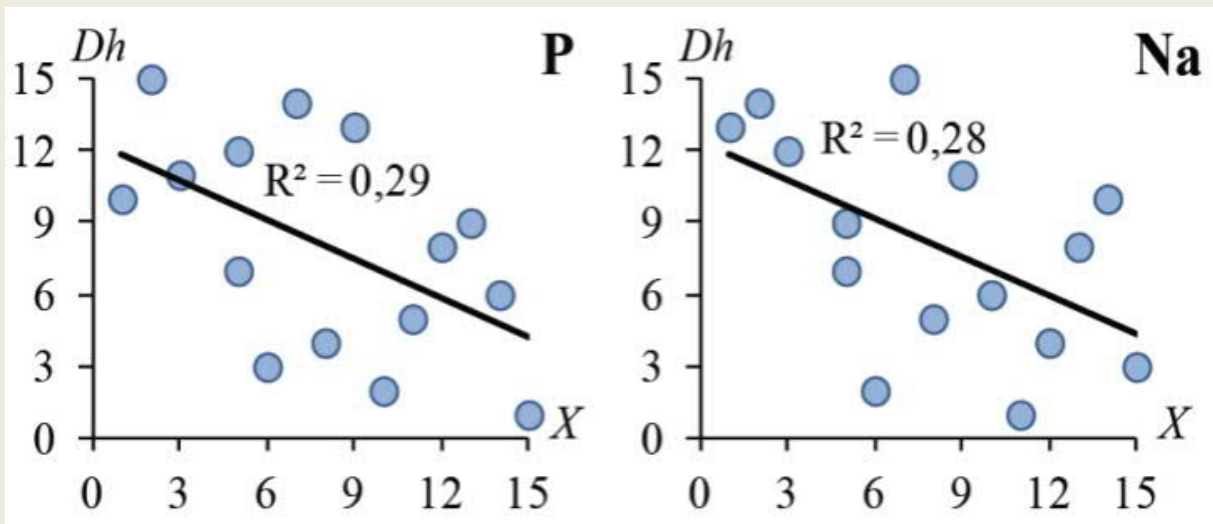
## Суммарные нормированные интенсивности вымывания ПТЭ из атмосферы ( $NDh$ , левая ось) и количество осадков ( $X$ , мм, правая ось) на территории МО МГУ в апреле-мае 2018 г.



Очень высокие  $NDh$  выявлены 1–6 мая, когда преобладала адвекция с юга и юго-запада. Начало периода (1 мая) характеризуется низкой интенсивностью вымывания ПТЭ, однако уже 2 мая она резко возрастает из-за антропогенной поставки ПТЭ в атмосферу при сжигании органических остатков на дачных участках и территории Ботсада МГУ, древесного угля во время пикников и интенсивным воздействием транспорта из-за большого количества дорожных заторов, образующихся при выезде жителей за пределы города.

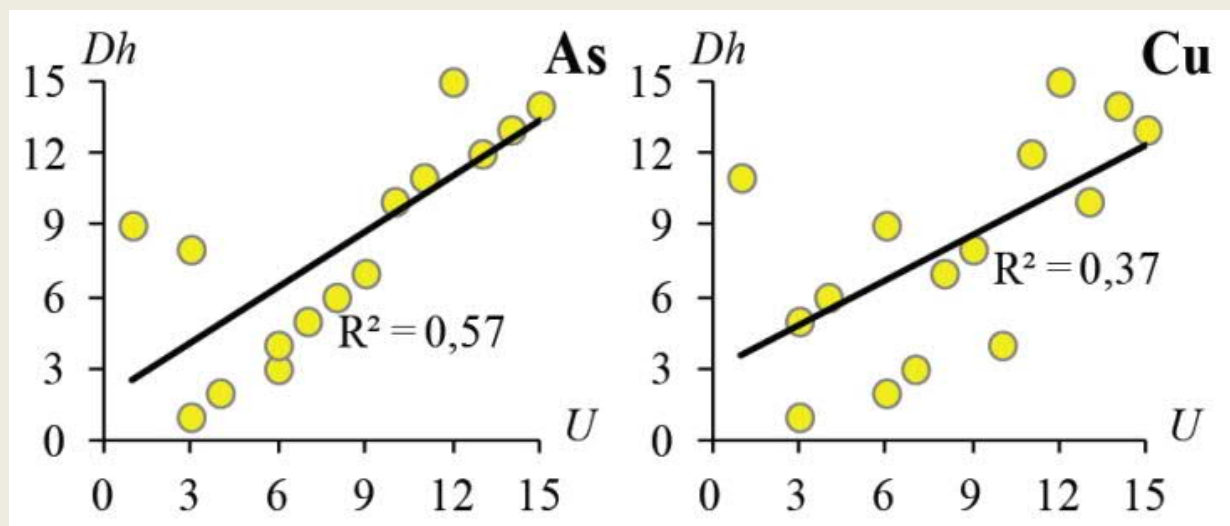
Во время затяжных дождей, длившихся с небольшими перерывами несколько суток, интенсивность вымывания ПТЭ из атмосферы снижается. Эти данные подтверждают гипотезу об осаждении основных масс загрязнителей в первые часы после начала дождей за счет активного вымывания аэрозолей (Bayramoğlu Karşı et al., 2018).

# Влияние количества ( $X$ ) и интенсивности ( $U$ ) осадков на вымывание ПТЭ из атмосферы

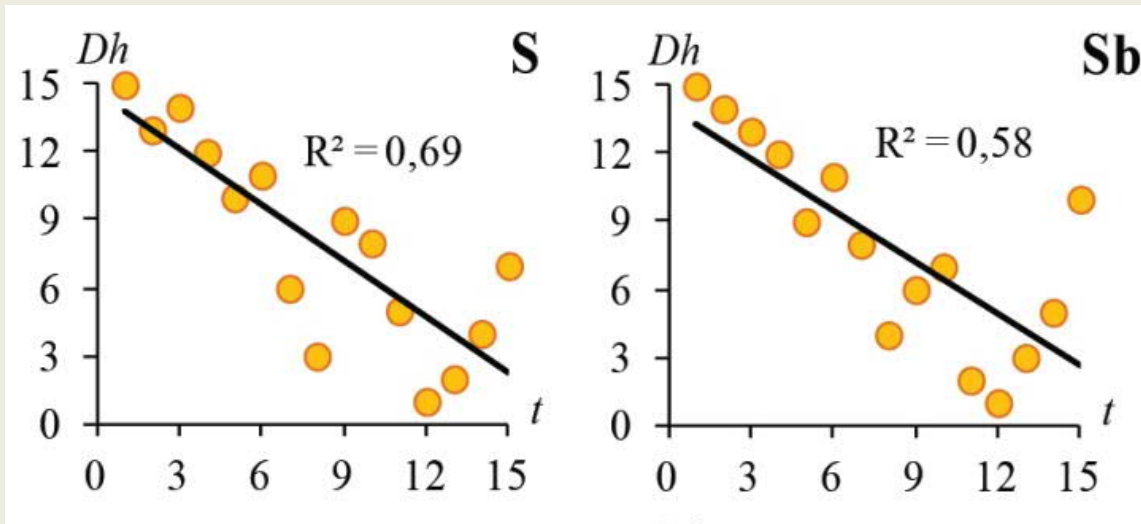
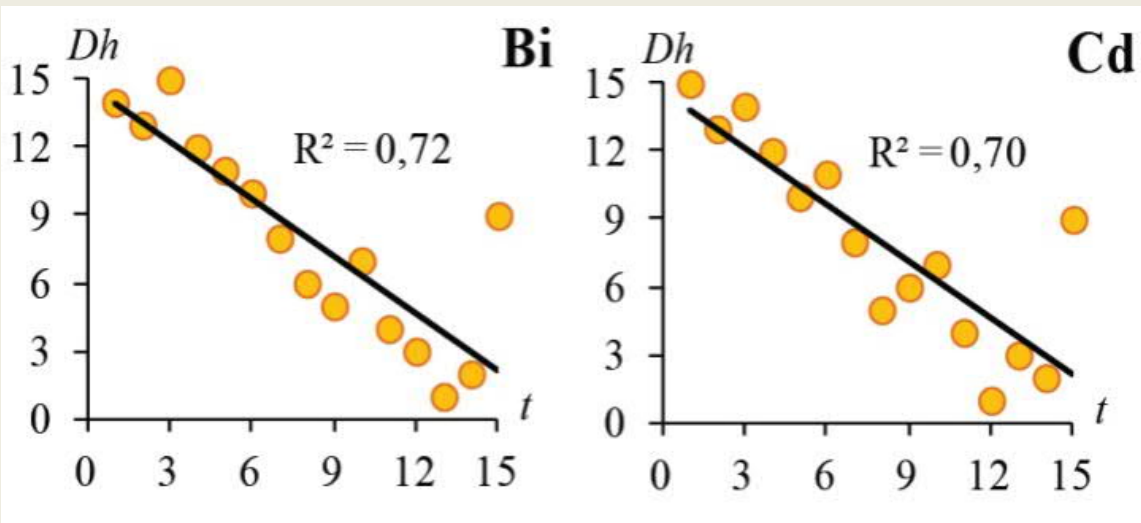


Количество осадков определяет интенсивность вымывания из атмосферы антропогенно-терригенных Na и P ( $r_s$   $-0,53$  для обоих ПТЭ), для остальных элементов кроме Se, Mo и Pb такие связи также отрицательны. Уменьшение интенсивности вымывания ПТЭ связано с эффектом разбавления, снижающим концентрации ПТЭ и, как следствие, массы вымываемых в единицу времени поллютантов (Park et al., 2015).

Интенсивность вымывания ПТЭ положительно зависит от интенсивности дождя, высокие значимые  $r_s$  установлены для большинства ПТЭ: Ca, Mn, Zn, Be, K, Cd, S, Sb и Rb (0,51–0,59), Cu (0,61), Ba, B, As (0,76–0,78), Se (0,90). Для остальных ПТЭ кроме Pb  $r_s$  тоже положительны и составляют более 0,37.

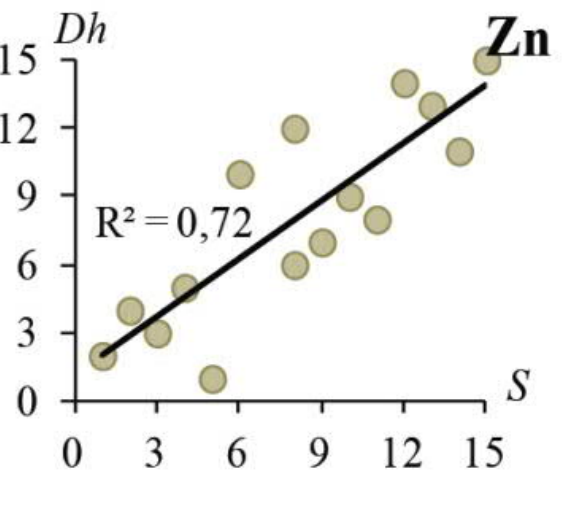
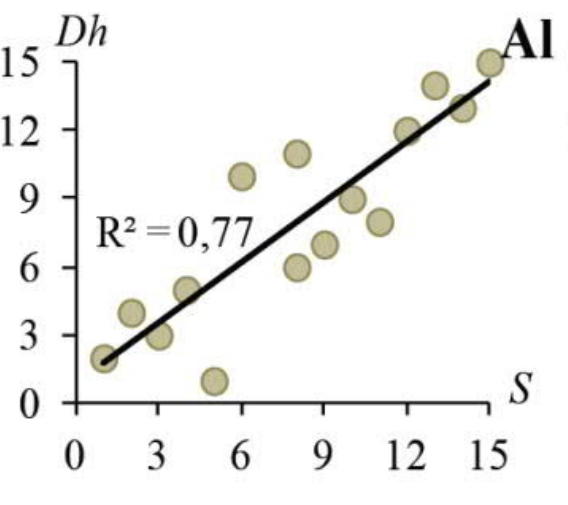
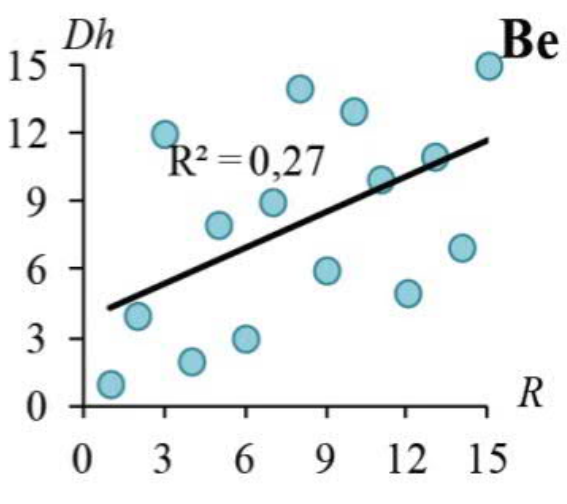
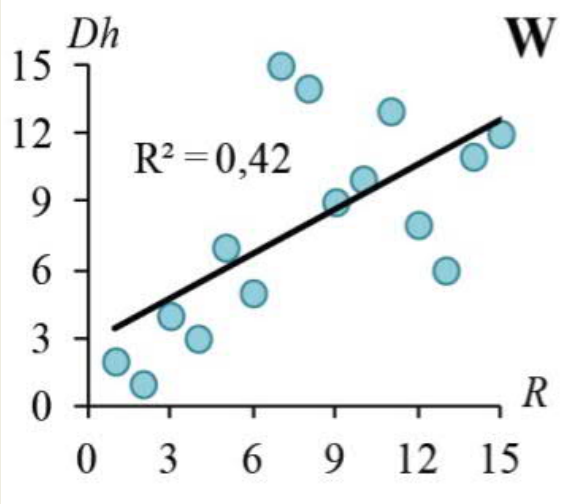


# Влияние продолжительности дождей ( $t$ ) на вымывание ПТЭ из атмосферы



*Продолжительность осадков отрицательно влияет на интенсивность вымывания из атмосферы всех ПТЭ, что значимо для всех ПТЭ, кроме **Be** и **Pb**, с  $r_s$  от  $-0,52$  для **Mo** и до  $-0,90$  для **Mn**, так как во время продолжительных дождей наибольшие уровни ПТЭ характерны для начала выпадения осадков, затем они резко снижаются к концу эпизода из-за удаления поллютантов из атмосферы (Ouyang et al., 2015).*

# Влияние длительности сухого периода до выпадения осадков ( $R$ ) и содержания твердых частиц в дожде ( $S$ ) на вымывание ПТЭ из атмосферы

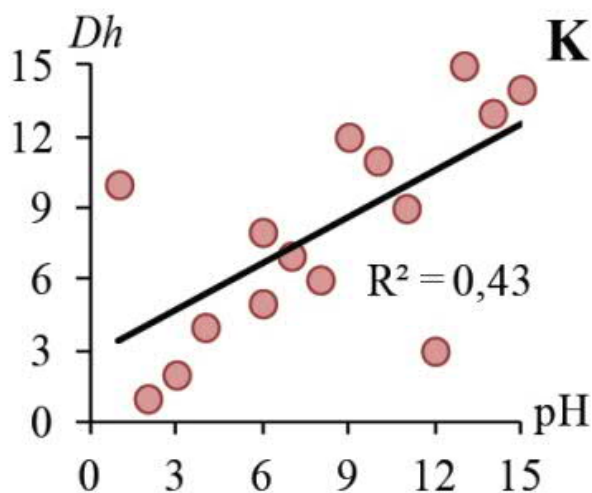
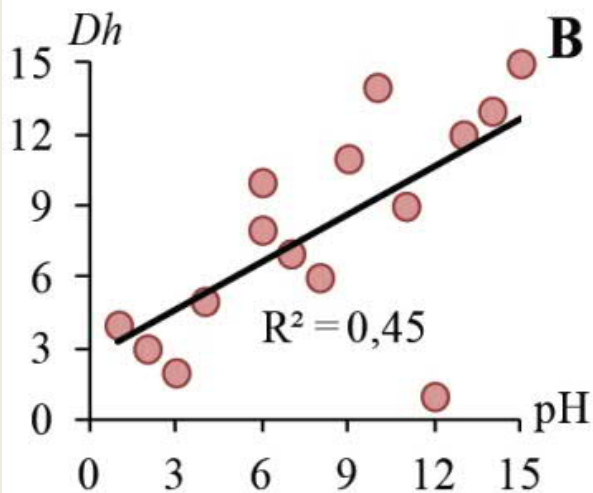


Длительность сухого периода способствует увеличению интенсивности вымывания ПТЭ из-за предшествующей аккумуляции аэрозоля в воздухе в условиях антициклональной погоды. Для  $NDh$  коэффициенты корреляции положительны для всех ПТЭ и значимы для W, Ni, B, Be, Rb и Cu (0,65–0,51). Первые после длительного сухого периода дожди обогащены ПТЭ за счет внутриоблачных процессов сорбции и подоблачного вымывания, а при коротком сухом периоде из-за частых осадках процессы подоблачного вымывания ослабевают при постепенном удалении частиц из атмосферы (Bayramoğlu Karşı et al., 2018). С увеличением содержания твердых частиц в осадках процесс их постепенного растворения усиливается, что способствует росту концентраций растворенных форм ПТЭ и увеличению интенсивности их вымывания



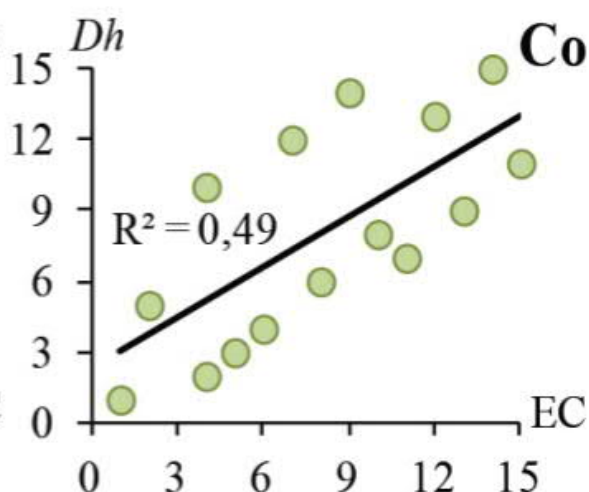
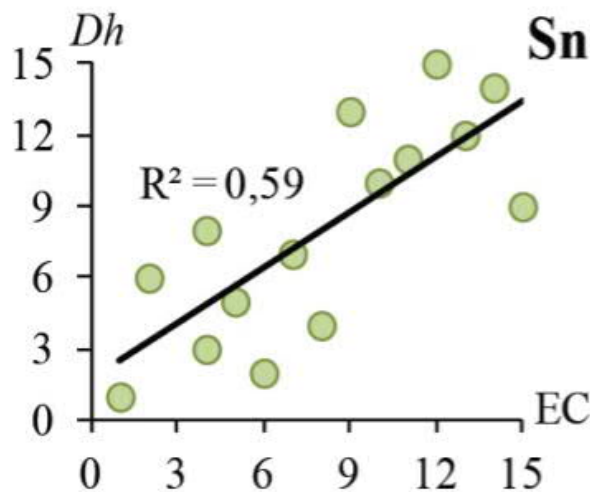
# Влияние рН и электропроводности дождевой воды на вымывание ПТЭ из атмосферы

Увеличение массы твердых частиц в дождях приводит к увеличению рН дождевой воды [15]. Поэтому с увеличением продолжительности сухого периода, количества твердых частиц в дождевой воде и величины рН интенсивность вымывания ПТЭ дождями также увеличивается. Наибольшие  $r_s$  при этом характерны для В, К, Мн и Rb ( $r_s$  0,66–0,63), Со, Ва, Вi, Сd, Sb, S, Zn (0,58–0,51).



## Удельная электропроводность

косвенно показывает сумму ионов в дождевой воде. Поэтому ЕС положительно связана с уровнем интенсивности вымывания многих ПТЭ и особенно – Na, Al, P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, W и Bi ( $r_s$  0,52–0,76), что является индикаторов ускоренного удаление ПТЭ из атмосферы, увеличения концентраций ПТЭ в дождевой воде и, как следствие, роста ЕС. Рост ЕС является не причиной увеличения интенсивности вымывания ПТЭ из атмосферы, а следствием этого процесса.



# Выводы

В городских условиях дожди являются важным фактором очищения атмосферы от ПТЭ. Высокие уровни интенсивности вымывания ПТЭ выявлены для майских праздников (1–6 мая), что обусловлено антропогенной поставкой ПТЭ в атмосферу при сжигании органических остатков и угля и интенсивным воздействием транспорта. Во время затяжных дождей вымывание ПТЭ снижается во вторые и последующие сутки из-за активного подоблачного удаления аэрозолей в начальные эпизоды выпадения осадков.

В Москве важнейшими параметрами дождей, определяющими интенсивность вымывания ПТЭ из атмосферы, являются не только количество влаги, но и продолжительность и интенсивность выпадения осадков, длительность засушливого периода, влияющие на величину рН, ЕС и содержание твердых частиц в дождевой воде. Одним из наиболее значимых параметров при этом является продолжительность сухого периода до начала осадков, когда происходит накопление аэрозольных частиц в облачных элементах, что приводит к росту рН дождевой воды. Особенно сильно это влияет на вымывание ПТЭ преимущественно антропогенного происхождения – Zn, Bi, Cd, Sb, B, S, Cu, а также антропогенно-терригенного – W, Ni, K и др. С ростом интенсивности дождя, зависящей от количества и продолжительности выпадения осадков, также происходит увеличение интенсивности вымывания большинства ПТЭ.

Полученные первые данные о факторах дождей, влияющих на интенсивность вымывания ПТЭ из атмосферы в апреле-мае, носят предварительный характер, но в методическом плане полезны при эколого-геохимическом мониторинге состояния окружающей среды Москвы.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18–17–00149). Авторы благодарны Е.В. Вольперт за подготовку данных о начале и конце периодов атмосферных осадков.

**Благодарим за внимание**