Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal https://esj.today

2024, Том 16, № 3 / 2024, Vol. 16, Iss. 3 https://esj.today/issue-3-2024.html

URL статьи: https://esj.today/PDF/94NZVN324.pdf

1.6.21. Геоэкология (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:
Гладун, И. В. Техногенное загрязнение снежного покрова на территории Хабаровского края в период с 2015 по 2022 г. / И. В. Гладун, А. А. Шелганова, Л. П. Майорова // Вестник евразийской науки. — 2024. — Т. 16. — № 3. — URL: https://esj.today/PDF/94NZVN324.pdf

For citation:
Gladun I.V., Shelganova A.A., Mayorova L.P. Technogenic pollution of snow cover in the Khabarovsk Territory in the period from 2015 to 2022. *The Eurasian Scientific Journal*. 2024;16(3): 94NZVN324. Available at: https://esj.today/PDF/94NZVN324.pdf. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 551.577.13

Гладун Игорь Владимирович
ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», Хабаровск, Россия
Доцент высшей школы «Управление природными ресурсами
Кандидат биологических наук
E-mail: 006209@pnu.edu.ru
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8667-3019

Шелганова Алина Андреевна
ФГБУ «Дальневосточное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», Хабаровск, Россия
Начальник отдела Центра мониторинга загрязнения окружающей среды
E-mail: 2013003202@pnu.edu.ru

Майорова Людмила Петровна
ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», Хабаровск, Россия
Профессор высшей школы «Управление природными ресурсами»
Доктор химических наук, доцент
E-mail: 000318@pnu.edu.ru
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6326-982X
РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=496438
SCOPUS: https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=56267059300

Техногенное загрязнение снежного покрова на территории Хабаровского края в период с 2015 по 2022 г.

Аннотация. В статье был проанализирован химический состав снежного покрова на трех метеостанциях Хабаровского края с 2015–2016 по 2021–2022 гг. для оценки антропогенной составляющей в формировании химического состава осадков. Показано, что средние значения кислотности проб снеговой воды изменялись незначительно — осадки были слабокислыми на всех метеостанциях. Кислотно-основные свойства снежного покрова на территории Хабаровского края в рассмотренный период определялись избытком в снеговой воде нейтрализующих катионов и дефицитом анионов. На метеостанциях «Хабаровск» и «Чегдомын» большое влияние на величину кислотности снежного покрова оказывали выпадения терригенного катиона Ca^{2+}. Анионы Cl^- на метеостанциях «Хабаровск» и «Чегдомын», вероятно, имели морское происхождение, а не были обусловлены эмиссиями от сжигания топлива на ТЭЦ в зимний период. Анализ отношения молярных концентраций SO_4^{2-} и NO_3^- в снеговой воде показал, что на метеостанциях «Хабаровск» и «Чегдомын» основной вклад в величину кислотности атмосферного воздуха вносят сульфаты, имеющие

антропогенное происхождение, а на «фоновой» ст. «Аян» — «морские» нитраты. По всем метеостанциям была отмечена большая межгодовая изменчивость содержания главных ионов в снеговой воде, что указывало на локальный характер техногенного загрязнения атмосферных осадков. Авторами с помощью корреляционного метода была показана связь между содержанием сульфатов в снежном покрове и показателем pH.

Ключевые слова: Хабаровский край; снежный покров; количественный химический анализ; выпадение веществ; техногенное загрязнение атмосферы

Введение

Развитие промышленности и транспортной инфраструктуры обусловливают рост загрязнения окружающей среды, в том числе увеличивается аэрогенный привнос загрязняющих веществ на депонирующие среды (почву и снежный покров). В КНР с увеличением потребления ископаемого топлива суммарные выбросы SO_2 достигли пика 25,89 млн т в 2006 г., а NO_x — 24,3 млн т в 2010 г., а затем проявили тенденцию к сокращению благодаря реализуемым национальным природоохранным мероприятиям [1]. Трансграничный перенос оксидов серы и азота юго-западными циклонами, формирующимися в загрязненной атмосфере восточного Китая, обусловливает рост кислотности осадков в Дальневосточном регионе РФ, особенно в его южной части [2]. Результаты математического моделирования показали возможность трансграничного переноса NO_x и взвешенных веществ (PM10) с территории Китая на значительную часть Хабаровского края, что вызывает растущую озабоченность в связи с возможными негативными последствиями для здоровья населения приграничных регионов. По мнению исследователей [3], адвекция NO_x из Китая в холодный период года становится важным фактором регионального загрязнения атмосферы. На всех станциях мониторинга юга Дальнего Востока РФ на протяжении периода наблюдений наблюдается повышение кислотности и минерализации осадков в зимний период [4; 5]. Исследования показали, что мелкодисперсные взвешенные вещества (PM10 и PM2.5) способны адсорбировать кислые ионы (SO_4^{2-} и NO_3^-) [6] и транспортировать их на значительное расстояние от источников выбросов [7]. Сухое и влажное поступление [S] и [N] в зимний период на снежный покров влияет на кислотно-щелочной баланс почв и поверхностных водных объектов, вызывая подкисление и эвтрофикацию. Подкисление почв крупных городских агломераций приводит к комплексным физическо-химическим изменениям городской среды, включая локальное и диффузное загрязнение природных объектов токсичными веществами, представляющими опасность для здоровья населения при ингаляционном, пероральном и накожном путях поступления в организм. Ряд исследований показали, что повышение кислотности почвы создает риск попадания тяжелых металлов (Cd, Ni, Cu, Pb) в грунтовые воды за счет их выщелачивания [8–10].

Стратегия социально-экономического развития регионов российского Дальнего Востока предполагает проведение «новой индустриализации» экономики, открытие новых предприятий с передовыми технологиями, развитие комфортных для жизни и безопасных городов. Для повышения качества городской среды и охраны здоровья населения в Стратегии экологической безопасности РФ к одной из основных задач относится уменьшение уровня загрязнения атмосферного воздуха в городах и иных населенных пунктах. Определение химического состава снежного покрова — обязательная часть государственной системы мониторинга загрязнения окружающей среды, позволяющее количественно оценить техногенное загрязнение, включая сухие и влажные выпадения загрязняющих веществ, а по соотношению отдельных макрокомпонентов в осадках возможно судить о вкладе природных и техногенных источников в их формирование [6; 11]. Целью настоящего исследования является анализ динамики концентраций загрязняющих веществ в снежном покрове на метеостанциях

Хабаровского края для оценки антропогенной составляющей в формировании химического состава осадков.

Методика исследования

В работе использованы результаты мониторинга ФГБУ «Дальневосточной УГМС» загрязнения снежного покрова на метеостанциях Хабаровского края за период с 2015 по 2022 гг. В зимний период в г. Хабаровск преобладают юго-западные, западные (66 %) и северо-восточные ветры (10 %) с наибольшей повторяемостью слабых ветров — 26 %, что создает неблагоприятные условия для рассеивания примесей в атмосфере. Для р.п. Чегдомын, в котором расположено АО «Ургалуголь» — крупнейшее угледобывающее предприятие на Дальнем Востоке, зимой также характерно преобладание юго-западных (24 %), западных (14 %) и северо-восточных ветров (19 %), ухудшающих рассеивание загрязняющих веществ. Станция «Аян», расположенная в 250 м от Охотского моря в окрестностях п. Аян — административного центра Аяно-Майского района, принята в качестве региональной фоновой по причине отсутствия в поселке промышленного производства и крупных автомагистралей.

Отбор проб, хранение образцов снежного покрова, их химический анализ были выполнены в соответствии с руководством по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89. Содержание исследуемых компонентов (водорастворимых ионов) в талой воде определяли в единицах массовых концентраций — мг/дм^3 и мг-экв/дм^3. Инструментальный анализ анализируемых загрязняющих веществ был выполнен в аккредитованной лаборатории ФГБУ «Дальневосточное УГМС» (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.511390). В собранных пробах снежного покрова определяли концентрации главных ионов: SO_4^{2-}, CL^-, NO_3^-, HCO_3^-, NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, а также показатели pH снеговой воды. При исследовании использовали следующие методы: величину pH определяли потенциометрическим методом; S_2O_4 — нефелометрическим; CL^- — меркуриметрическим; NO_3^- и NH_4^+ — спектрофотометрическим; HCO_3^- — методом обратного титрования. Измерения концентрации растворенных форм соединений металлов (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) осуществлялось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6200 («Thetmo Scintific», США). Поскольку pH незагрязненной природной воды, находящейся в равновесии с атмосферным CO_2, составляет 5,6, снеговая вода, в которой pH меньше 5,6, считалась закисленной.

При анализе годовых изменений загрязненности снежного покрова были использованы средние концентрации ионов в снеговой воде. Оценку плотности накопления химических компонентов в снежном покрове, характеризующую выпадение ионов, выполняли по формуле [12, с. 59]:

$$Q = 10^{-2} \times C_i \times Pi,$$

где Q — плотность накопления химических компонентов в снежном покрове, т/км^2; C_i — концентрация компонента, мг/л; P_i — влагозапас, мм.

Вклад морских аэрозолей в минерализацию осадков рассчитывали по отношению соответствующего элемента к Na^+ или Cl^- в морской воде, условно принимая, что в атмосферных осадках натрий и хлор имеют морское происхождение. Однако в холодный период дополнительным источником Na^+ или Cl^- могут являться также противогололедные реагенты, применяемые в г. Хабаровск. Поэтому в данной работе расчет морской доли элементов был сделан только для ст. «Аян»: вычисление концентраций сульфат-аниона и катиона кальция было скорректировано без вклада морской составляющей (non sea-salt) по следующим соотношениям [13]:

$$nss\text{-}SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - [SO_4^{2-}/Na^+]_{ss}\times[Na^+],$$

$$nss\text{-}Ca^{2+} = [Ca^{2+}] - [Ca^{2+}/Na^+]_{ss}\times[Na^+],$$

где $nss\text{-}SO_4^{2-}$ и $nss\text{-}Ca^{2+}$ — концентрация ионов без учёта морского состава; $[SO_4^{2-}]$ и $[Ca^{2+}]$ — суммарные измеренные концентрации ионов в снеговой воде; $[SO_4^{2-}/Na^+]_{ss}$ и $[Ca^{2+}/Na^+]_{ss}$ — отношения концентраций ионов в морской воде; $[Na^+]$ — концентрация ионов натрия в снеговой воде.

Интенсивность выпадений серы [S] и азота [N] с осадками в зимний период рассчитывали по формулам [14]:

$$[S] = 0{,}333\times[SO_4^{2-}],$$

$$[N] = 0{,}778\times[NH_4^+] + 0{,}226\times[NO_3^-],$$

где [S], $[SO_4^{2-}]$, [N], $[NH_4^+]$ и $[NO_3^-]$ — концентрация серы, сульфатов, азота, ионов аммония и нитратов в снеговой воде, мг/дм^3.

Эффективность нейтрализации кислотности снежного покрова оценивали через соотношение суммы концентраций анионов ($A = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]$) в снеговой воде к сумме концентраций катионов ($K = [NH_4^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$) [11]. Соотношение молярных концентраций эквивалента $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ использовали для выяснения происхождения состава атмосферных осадков, а также для оценки загрязненности атмосферы промышленными эмиссиями. Чтобы оценить вклад источников загрязнения атмосферы, рассчитывали отношения: $[SO_4^{2-}]/[NO_3^-]$, $[Mg^{2+} + Na^+]/[Ca^{2+} + K^+]$, $[Na^+]/[Cl^-]$. Массив данных, содержащий концентрации главных ионов, обрабатывался с помощью программного пакета Excel.

Результаты и обсуждение

Величина кислотно-щелочного показателя снеговой воды (pH) ст. «Хабаровск» в исследуемый период изменялась от 5,56 до 6,93, медианное значение — 6,39, что соответствовало слабокислым осадкам (рис. 1). На ст. «Чегдомын» величина кислотности снеговой воды за изученный период изменялась незначительно — от 5,48 до 6,24 (медиана — 5,78), осадки были слабокислыми. Сходные результаты наблюдали на ст. «Аян»: величина кислотности варьировала от 5,63 до 6,06 (медиана — 5,88). Исследование изменений годовой кислотности осадков на территории Китая показало, что величина pH изменялась от 5,45 до 5,94, с наименьшим значением в зимний период — 5,32 ед. [15]. На рисунке 1 показано пространственное распределение на территории Хабаровского края кислотности снежного покрова: в Хабаровской городской агломерации наблюдалась тенденция повышения показателя pH на фоне минимальной величины влагозапаса снежного покрова (ст. «Хабаровск» средневзвешенный влагозапас за период наблюдений составил 55,2 мм; ст. «Чегдомын» — 54,0 мм; ст. «Аян» — 218,3 мм).

Качественный анализ снеговой воды выявил тенденцию увеличения с зимы 2018–2019 гг. содержания гидрокарбонатов на ст. «Хабаровск», когда влагозапас снежного покрова был минимальным (9,6 мм). Максимальную величину концентрации аниона HCO_3^- наблюдали в сезон 2019–2020 гг. — 37,14 мг/дм^3. В эту зиму также были зафиксированы максимальные величины катионов металлов: Mg^{2+} — 2,29 мг/дм^3; Ca^{2+} — 9,16 мг/дм^3; K^+ — 3,23 мг/дм^3; Na^+ — 5,52 мг/дм^3. Наблюдения по ст. «Чегдомын» выявили тенденцию повышения концентрации карбонатов в снеговой воде в зимы 2020–2021 и 2021–2022 гг. (6,81 и 4,11 мг/дм^3).

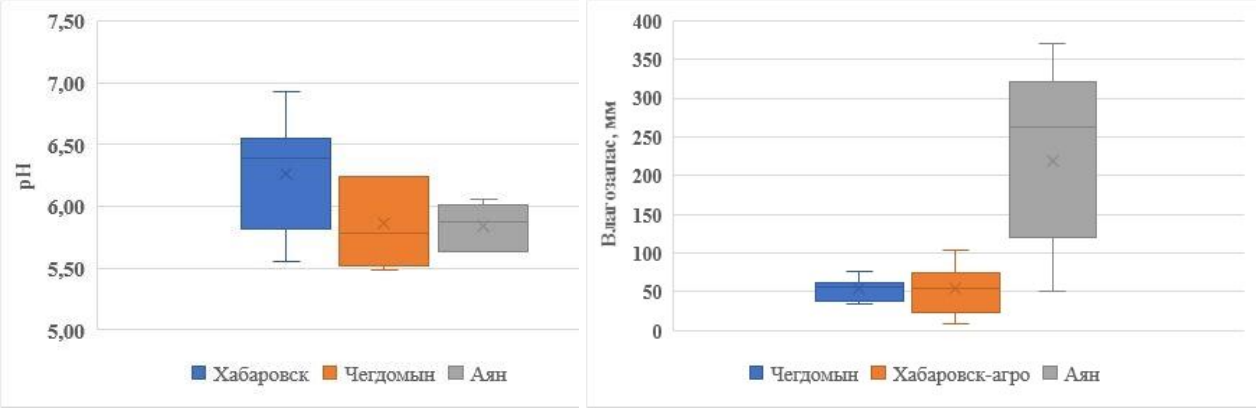


Рисунок 1. *Изменение кислотности (pH) снеговой воды и влагозапаса снежного покрова по станциям мониторинга Хабаровского края (с 2015–2016 гг. по 2021–2022 гг.) (составлено/разработано авторами)*

Максимальное содержание сульфатов и хлоридов на ст. «Хабаровск» было отмечено в зимы 2018–2019 и 2019–2020 гг. (соответственно по ионам — 13,49–15,9 мг/дм^3; 3,1 мг/дм^3), нитратов — в зиму 2018–2019 гг. (18,89 мг/дм^3). Отметим, что исследование снежного покрова в г. Благовещенск показало среднее содержание серы в пересчете на сульфаты 38,62 мг/дм^3 [16]. Средневзвешенное содержание сульфатов и карбонатов, а также ионов калия, кальция и магния в снеговой воде было больше по ст. «Хабаровск», а хлоридов и натрия — по ст. «Аян» (рис. 2, 3). Согласно данным Росгидромета [1], средние годовые величины концентраций компонентов атмосферных осадков за последнее пятилетие (2018–2022 гг.) по Дальневосточному федеральному округу составили: SO_4^{2-} — 3,3; Cl^- — 2,1; NO_3 — 1,4; NH_4^+ — 0,6; Na^+ — 1,3; K^+ — 0,7; Ca^{2+} — 1,3; Mg^{2+} — 0,8 мг/дм^3.

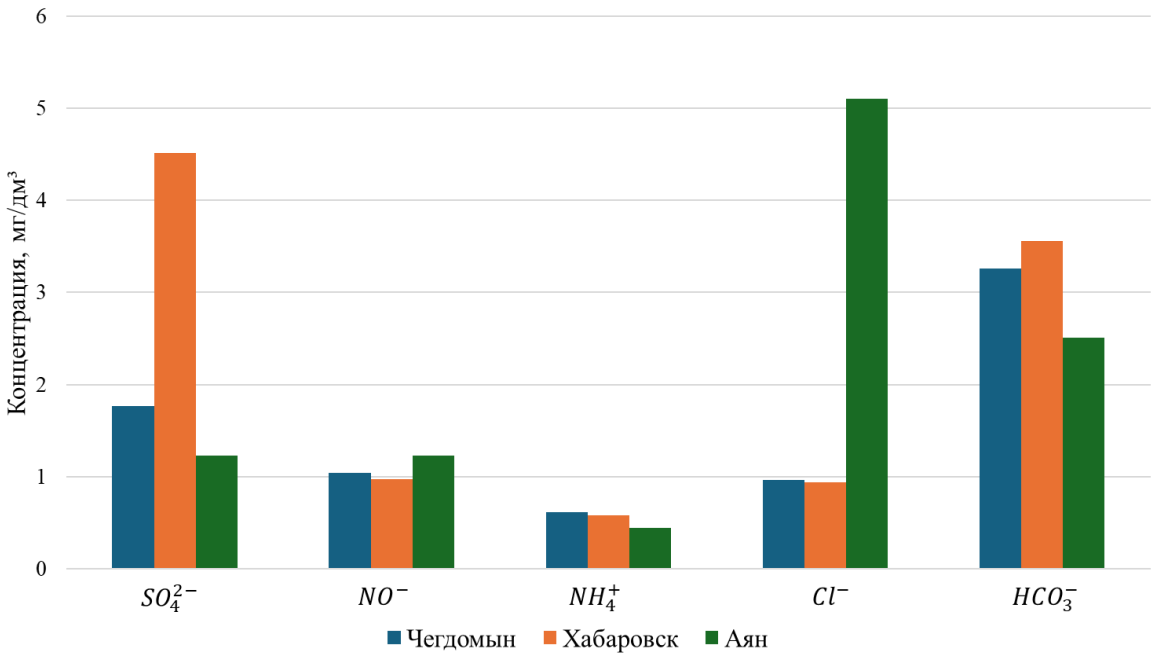


Рисунок 2. *Изменение средневзвешенной концентрации анионов в снежном покрове по станциям мониторинга Хабаровского края, мг/дм^3 (составлено/разработано авторами)*

[1] Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2022 год — URL: https://www.meteorf.gov.ru/upload/iblock/f54/Обзор%202022_на%20сайт%20Росгидромета_180823.pdf.

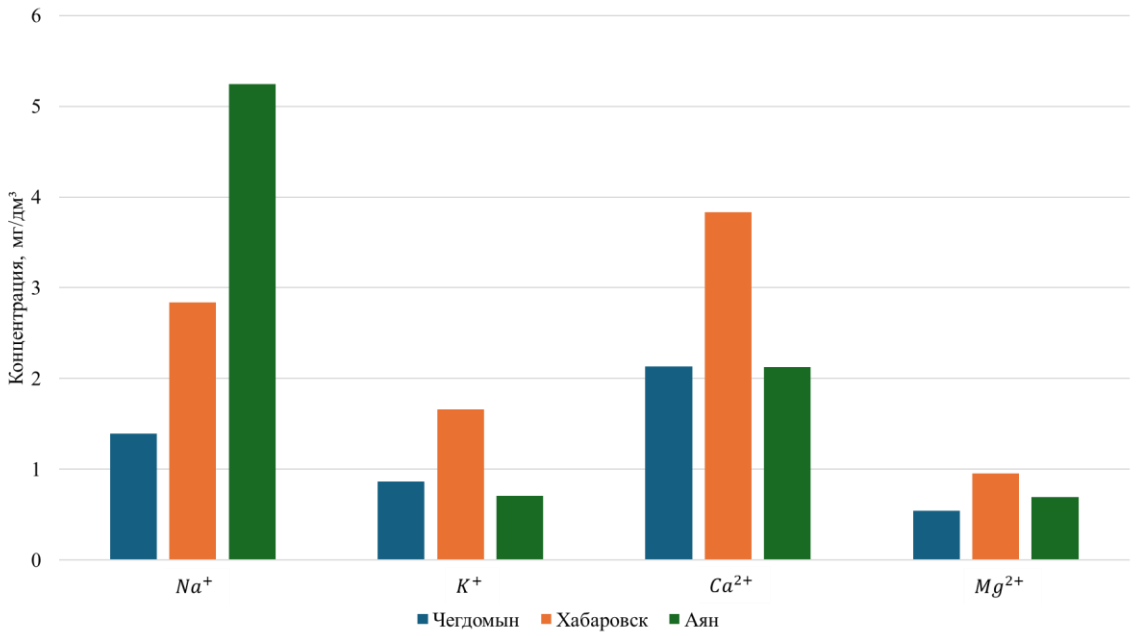
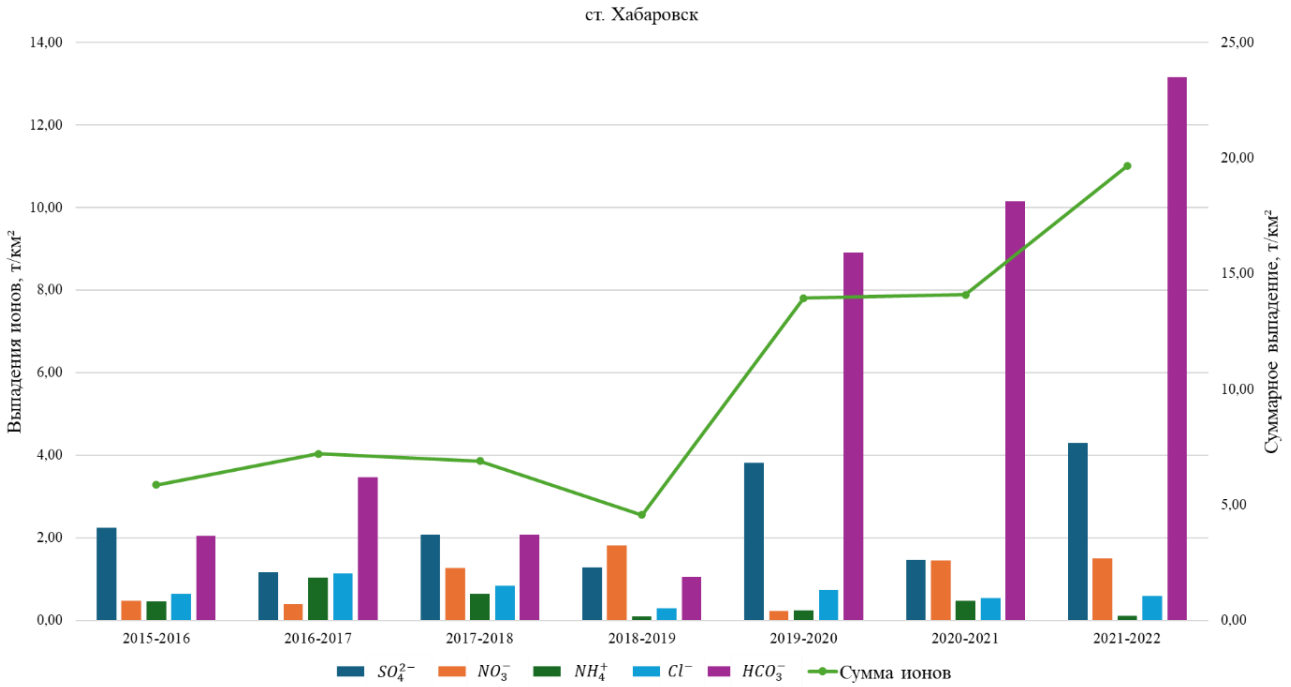
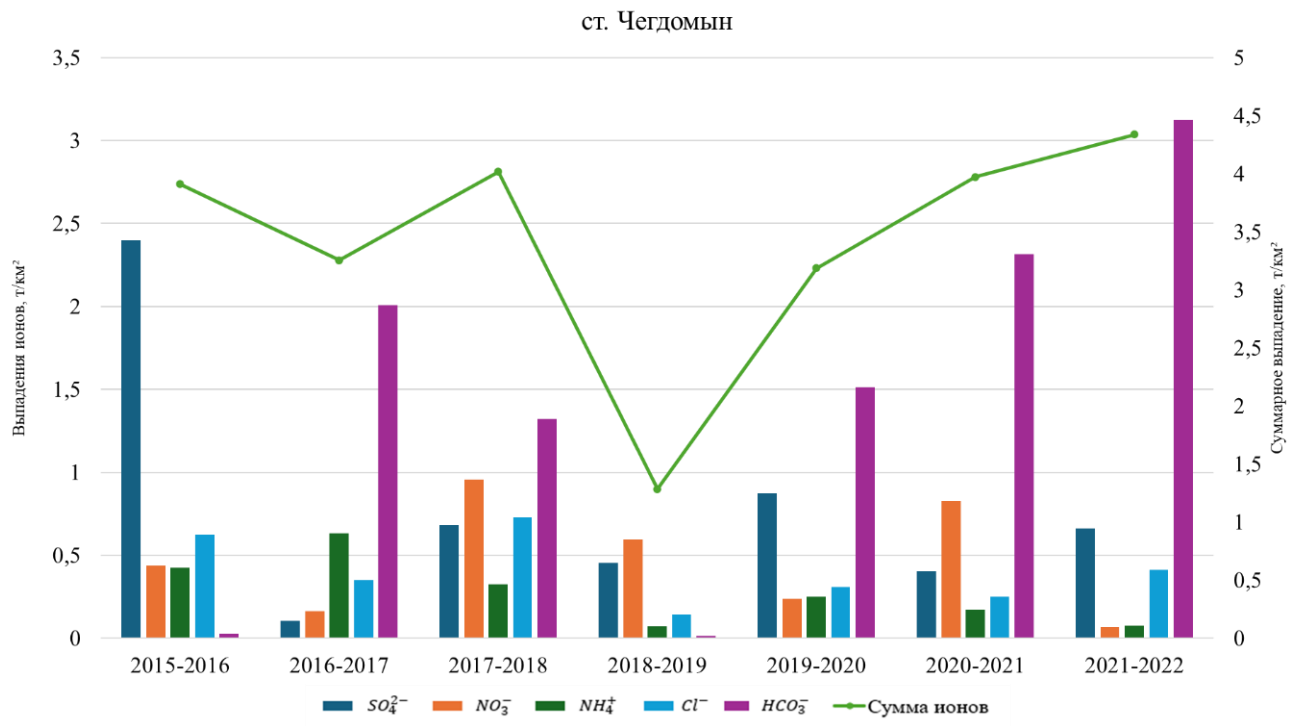


Рисунок 3. *Изменение средневзвешенной концентрации катионов в снежном покрове по станциям мониторинга Хабаровского края, мг/дм³ (составлено/разработано авторами)*

Расчет потоков загрязняющих веществ (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, Cl^-, HCO_3^-) в зимний период показал, что начиная с зимы 2018–2019 гг. на ст. «Хабаровск» наблюдался рост суммарных выпадений перечисленных ионов (рис. 4): в конце периода наблюдений величина выпадений достигла значения 19,68 т/км². Максимальную величину выпадений на ст. «Аян» отмечали зимой 2016–2017 гг. — 41,76 т/км². Для этой станции было характерно большее количество осадков в зимний период (рис. 1). На ст. «Чегдомын» минимальную величину выпадений наблюдали в 2018–2019 гг. — 1,28 т/км², максимальную — в 2021–2022 гг. (4,34 т/км²).



94NZVN324
Издательство «Мир науки» \ Publishing company «World of science» http://izd-mn.com



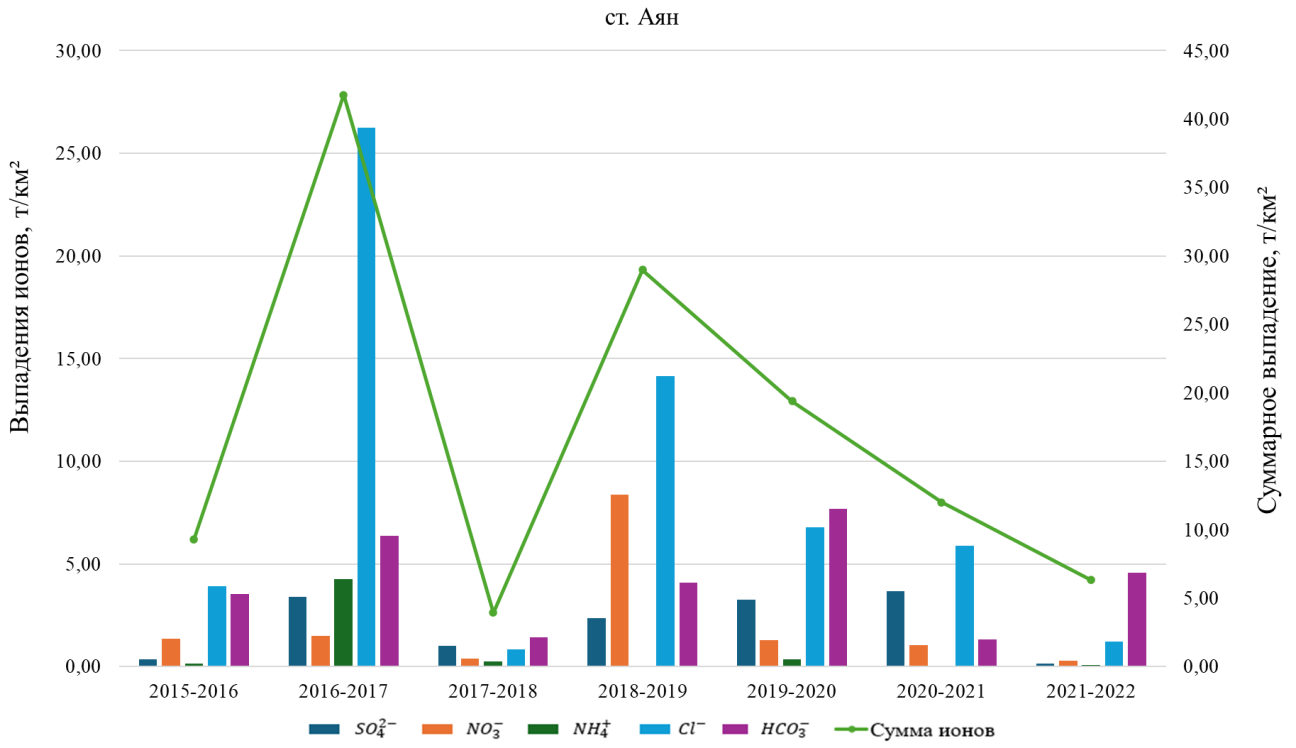


Рисунок 4. *Изменение выпадений загрязняющих веществ (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, Cl^-, HCO_3^-) в зимний период по станциям мониторинга Хабаровского края (составлено/разработано авторами)*

В исследованиях, выполненных на северо-востоке Китая, было показано [6], что расчетный потенциал подкисления атмосферных осадков не соответствовал значениям, полученным в ходе наблюдений из-за значительного выпадения с осадками основных катионов (особенно Ca^{2+}), содержащегося в почвенной пыли и взвешенных веществах антропогенного и природного происхождения. Еремина И.Д. с соавт. объяснили подщелачивание снежного

покрова г. Москва присутствием в атмосферном воздухе городской агломерации аэрозолей и взвешенных частиц от многочисленных строительных объектов, имеющих щелочную реакцию (соли кальция и магния, гидрокарбонаты), обуславливающих нейтрализацию кислотных компонентов снега [17]. Увеличение pH снеговой воды ст. «Хабаровск» в зимы 2018–2019 и 2019–2020 гг., вероятно, было обусловлено буферизацией кислотности снежного покрова благодаря росту концентрации в атмосферном воздухе взвешенных веществ, имеющих как природное, так и техногенное происхождение. В работе [18] отмечалось, что превалирующее воздействие глобальных и/или региональных антропогенных источников (в основном пыли) зимой на юге Дальнего Востока нивелирует сернокислотное техногенное влияние. Анионы сульфатов и нитратов образуются в атмосферном воздухе в результате окисления SO_2 и NO_2 [29], а застойные метеорологические условия зимой, включая малое количество осадков и низкую скорость ветра, которые характерны для ст. «Хабаровск» и «Чегдомын», приводят к повышению концентрации SO_2 и NO_2 в атмосфере, и, как следствие, к большему выпадению загрязняющих веществ на снежный покров.

Анализ изменений интенсивности выпадений серы [S] и азота [N] с осадками показал, что в начале периода наблюдений (2015–2016 гг.) значения составили: ст. «Хабаровск» — 0,75 и 0,46; ст. «Чегдомын» — 0,8 и 0,43; ст. «Аян» — 0,11 и 0,43 т/км^2 (рис. 5). Оценка выпадений серы [S] и азота [N] осуществлялась на основе концентраций SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^- и количества выпавших осадков. В конце периода наблюдений (2021–2022 гг.) выпадения [S] и [N] составили: ст. «Хабаровск» — 1,43 и 0,43; ст. «Чегдомын» — 0,22 и 0,08; ст. «Аян» — 0,06 и 0,12 т/км^2. Максимум выпадений [S] на ст. «Хабаровск» был отмечен в зиму 2021–2022 гг. (1,43 т/км^2), [N] — в зиму 2016–2017 г. (0,9 т/км^2). На ст. «Аян» наблюдали максимальную величину выпадения [N] на территории края — 3,64 т/км^2 (рис. 5).

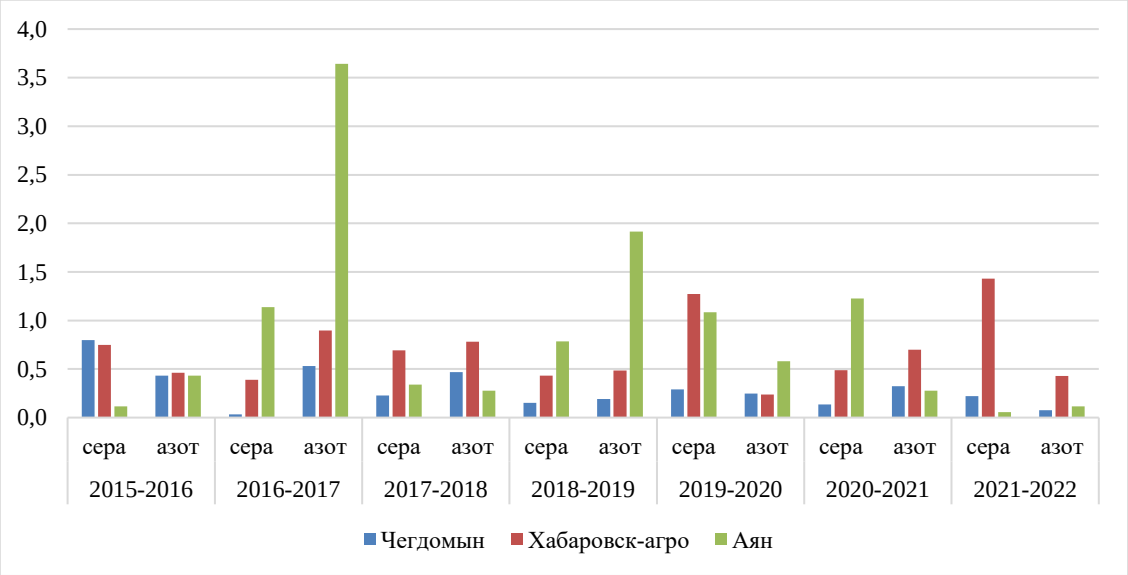


Рисунок 5. *Изменение выпадений [S] и [N] в зимний период по станциям мониторинга Хабаровского края, т/км^2 (составлено/разработано авторами)*

На территории таежной зоны Республики Коми выпадения [S] варьировало в диапазоне от 0,007 до 0,37 т/км^2 год, а [N] — от 0,02 до 0,52 т/км^2 год [11]. Согласно исследованиям [20], на территории КНР среднегодовое выпадение [N] увеличилось с 0,444 т/км^2 в 1990-х годах до 0,773 т/км^2 в 2010-х годах, а выпадение [S] сократилось с 4,054 т/км^2 до 3,487 т/км^2. В большинстве регионов мира сульфаты вносили основной вклад в кислотные выпадения, причем измеренные и оцененные сухие осаждения [S] для северо-восточных районов КНР, приграничных с РФ, находились в диапазоне от 50 до 70 % [6]. Эти районы характеризуются относительно высокими техногенными выбросами в атмосферу и небольшим количеством

осадков. По оценке [21], сухое осаждение соединений серы в зимний период 2019 г. на станции, расположенной в границах Байкальской природной территории, составляло до 0,13 т/км^2 в виде SO_2 в составе аэрозолей, при этом на долю сульфатов приходилось около 3 % выпадений.

Парный корреляционный анализ показал наличие тесной связи между концентрациями в снеговой воде ст. «Аян» ионов Cl^- с одной стороны и Na^+ (r = 0,97), Mg^{2+} (r = 0,76) с другой, что, по-видимому, указывало на общее морское происхождение ионов. На ст. «Аян» наблюдали преобладание ионов Na^+ над Cl^-: отношение $[Na^+]/[Cl^-]$ изменялось от 1,9 (2019–2020 гг.) до 40,0 (2015–2016 гг.) (табл. 1). Величина отношения $[Mg^{2+}+Na^+]/[Ca^{2+}+K^+]$ отражает преобладание морской (> 1) или терригенной (< 1) составляющих в происхождении ионов. На ст. «Аян» это отношение всегда было больше 1, что свидетельствовало о морском происхождении катионов. Согласно обзору [19], на прибрежных участках по всей Восточной Азии из-за влияния морской соли преобладающими ионами были Ca^{2+}, Cl^- и Na^+, а результаты моделирования показали способность переноса этих ионов на 500 км вглубь суши от береговой линии.

По ст. «Хабаровск» высокий коэффициент корреляции был определен для ионов SO_4^{2-} и Cl^- (r = 0,89), также SO_4^{2-} и Ca^{2+} (0,91), Cl^- и Ca^{2+} (0,90), HCO_3^- и Ca^{2+} (0,83), что свидетельствовало об общих техногенных источниках поступления этих ионов в атмосферу. Исследование снежного покрова г. Благовещенск также выявило тесную корреляционную связь между SO_4^{2-} и Ca^{2+} (r = 0,9) [16].

Кислотность снеговых вод ст. «Хабаровск» была обусловлена сульфатами, о чем свидетельствовала величина отношения концентраций эквивалента анионов $[SO_4^{2-}]/[NO_3^-]$, достигавшая значения 22,1 в зиму 2019–2020 гг. Эффективность нейтрализации кислотности снеговой воды ст. «Хабаровск», оцененная через отношение сумм концентраций ионов $[NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+]/[SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-]$, показала избыток нейтрализующих соединений — изменение величины К/А наблюдали от 2 до 5 раз (табл. 1). Основными компонентами, нейтрализующими кислотность снеговой воды ст. «Хабаровск», являлись катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, на что указывало близость величин отношений К/А и $[Ca^{2+} + Mg^2]/[SO_4^{2-}]$. Изменение значения отношения $[Mg^{2+} + Na^+]/[Ca^{2+} + K^+]$ от 1,8 (2015–2016 гг.) до 0,8 (2019–2022 гг.) показало, что на ст. «Хабаровск» увеличивалась эмиссия в атмосферный воздух катионов Ca^{2+} и K^+. Низкое значение отношения $[Cl^-]/[Na^+]$ (изменение от 0,1 до 0,4) указывало, что ионы Cl^-, вероятно, имели морское происхождение, а не были обусловлены эмиссиями от сжигания топлива на ТЭЦ в зимний период. Этот вывод также подтверждало изменение по ст. «Хабаровск» величины отношения $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ — от 4 до 6 (табл. 1). Отметим, что для г. Благовещенск значение отношения $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ в среднем составляло 10,64 [16]. Согласно мнению [15], величина отношения $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ позволяет оценивать вклад воздействия передвижных источников в загрязнение атмосферы (нитраты) к стационарным (сульфаты). В КНР в национальном масштабе величина этого отношения меньше 1 (диапазон 0,33–0,4), что указывает на больший вклад сульфатов в кислотность осадков. По ст. «Хабаровск» за период наблюдений основной вклад в кислотное загрязнение атмосферного воздуха вносили сульфаты (табл. 1).

По ст. «Чегдомын» можно отметить наличие тесной связи между ионами щелочных и щелочноземельных металлов: K^+ и Na^+ (r = 0,78), K^+ и Mg^{2+} (r = 0,85), Ca^{2+} и Mg^{2+} (r = 0,88). Кислотность снеговых вод ст. «Чегдомын» в конце периода наблюдений также, как на ст. «Хабаровск», была обусловлена сульфатами (табл. 1), но в начале отмечали значительный вклад нитратов в кислотность атмосферы. В исследованиях на территории КНР было показано, что в национальном масштабе вклад SO_4^{2-} в кислотность осадков выше, чем вклад NO_3^- [15].

Таблица 1

Соотношения молярных концентраций эквивалента главных ионов в снеговой воде на территории Хабаровского края

Показатель	ст. «Хабаровск»			ст. «Чегдомын»			ст. «Аян»		
	2015–2016	2019–2020	2021–2022	2015–2016	2019–2020	2021–2022	2015–2016	2019–2020	2021–2022
$[SO_4^{2-}]/[NO_3^-]$	1,9	22,1	3,7	0,2	3,8	9,0	0,8	2,6	0,6
$[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$	0,5	0,04	0,3	6,2	0,3	0,1	1,2	0,4	1,7
$[NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+]/[SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-]$	4,8	2,4	2,7	10,5	56,1	4,8	13,6	2,1	4,9
$[Ca^{2+}+Mg^2]/[SO_4^{2-}]$	2,9	2,0	2,6	52,0	8,0	6,1	15,5	2,8	16,7
$[Mg^{2+}+Na^+]/[Ca^{2+}+K^+]$	1,8	0,8	0,8	0,8	3,6	2,5	2,1	3,0	2,4
$[Na^+]/[Cl^-]$	21,4	2,8	5,0	9,8	0,7	3,3	40,0	1,9	3,7
$[Cl^-]/[Na^+]$	0,1	0,4	0,2	0,1	1,4	0,3	0,02	0,5	0,3
$[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$	6,2	3,8	5,4	0,7	2,1	0,8	2,2	0,3	0,1

Составлено/разработано авторами

Антропогенные SO_2 и NO_x в шлейфах выбросов региональных угольных электростанций вызывали избыточное нитратно-сульфатное осаждение на расстоянии 100–150 км от источника, при этом сульфаты выпадали с осадками зимой ближе к источникам, а нитраты дальше от источника [7], поскольку нитрат-ионы распространяются исключительно в составе аэрозолей [22]. Оценка эффективности нейтрализации кислотности снеговой воды ст. «Чегдомын», показала значительное содержание нейтрализующих соединений (величина К/А достигала значения 56,1 в 2019–2020 гг.). Изменение значения отношения $[Mg^{2+} + Na^+]/[Ca^{2+} + K^+]$ от 0,8 (2015–2016 гг.) до 3,6 (2019–2020 гг.) отражало рост влияния на кислотность снеговой воды ст. «Чегдомын» катионов Mg^{2+} и Na^+. Исследования в г. Благовещенск также позволили сделать вывод о преобладании в снеговой воде нейтрализующих соединений Mg^{2+} [16].

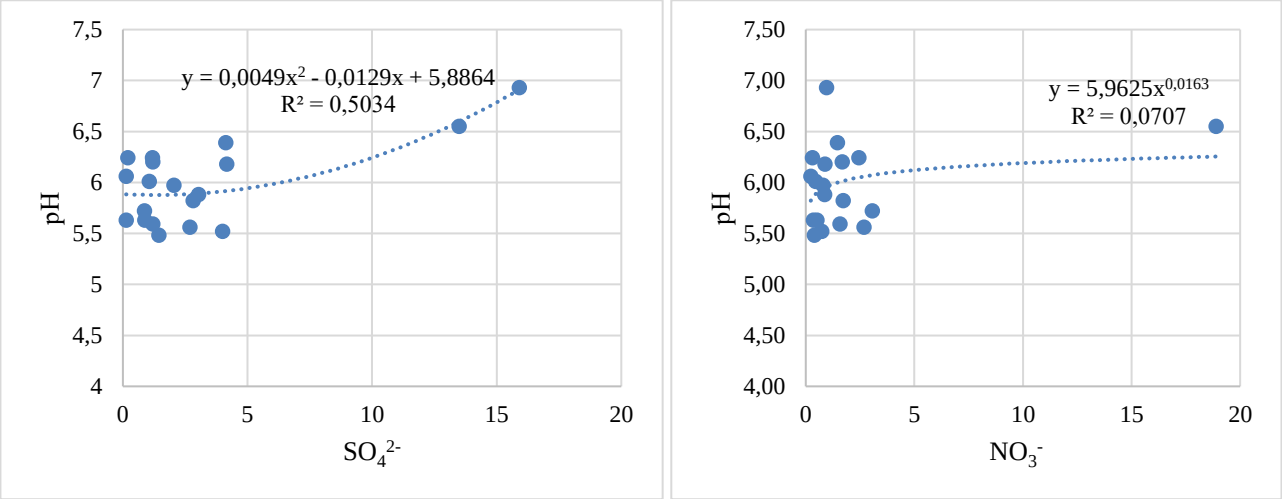


Рисунок 7. *Зависимости SO_4^{2-} — pH и NO_3^- — pH в снежном покрове на территории Хабаровского края (составлено/разработано авторами)*

Оценка корреляционной зависимости SO_4^{2-} — pH и NO_3^- — pH в снежном покрове показала, что корреляции SO_4^{2-} — pH имела довольно высокое значение величины достоверности аппроксимации (R^2), что подтверждало вывод о регулировании величины кислотно-щелочного показателя снеговой воды по станциям наблюдений Хабаровского края сульфатами (рис. 7). В противоположность этом, нитраты не оказывали существенного влияния на величину кислотности снежного покрова.

Заключение

Таким образом, кислотно-основные свойства снежного покрова за период мониторинга на территории Хабаровского края определялись избытком в снеговой воде нейтрализующих катионов и дефицитом анионов, что не соответствует общей ситуации на территории России, где доля катионов в атмосферных осадках, как правило, близка к 30 % суммарного содержания ионов, исключая гидроксид-ионы и ионы водорода. Превалирующее воздействие на ст. «Хабаровск» зимой глобальных и/или региональных антропогенных источников выбросов основных катионов нивелирует сернокислотное техногенное влияние. На ст. «Хабаровск» и «Чегдомын» большое влияние на величину кислотности снежного покрова оказывали выпадения терригенного катиона Ca^{2+}. Анионы Cl^- на ст. «Хабаровск» и «Чегдомын», вероятно, имели морское происхождение, а не были обусловлены эмиссиями от сжигания топлива на ТЭЦ в зимний период. Анализ отношения молярных концентраций эквивалента SO_4^{2-} и NO_3^- в снеговой воде показал, что на ст. «Хабаровск» и «Чегдомын» основной вклад в величину кислотности атмосферного воздуха вносят сульфаты, имеющие антропогенное происхождение, а на «фоновой» ст. «Аян» — «морские» нитраты. По всем станциям наблюдений загрязненности снежного покрова Хабаровского края была отмечена большая межгодовая изменчивость содержания главных ионов в снеговой воде, что указывало на локальный характер техногенного загрязнения атмосферных осадков. Принимая во внимание эффект нейтрализации кислотных компонентов в снеговой воде осаждением основных катионов, и возможных смещением потенциала подкисления осадков, можно предположить рост загрязненности атмосферного воздуха над Хабаровской городской агломерацией в зимний период. С помощью корреляционного метода была показана связь между содержанием сульфатов в снежном покрове и показателем pH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zeng Y. Air pollution reduction in China: Recent success but great challenge for the future / Y. Zeng, Y. Cao, X. Qiao, B.C. Seyler, Y. Tang. — DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.01.262 // Sci. Total Environ. — 2019. — T. 1. — C. 329–337. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719302724 (дата обращения: 15.05.2024).
2. Кондратьев И.И. Межгодовая и сезонная изменчивость трансграничного потока техногенных загрязняющих веществ в Дальневосточном регионе // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. — 2018. — № 2(198). — С. 110–118. — URL: https://cyberleninka.ru/article/n/mezhgodovaya-i-sezonnaya-izmenchivost-transgranichnogo-potoka-tehnogennyh-zagryaznyayuschih-veschestv-v-dalnevostochnom-regione (дата обращения: 15.05.2024).
3. Кузнецова И.Н. Оценка вклада трансграничного переноса в загрязнение атмосферы в Дальневосточном регионе на основе применения химическо-транспортной модели / И.Н. Кузнецова, И.Б. Коновалов, А.А. Глазкова, Е.В. Березин, М. Бикманн, Е.Д. Шульце // Метеорология и гидрология. — 2013. — Т. 3. — С. 17–29. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=18855834 (дата обращения: 15.05.2024).
4. Кондратьев И.И. О химическом составе атмосферных осадков и снежного покрова в Приморском крае / И.И. Кондратьев, Д.Э. Муха, А.Г. Болдескул, С.Г. Юрченко, Т.Н. Луценко // Метеорология и гидрология. — 2017. — № 1. — С. 91–100. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=28099316 (дата обращения: 15.05.2024).

5. Галушин Д.А. Межгодовая динамика химического состава и кислотности атмосферных осадков на территории Приморского края за период с 2011 по 2020 г. / Д.А. Галушин, С.А. Громов, С.М. Авдеев // Успехи современного естествознания. — 2022. — № 3. — С. 42–48. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=48202246 (дата обращения: 15.05.2024).
6. Cao J. On the potential high acid deposition in northeastern China / J. Cao, X. Tie, W.F. Dabberdt, T. Jie, Z. Zhao, Z. An, Y. Feng. — DOI 10.1002/jgrd.50381 // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. — 2013. — Т. 118 — № 10 — С. 4834–4846. — URL: https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jgrd.50381 (дата обращения: 15.05.2024).
7. Obolkin V. Effect of long-range transport of sulphur and nitrogen oxides from large coal power plants on acidification of river waters in the Baikal region, East Siberia / V. Obolkin, T. Khodzher, L. Sorokovikova, I. Tomberg, O. Netsvetaeva, L. Golobokova. — DOI 10.1080/00207233.2016.1165481 // International Journal of Environmental Studies. — 2016. — Т. 73 — № 3. — С. 452–461. — URL: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00207233.2016.1165481 (дата обращения: 15.05.2024).
8. Grobelak A. Chapter 16 — Heavy metal mobility in soil under futuristic climatic conditions / A. Grobelak, A. Kowalska. — DOI 10.1016/b978-0-12-818032-7.00016-3 // Climate Change and Soil Interactions. — 2020. — С. 437–451. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128180327000163 (дата обращения: 15.05.2024).
9. Pikuła D. Effect of the degree of soil contamination with heavy metals on their mobility in the soil profile in a microplot experiment / D. Pikuła, W. Stępień. — DOI 10.3390/agronomy11050878 // Agronomy. — 2021. — V. 11(5). — P. 2–11. — URL: https://www.mdpi.com/2073-4395/11/5/878 (дата обращения: 15.05.2024).
10. Kicińska A. Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils / A. Kicińska, R. Pomykała, M. Izquierdo-Diaz. — DOI 10.1111/ejss.13203 // European Journal of Soil Science. — 2022. — Т. 73 — № 1 — С. 1–14. — URL: https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/ejss.13203 (дата обращения: 15.05.2024).
11. Василевич М.И. Химический состав снежного покрова на территории таежной зоны Республики Коми / М.И. Василевич, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенок // Водные ресурсы. — 2011. — Т. 38. — № 4. — С. 494–506. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=16525833 (дата обращения: 15.05.2024).
12. Василенко В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова. / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман // Л.: Гидрометеоиздат, 1985. — 182 с.Кондратьев И.И. Трансграничный фактор в изменчивости химического состава осадков на юге Дальнего Востока // География и природные ресурсы. — 2009. — № 3. — С. 31–36. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=12927224 (дата обращения: 15.05.2024).
14. Першина Н.А. Анализ химического состава атмосферных осадков и снежного покрова на территории о. Большевик (архипелаг Северная Земля) / Н.А. Першина, А.И. Полищук, М.Т. Павлова, Е.С. Семенец. — DOI 10.21513/2410-8758-2021-3-4-71-85 // Экологический мониторинг и моделирование экосистем. — 2021. — Т. 32(3-4). — С. 71–85. — URL: http://downloads.igce.ru/journals/PEMME/EMEM_2021/EMEM_2021_3_4/Pershina_N_A_et_al_EMEM_2021_3_4.pdf (дата обращения: 15.05.2024).

15. Li R. Wet deposition of inorganic ions in 320 cities across China: spatio-temporal variation, source apportionment, and dominant factors / R. Li, L. Cui, Y. Zhao, Z. Zhang, T. Sun, J. Li, H. Fu. — DOI 10.5194/acp-19-11043-2019 // Atmospheric Chemistry and Physics. — 2019. — Т. 19 — № 17. — С. 11043–11070. — URL: https://acp.copernicus.org/articles/19/11043/2019 (дата обращения: 15.05.2024).

16. Радомская В.И. Макрокомпонентный состав снежного покрова г. Благовещенска / В.И. Радомская, Д.В. Юсупов, Л.М. Павлова // Вода: химия и экология. — 2014. — № 8. — С. 95–103. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=22294534 (дата обращения: 15.05.2024).

17. Еремина И.Д. Кислотность и химический состав снежного покрова в Москве и Подмосковье за период 1999–2006 гг. / И.Д. Еремина, А.В. Григорьев // Вестник Московского университета. — Сер. 5. География. — 2010. — № 3. — С. 55–60. — URL: https://cyberleninka.ru/article/n/kislotnost-i-himicheskiy-sostav-snezhnogo-pokrova-v-moskve-i-podmoskovie-za-period-1999-2006-gg (дата обращения: 15.05.2024).

18. Чудаева В.А. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока / В.А. Чудаева, О.В. Чудаев, С.Г. Юрченко // Водные ресурсы. — 2008. — Т. 35. — № 1. — С. 60–71. — URL: https://repository.geologyscience.ru/bitstream/handle/123456789/1249/89289376.pdf?sequence=2 (дата обращения: 15.05.2024).

19. Vet R. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus / R. Vet, R.S. Artz, S. Carou, M. Shaw, C.U. Ro, W. Aas, N.W. Reid. — 10.1016/j.atmosenv.2013.10.060 // Atmospheric Environment. — 2014. — Т. 93. — С. 3–100. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013008133 (дата обращения: 15.05.2024).

20. Yu H. Development of atmospheric acid deposition in China from the 1990s to the 2010s / H. Yu, N. He, Q. Wang, J. Zhu, Y. Gao, Y. Zhang, G. Yu. — DOI 10.1016/j.envpol.2017.08.014 // Environmental Pollution. — 2017. — Т. 231. — С. 182–190. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117301112 (дата обращения: 15.05.2024).

21. Трифонова-Яковлева А.М. Оценка сухого осаждения атмосферных соединений серы на побережье озера Байкал / Трифонова-Яковлева А.М., Мищенко К.И., Громов С.А. // Актуальные проблемы контроля окружающей среды / Севастополь: Изд-во ИП Куликов А.С., 2020. — С. 19. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=44559836 (дата обращения: 15.05.2024).

22. Василевич М.И. Мониторинг аэротехногенного воздействия Сыктывкарского лесопромышленного комплекса / М.И. Василевич, Б.М. Кондратёнок, Д.П. Очеретенко, Р.С. Василевич, Д.Н. Габов, Е.Д. Лодыгин. — DOI 10.18799/24131830/2021/10/3395 // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2021. — Т. 332. — № 10. — С. 33–44. — URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=47263054 (дата обращения: 15.05.2024).

Gladun Igor Vladimirovich
Pacific State University, Khabarovsk, Russia
E-mail: 006209@pnu.edu.ru
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8667-3019

Shelganova Alina Andreevna
Far East Management on Hydrometeorology and Environment Monitoring, Khabarovsk, Russia
E-mail: 2013003202@pnu.edu.ru

Mayorova Lyudmila Petrovna
Pacific State University, Khabarovsk, Russia
E-mail: 000318@pnu.edu.ru
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6326-982X
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=496438
SCOPUS: https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=56267059300

Technogenic pollution of snow cover in the Khabarovsk Territory in the period from 2015 to 2022

Abstract. The article analyzed the chemical composition of snow cover at three weather stations in the Khabarovsk Territory from 2015–2016 to 2021–2022 to assess the anthropogenic component in the formation of the chemical composition of precipitation. It was shown, that the average acidity values of snow water samples changed slightly — precipitation was slightly acidic at all weather stations. The acid-base properties of the snow cover in the Khabarovsk Territory during the period under review were determined by the excess of neutralizing cations in the snow water and the deficiency of anions. At the «Khabarovsk» and «Chegdomyn» weather stations, precipitation of the terrigenous Ca^{2+} cation had a great influence on the acidity of the snow cover. Cl^- anions at the «Khabarovsk» and «Chegdomyn» weather stations were probably of marine origin and were not caused by emissions from fuel combustion at thermal power plants in winter. An analysis of the ratio of the molar concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- in snow water showed that at the «Khabarovsk» and «Chegdomyn» weather stations the main contribution to the acidity of the atmospheric air is made by sulfates of anthropogenic origin, and at the «background» station «Ayan» — «marine» nitrates. At all weather stations, a large interannual variability in the content of major ions in snow water was noted, which indicated the local nature of technogenic pollution of atmospheric precipitation. The authors, using the correlation method, showed the relationship between the content of sulfates in the snow cover and the pH value.

Keywords: Khabarovsk Territory; snow cover; quantitative chemical analysis; precipitation of substances; man-made air pollution