

УДК 504.37

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СНЕЖНОГО ПОКРОВА НОВГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ**И.В.Летенкова, В.Ф.Литвинов, В.Г.Сморжок*****CHEMICAL ANALYSIS OF SNOW COVER IN NOVGOROD REGION****I.V.Letenkova, V.F.Litvinov, V.G.Smorzhok****Институт сельского хозяйства и природных ресурсов НовГУ, letenkovaiv@mail.ru***Новгородский областной центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды,
himlab@novgorod.net*

Приведены данные по химическому составу снежного покрова Новгородской области. Определено содержание макро- и микрокомпонентов в пробах снега, отобранных на постах наблюдений ФГБУ «Новгородский областной центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды». Четкой зависимости между концентрациями макро- и микрокомпонентов в снежном покрове и их содержанием в атмосферном воздухе не установлено. Впервые определено содержание фенолов в снежном покрове Новгородской области.

Ключевые слова: *снежный покров, загрязнение снежного покрова, химический анализ снежного покрова, тяжелые металлы, фенолы*

The data on the chemical composition of the snow cover in Novgorod region is presented. The content of macro- and micro-components in snow samples taken at observation stations of the FSBA «Novgorod regional center for hydrometeorology and environmental monitoring» is defined. It was found that there is no strong dependence between the concentrations of macro- and micro-components in the snow cover and their content in the atmosphere. For the first time the content of phenols in the snow cover of Novgorod region is defined.

Keywords: *snow cover, pollution of snow cover, chemical analysis of snow cover, hard metals, phenols*

Исследование снежного покрова проводится для получения данных о поступлении загрязняющих веществ из атмосферы на подстилающую поверхность. В снежном покрове в течение продолжительного времени (зимний сезон) накапливаются загрязнители, поступающие с сухими и влажными выпадениями. Поэтому концентрации загрязнителей в снежном покрове значительно превышают их концентрации в атмосферном воздухе, что позволяет использо-

вать для их определения относительно простые и надежные методы анализа.

Загрязнение снежного покрова происходит в 2 этапа. Во-первых, это загрязнение снежинок во время их образования. Снежинки образуются в холодных слоях тропосферы при кристаллизации влаги на частицах аэрозолей, которые являются ядрами кристаллизации. Основным источником ядер кристаллизации являются частицы почв и минеральной пыли, части-

Таблица 1

Содержание макрокомпонентов в снежном покрове Новгородской области (2013 г.)

Точки отбора проб	Концентрация, мг/дм ³									pH
	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	
Великий Новгород	<0,2	2,32	0,82	0,135	0,60	0,37	<0,05	<0,05	0,434	5.50
Старая Русса	0,5	34,78	0,53	0,430	0,60	0,24	3,50	<0,05	0,173	5.52
Демянск	<0,2	5,25	0,57	0,490	1,00	0,37	1,00	<0,05	0,698	5.14
Крестцы	0,75	3,90	0,75	0,370	0,80	0,24	0,25	0,6	0,461	6.67
Охона	<0,2	12,57	0,43	0,355	3,60	0,73	<0,05	0,2	0,339	8.31

цы техногенного происхождения, пыльца и споры растений. Таким образом, выпадение снега оказывает большое влияние на концентрацию примесей, приводя к удалению аэрозолей из атмосферы и осаждению их в снежном покрове.

Во-вторых, происходит загрязнение уже выпавшего снега в результате сухого выпадения загрязняющих веществ из атмосферы, а также их поступления из подстилающих почв и горных пород.

Концентрация примесей в снегу отражает их концентрацию в атмосфере и указывает на источник и механизм образования аэрозолей вблизи места отбора проб. Поскольку снежинки и снежные хлопья падают медленнее и, выпадая, покрывают большую площадь по сравнению с дождевыми каплями той же массы, они дольше находятся под влиянием примесей и потому являются лучшими индикаторами их наличия в атмосфере [1].

Исходя из вышеизложенного, анализ снежного покрова является одним из способов определения степени загрязнения атмосферы.

Цель работы — проанализировать химический состав снежного покрова на территории Новгородской области.

Для проведения мониторинга снежного покрова на территории Новгородской области существует 5 постов наблюдений ФГБУ «Новгородский областной центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды»: в г. Великий Новгород (метеостанция № 2, недалеко от старого аэропорта), г. Старая Русса, п. Демянск, п. Крестцы и д. Охона (Пестовский район).

Материалы и методы

Работа по определению загрязнения снежного покрова включает два этапа: отбор проб и их первичную обработку на гидрометеорологических станциях (растопливание и фильтрование) и анализ проб в химических лабораториях. Отбор проб производится один раз в год в период максимального накопления влаги в снеге — в первой половине марта. В фильтрате определяют концентрации макрокомпонентов (сульфат-, гидрокарбонат-, нитрат-ионов, ионов аммония, ионов кальция, магния, натрия и калия) и микрокомпонентов (меди, кадмия, свинца и фенолов) в соответствии с руководящими документами. Кроме того, измеряют pH снеговых вод.

Результаты исследований

Результаты определения концентраций макрокомпонентов представлены в табл. 1. Концентрация SO₄²⁻ в снежном покрове трех из пяти населенных пунктов ниже предела обнаружения: г. Великий Новгород, п. Демянск, д. Охона, в остальных — незначи-

тельна. По результатам многолетних наблюдений (2001—2013 гг.), концентрация сульфат-ионов в снежном покрове на территории Новгородской области в подавляющем большинстве случаев не превышает 0,5 мг/дм³. Сульфаты являются конечными продуктами трансформации диоксида серы в атмосфере.

Время от появления в атмосфере SO₂ до образования сульфатов составляет 100—120 час, т.е. 4—5 сут [2]. Из этого следует, что сульфаты, обнаруженные в снежном покрове, поступают на территорию Новгородской области в результате крупномасштабно-го переноса.

Концентрация HCO₃⁻ на протяжении всего периода наблюдения за составом снежного покрова изменяется в пределах от 1 до 35 мг/дм³. Гидрокарбонат-ионы являются компонентом карбонатной системы. Компоненты карбонатной системы (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻) тесно взаимосвязаны друг с другом. С другой стороны, соотношение компонентов карбонатной системы определяет pH природных вод и атмосферных осадков. Так, если в карбонатной системе преобладают гидрокарбонат-ионы, то pH атмосферных осадков находится в пределах от 6,35 до 10,33.

Оценки, проведенные для растворов, образующихся при контакте с водой воздуха, содержащего 0,035% (об.) CO₂ и не содержащего других кислых газов, показывают, что pH образующегося раствора будет равен 5,7. Поскольку такое содержание CO₂ отвечает средним значениям, характерным в последнее время для атмосферного воздуха, следует ожидать, что pH атмосферных осадков в случае отсутствия других кислых газов и аммиака будет около 5,7. В реальных условиях pH атмосферных осадков зависит от степени загрязнения атмосферного воздуха и изменяется как в меньшую, так и в большую сторону. Осадки с pH < 5,7 называются кислотными [3].

Измеренные в 2013 году значения pH снежного покрова находятся в интервале от 5,14 (п. Демянск) до 8,31 (г. Старая Русса). Анализ результатов многолетних наблюдений за химическим составом снежного покрова показал, что pH атмосферных осадков изменяется в следующих пределах (мг/дм³): г. Великий Новгород — от 4,6 до 7,05 (среднее значение 6,3); г. Старая Русса — от 5,61 до 8,31 (среднее значение 6,4); п. Демянск — от 5,14 до 8,75 (среднее значение 6,2); п. Крестцы — от 4,85 до 7,33 (среднее значение 6,3); д. Охона — от 4,4 до 7,4 (среднее значение 6,0).

В большинстве случаев значения pH снежного покрова соответствуют такому составу карбонатной системы, в которой преобладают гидрокарбонат-ионы. Поэтому была сделана попытка установить корреляционные связи между этими показателями.

Связь между содержанием гидрокарбонат-ионов и значением pH меняется от слабой до тесной для различных населенных пунктов. Тесная связь между двумя признаками установлена для снежного покрова п. Демянск (коэффициент 0,88) и д. Охона (0,79). Слабая и умеренная связи между содержанием гидрокарбонат-ионов и значением pH (В.Новгород — 0,51, Старая Русса — 0,54, Крестцы — 0,21) обусловлены присутствием других компонентов в снежном покрове: незначительных количеств кислот и ионов аммония, способных к гидролизу.

Концентрации нитрат-ионов в снежном покрове населенных пунктов Новгородской области по данным многолетних наблюдений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание нитрат-ионов в снежном покрове населенных пунктов Новгородской области

Населенный пункт	Концентрация NO_3^- , мг/дм ³	
	Пределы изменения	Среднее значение
Великий Новгород	0,016—0,800	0,239
Старая Русса	0,023—1,820	0,425
Демянск	0,043—0,490	0,380
Крестцы	0,042—2,610	0,421
Охона	0,013—2,380	0,483

Нитрат-ионы, присутствующие в снежном покрове, образуются при окислении оксидов азота и аммиака до азотной кислоты, которая затем нейтрализуется компонентами тропосферы с основными свойствами. Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде растворов HNO_3 и ее солей. Среди нитратов, присутствующих в атмосфере (до 3 мкг/м³ в атмосфере городов), основное количество составляет нитрат аммония, который, как и в случае сульфата аммония, образуется при взаимодействии аэрозолей соответствующих кислот с аммиаком и его аэрозолями [2, 3].

Время жизни NO_x в атмосфере значительно меньше, чем в случае SO_2 . Обобщенный коэффициент скорости всех возможных химических процессов окисления NO_x до азотной кислоты оценивается величиной 0,14 ч⁻¹ (время жизни около 7 час). Вероятность образования нитратов вблизи источника выброса больше чем сульфатов, но не велика. Нитрат-ионы так же, как и сульфат-ионы, могут поступать в снежный покров с аэрозольными частицами из других регионов.

В атмосферном воздухе Великого Новгорода содержание диоксида азота по данным многолетних наблюдений составляет от 0,003 до 0,03 мг/м³; в атмосферном воздухе Старой Руссы — от 0,002 до 0,02 мг/м³ [4]. Средние концентрации нитрат-ионов в снежном покрове Великого Новгорода 0,24 мг/дм³, а в снежном покрове Старой Руссы — 0,43 мг/дм³. Сравнение концентраций нитрат-ионов в атмосферном воздухе и снежном покрове показывает, что прямой зависимости между ними не существует.

Содержание ионов аммония в снежном покрове Новгородской области (табл. 3) изменяется в широких пределах: от значения ниже предела обнаружения (0,05) до 1,5 мг/дм³. Однако средние значения концентраций являются величинами одного порядка и варьируют в пределах от 0,177 до 0,302 мг/дм³.

Таблица 3

Содержание ионов аммония в снежном покрове населенных пунктов Новгородской области

Населенный пункт	Концентрация NH_4^+ , мг/дм ³	
	Пределы изменения	Среднее значение
Великий Новгород	0,072 — 0,434	0,233
Старая Русса	0,075 — 0,280	0,177
Демянск	<0,05 — 0,698	0,213
Крестцы	<0,05 — 0,461	0,205
Охона	<0,05 — 1,500	0,302

Ионы аммония, содержащиеся в снежном покрове, образуются при нейтрализации аммиака. Большая часть соединений аммония выводится из атмосферы с атмосферными осадками и в результате процессов сухого осаждения.

Концентрация аммиака в качестве специфической примеси определяется только в атмосфере Великого Новгорода. В атмосфере Великого Новгорода содержание аммиака, основным источником которого является ОАО «Акрон», составляет 0,01—0,03 мг/дм³ [4]. Если локальные антропогенные источники ионов аммония в атмосфере вносят существенный вклад в их общее содержание, то тогда концентрация ионов аммония в атмосфере и снежном покрове Великого Новгорода должна быть максимальной. Но из данных табл. 3 следует, что максимальные концентрации NH_4^+ зафиксированы в снежном покрове п. Демянск и д. Охона, наибольшее значение средней концентрации NH_4^+ также зафиксировано в д. Охона. По-видимому, ионы аммония поступают в снежный покров Новгородской области в составе глобального аэрозоля.

Наряду с макрокомпонентами в снежном покрове в микроколичествах присутствуют тяжелые металлы, являющиеся суперэкотоксикантами. Поступление тяжелых металлов в окружающую среду имеет как естественное, так и техногенное происхождение. Наиболее высокая антропогенная эмиссия в атмосферу характерна для свинца. По различным оценкам она составляет от 50 до 80% [5]. Главными антропогенными источниками поступления тяжелых металлов в атмосферу являются предприятия по производству цветных металлов и сплавов, нефтепереработки, автомобильный транспорт, химическая промышленность. В снежном покрове Новгородской области были определены концентрации Mn и тяжелых металлов: Cu, Cd и Pb. Результаты химических анализов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Содержание микрокомпонентов в снежном покрове Новгородской области

Точки отбора проб	Концентрация, мкг/дм ³			
	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Великий Новгород	8,29	0,21	10,19	0,80
Старая Русса	13,35	4,55	2,27	<0,10
Демянск	14,81	1,27	5,86	<0,10
Крестцы	19,05	1,18	8,51	0,17
Охона	15,24	2,79	1,75	<0,10

Концентрации микроэлементов (d-металлов) в снежном покрове непостоянны: в 2004 и 2009 гг. во всех пробах снега Новгородской области наблюдались повышенные концентрации меди, свинца и марганца. Максимальные показатели были отмечены в Великом Новгороде — 57,1; 38,8 и 68,9 мкг/дм³ для

меди, свинца и марганца соответственно. В остальные годы концентрации металлов изменялись в следующих пределах: для меди 1,3—11,0 мкг/дм³; для свинца — 1,0—15,0 мкг/дм³; для кадмия — 0,2—3,0 мкг/дм³; для марганца — 4,0—30,0 мкг/дм³ [6].

В 2013 г. концентрации меди во всех пробах снега варьируют в пределах от 1,75 до 10,19 мкг/дм³; свинца — от 0,21 до 4,55 мкг/дм³; кадмия — до 0,80 мкг/дм³ и марганца — от 8,29 до 19,05 мкг/дм³.

В литературных источниках приводятся результаты определения косвенных показателей, характеризующих содержание органических веществ в снеговых водах, — БПК и ХПК [7, 8]. В снежном покрове урбанизированных территорий определяют содержание ПАУ, которые присутствуют в городской атмосфере в виде аэрозолей. Содержание ПАУ в аэрозольной части снежного покрова составляет единицы мкг/г [9].

Сведений о содержании других органических соединений, например, фенолов, в снежном покрове практически нет. Фенолы поступают в окружающую среду из естественных и антропогенных источников. К естественным источникам относится поступление фенола с частицами пыли, в особенности торфяной и грунтовой, испарение с водных поверхностей, выделение растениями. Значительное загрязнение атмосферы фенолами происходит также при лесных пожарах. Фенол является одним из наиболее вероятных компонентов биогаза, образующегося в результате анаэробного разложения на полигонах твердых бытовых отходов. Фенолы являются продуктами неполного окисления углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания. Содержание фенолов в отработавших газах двигателей с искровым зажиганием достигает 6 млн⁻¹ [10].

На территории Новгородской области находятся предприятия по производству фанеры, древесно-стружечных плит и мебели, которые являются источниками фенолов. Поэтому в ходе исследования были определены концентрации фенолов в снежном покрове населенных пунктов Новгородской области. Концентрации фенолов в снежном покрове Великого Новгорода, Старой Руссы и Демянска можно охарактеризовать как незначительные. Концентрации фенолов в снежном покрове п. Крестцы и д. Охона примерно в 2 раза больше. Это соотношение можно объяснить не влиянием локальных источников фенолов, а крупномасштабным переносом.

Выводы

1. Установлена тесная связь между содержанием гидрокарбонат-ионов и pH для снежного покрова п. Демянск и д. Охона.

2. Четкой зависимости между концентрациями макро- и микрокомпонентов в снежном покрове и их содержанием в атмосферном воздухе нет. Не установлена взаимосвязь между концентрациями макро- и микрокомпонентов в снежном покрове и наличием локальных источников загрязнения. Это позволяет предположить, что приоритетные загрязнители и продукты их трансформации поступают на территорию области из соседних регионов.

3. Впервые определено содержание фенола в снежном покрове Новгородской области. Соотноше-

ние концентраций фенолов в снежном покрове крупных и малых населенных пунктов можно объяснить не влиянием локальных источников фенолов, а крупномасштабным переносом.

1. Снег. Справочник / Под ред. Д.М.Грея, Д.Х.Мейла. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 751 с.
2. Исидоров В.А. Экологическая химия: Учеб. пособие для вузов. СПб.: Химиздат, 2001. 303 с.
3. Тарасова Н.П., Кузнецов В.А. Химия окружающей среды: атмосфера: Учеб. пособие для вузов: М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 228 с.
4. Обзор о состоянии и об охране окружающей среды Новгородской области в 2010 году / Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов Новгородской области. Великий Новгород: «Бумеранг», 2011. 420 с.
5. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
6. Антонова А.В., Кузьмина И.А. Мониторинг снежного покрова // Тез. докл. асп., соиск., студ. Ч. 2. XVII науч. конф. преп., асп. и студ. НовГУ. В. Новгород, 29.03—4.04 2010 г. / НовГУ им. Ярослава Мудрого. В. Новгород, 2010. С. 70-72.
7. Карибаева А.К., Койшиева Г.Ж. Изучение состава снежного покрова городской среды // V междунар. студ. электр. науч. конф. «Студенческий научный форум» 15 февраля — 31 марта 2013 г. [Электр. ресурс] // <http://www.scienceforum.ru/2013/326/6502>
8. Шумилова М.А., Садиллина О.В., Петров В.Г. Исследование загрязненности снежного покрова на примере города Ижевска // Вестник Удмуртского университета. 2012. Вып. 2. С. 83-89; [Электр. ресурс]. http://vestnik.udsu.ru/2012/2012-042/vuu_12_042_14.pdf
9. Романов А.Н., Рапута В.Ф., Морозов С.В., Безуглова Н.Н., Зинченко Г.С. и др. Полиароматические углеводороды в снежном покрове г. Барнаула // Ползуновский вестник. 2011. № 4-2. С. 78-80 [Электр. ресурс] // http://elibrary.ru/elib/books/Files/pv2011_04_02/pdf/078romanov.pdf
10. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: Химиздат, 2001. 351 с.

Bibliography (Transliterated)

1. Sneg. Spravochnik / Pod red. D.M.Greya, D.Kh.Meyla. L.: Gidrometeoizdat, 1986. 751 s.
2. Isidorov V.A. Ekologicheskaya khimiya: Ucheb. posobie dlya yuzov. SPb.: Khimizdat, 2001. 303 s.
3. Tarasova N.P., Kuznetsov V.A. Khimiya okruzhayushchey sredy: atmosfera: Ucheb. posobie dlya yuzov: M.: IKTs «Akademkniga», 2007. 228 s.
4. Obzor o sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Novgorodskoy oblasti v 2010 godu / Komitet po okhrane okruzhayushchey sredy i prirodnkh resursov Novgorodskoy oblasti. Velikiy Novgorod: «Bumerang», 2011. 420 s.
5. Maystrenko V.N., Khamitov R.Z., Budnikov G.K. Ekologo-analiticheskiy monitoring superektoksikantov. M.: Khimiya, 1996. 319 s.
6. Antonova A.V., Kuz'mina I.A. Monitoring snezhnogo pokrova // Tez. dokl. asp., soisk., stud. Ch. 2. XVII nauch. konf. prep., asp. i stud. NovGU. V. Novgorod, 29.03—4.04 2010 g. / NovGU im. Yaroslava Mudrogo. V. Novgorod, 2010. S. 70-72.
7. Karibaeva A.K., Koyshieva G.Zh. Izuchenie sostava snezhnogo pokrova gorodskoy sredy // V mezhdunar. stud. elektr. nauch. konf. «Studencheskiy nauchnyy forum» 15 fevralya — 31 marta 2013 g. [Elektr. resurs] // <http://www.scienceforum.ru/2013/326/6502>
8. Shumilova M.A., Sadiullina O.V., Petrov V.G. Issledovanie zagryaznennosti snezhnogo pokrova na primere goroda Izhevskaya // Vestnik Udmurtskogo universiteta. 2012. Vyp. 2. S. 83-89; [Elektr. resurs]. http://vestnik.udsu.ru/2012/2012-042/vuu_12_042_14.pdf
9. Romanov A.N., Raputa V.F., Morozov S.V., Bezuglova N.N., Zinchenko G.S. i dr. Poliaromaticheskie uglevodороды v snezhnom pokrove g. Barnaula // Polzunovskiy vestnik. 2011. № 4-2. S. 78-80 [Elektr. resurs] // http://elibrary.ru/elib/books/Files/pv2011_04_02/pdf/078romanov.pdf
10. Isidorov V.A. Organicheskaya khimiya atmosfery. 3-e izd., pererab. i dop. SPb.: Khimizdat, 2001. 351 s.