



Г. М. Герещун¹, Ю. Г. Масікевич², Р. А. Гольонко¹

¹ Чернівецький факультет НТУ "Харківський політехнічний інститут", м. Чернівці, Україна

² Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці, Україна

АНАЛІЗ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНИХ ОПАДІВ ДОМІШКАМИ НА ВУЛИЦЯХ МІСТА

Проведено аналіз даних моніторингу атмосферних опадів. Виявлено утворення локальних осередків підвищеного забруднення атмосферного повітря, що зумовлює трансформацію хімічного складу опадів. Це супроводжується перерозподілом кількостей основних іонів та закисленням атмосферних опадів. З'ясовано, що атмосферні опади в межах активного впливу автотранспортних комплексів утворюють екологічно небезпечні модифікації, які переносять на підстилаючу поверхню придорожньої зони весь комплекс забруднень. Вміст домішок, порівняно із фоновою територією, зростає на 15–30 %. Встановлено кореляційні залежності між компонентами. На основі аналізу кількості переважаючих компонентів та їх кореляційних взаємозв'язків показано переважаючий континентальний вплив з високою антропогенною складовою у формуванні складу опадів. Отримано кінетичні закономірності вимивання сульфатів і нітратів. Встановлено, що найбільш небезпечними, з погляду екологічної безпеки, є перші хвилини випадання дощів. Показано, що спостерігають помітне зменшення концентрації сульфатів і нітратів у воді дощових опадів зі збільшенням тривалості опадів. Запропоновано кількісну оцінку можливих проявів екологічної безпеки, зумовленої атмосферними опадами.

Ключові слова: моніторинг опадів; хімічний склад; урбанізована територія; екологічна безпека.

Вступ. Випадання опадів є ефективним процесом, завдяки якому невеликі кількості речовин видаляються з атмосфери і концентруються в малому об'ємі рідини. Майже всі речовини, які присутні в атмосфері у невеликих кількостях, також присутні й в опадах. В окремих регіонах спостерігають зростання річних надходжень розчинених мінеральних речовин із атмосферними опадами. Рівень забруднення атмосферних опадів дає змогу визначити також відповідне забруднення ґрунтів внаслідок осадження забруднювальних речовин з атмосфери.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливості формування хімічного складу атмосферних опадів внаслідок переважаючого континентального чи морського впливу відзначали автори (Park et al., 2015; Rao et al., 2016; Xiao et al., 2013). Зокрема (Park et al., 2015) досліджували переважаючі сполуки натрію і хлору в прибережних районах, (Rao et al., 2016) встановлювали закономірності підвищення вмісту кальцію і магнію у складі атмосферних опадів у континентальних районах, а (Xiao et al., 2013) відзначали підвищені кількості нітратів і сульфатів у промислових регіонах або містах.

Підвищення вмісту токсичних забруднювальних речовин у складі атмосферних опадів під час спалювання біомаси, дослідили автори роботи (Wang et al., 2018). Інтенсифікація діяльності людини призводить до істот-

ної трансформації компонентного складу опадів і часто стає визначальним чинником зміни їх кислотності. Особливо помітні такі зміни на урбанізованих територіях, які характеризуються високим рівнем забруднення атмосферного повітря (Kajino & Aikawa, 2015).

Ще одним напрямом наукових досліджень стосовно хімічного складу атмосферних опадів є встановлення кореляційних зв'язків між компонентами опадів (Seung-Myung, Park et al., 2015). Встановлення математичних залежностей між компонентами опадів є загальноприйнятим підходом в аналізі їх хімічного складу (Park et al., 2015; Baez et al., 2009).

Частотний розподіл рН опадів, що наведений в (Yang et al., 2012), показав унімодальний характер (з одним максимумом) у діапазоні 6,4–6,7 рН на відміну від бімодального розподілу частот рН, зафіксованого в опадах Середземномор'я. Залежність рН від відношення потенціалу нейтралізації (NP) до потенціалу підкислення (AP) підтверджуються дослідженнями (Yang et al., 2012), в яких за п'ятирічний період дослідження атмосферних опадів узагальнено експериментальні дані зменшення значення рН із зменшенням відношення NP/AP.

Результати дослідження мікроелементного складу опадів (Mirzaei et al., 2018) показав, що найбільший вміст складають сполуки алюмінію і заліза внаслідок впливу промислових підприємств.

Інформація про авторів:

Герещун Галина Михайлівна, здобувач, ст. викладач, кафедра екології і права. Email: geretsun@ukr.net;

<https://orcid.org/0000-0003-3082-7319>

Масікевич Юрій Григорович, д-р біол. наук, професор, кафедра гігієни та екології. Email: geretsun@ukr.net;

<https://orcid.org/0000-0002-0324-1171>

Гольонко Руслан Анатолійович, ст. викладач, кафедра екології і права. Email: geretsun@ukr.net;

<https://orcid.org/0000-0001-5950-9985>

Цитування за ДСТУ: Герещун Г. М., Масікевич Ю. Г., Гольонко Р. А. Аналіз забруднення атмосферних опадів домішками на вулицях міста. Науковий вісник НЛТУ України. 2019, т. 29, № 1. С. 66–69.

Citation APA: Heretsun, H. M., Masikevich, Yu. H., & Holyonko, R. A. (2019). Analysis of Atmospheric Deposit Pollution by Impurities in City Streets. *Scientific Bulletin of UNFU*, 29(1), 66–69. <https://doi.org/10.15421/40290114>

Атмосферні опади мають певні особливості, які дають змогу використовувати їх як індикатор екологічного стану атмосферного повітря і характеризує екологічну безпеку регіону (Masikevych et al., 2018).

Аналіз існуючих наукових досліджень дає змогу констатувати таке: за достатньої вивченості особливостей формування хімічного складу, роль атмосферних опадів, як чинника формування екологічної небезпеки урбанізованих територій, вивчено недостатньо.

Тому метою дослідження було проаналізувати зміни хімічного складу опадів на урбанізованій території, компонентом якої є дорожньо-транспортний комплекс.

Матеріал і методи дослідження. Джерелом аналітичних досліджень були дані про хімічний склад атмосферних опадів м. Чернівці за 2008–2018 рр. Центральної геофізичної обсерваторії ім. Б. Срезневського та результати власних експериментальних досліджень хімічного складу атмосферних опадів. Лабораторно-аналітичний метод використовували для визначення показників у пробах атмосферної води за загальноприйнятими методами. Методи регресійного аналізу використовували для встановлення залежностей між компонентами атмосферних опадів.

Результати дослідження та їх обговорення. Місто Чернівці, незважаючи на те, що є одним із найменших обласних центрів України, характеризується значним автотранспортним навантаженням. Рівень автомобілізації є одним із найвищих серед обласних центрів. Внесок пересувних джерел у викиди двооксиду сірки становить 60,4 %, оксидів азоту – 93 %, оксиду вуглецю – 97,4 % і двооксиду вуглецю – 58,3 %.

Для оцінки атмосферних опадів щодо виникнення екологічної небезпеки важливе значення може мати не тільки концентрація іонів у дощовій воді, а співвідношення основних іонів (рис. 1).

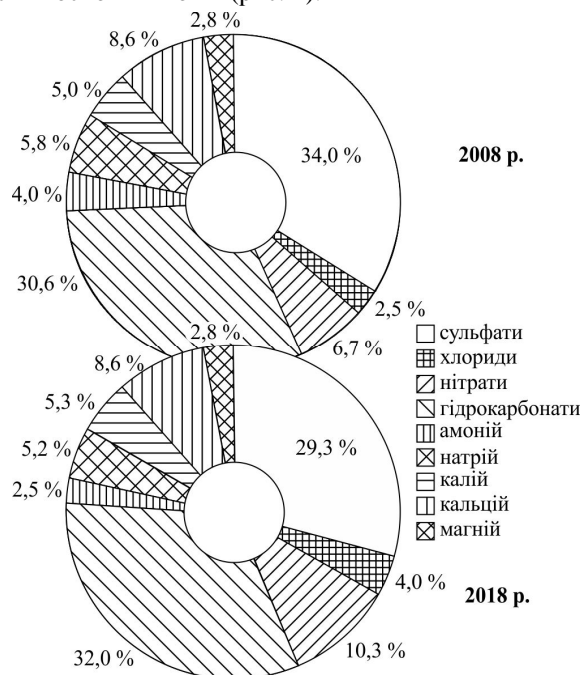


Рис. 1. Співвідношення (%) основних іонів у воді атмосферних опадів м. Чернівці

За період дослідження відбувся перерозподіл співвідношення основних іонів, що супроводжувалось зменшенням сульфатів на 4,7 %, амонію – на 1,5 % та збільшенням нітратів на 3,6 %, хлоридів – на 1,5 % і

гідрокарбонатів – на 1,4 %. При цьому характерними модифікаціями є сульфатно-гідрокарбонатно-кальцієві та гідрокарбонатно-сульфатно-кальцієві типи опадів.

Співвідношення кислотних і основних сполук в опадах формує значення певного показника рН. За період 2008–2018 рр. (рис. 2) найбільш часто траплялися опади з показниками рН у межах 6,01–6,5 (28,1 % випадків) та 5,51–6,0 (26,53 % випадків). У межах 5,51–6,5 випадає більша частина атмосферних опадів у місті (54,63 %). Водночас 23,5 % опадів є кислотними. Тобто практично кожний четвертий випадок опадів у м. Чернівці є кислотними. Така тенденція є загрозовою стосовно екологічної безпеки екосистем.

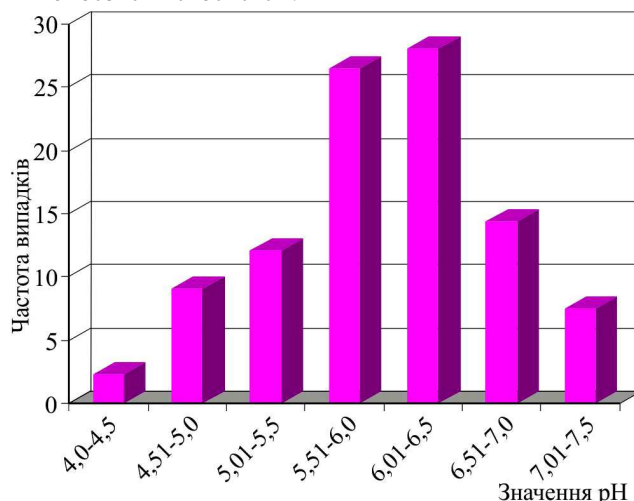


Рис. 2. Розподіл частоти повторень опадів із певними значеннями рН, %

Вид і тіснота функціонального зв'язку між компонентами атмосферних опадів дуже відрізняються, так само, як відрізняються концентрації іонів в опадах на різних етапах дослідження.

Табл. 1. Кореляційна матриця між видами іонів атмосферних опадів

| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | pH |
|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|----------|
| Ca ²⁺ | 1 | 0,83 | 0,85 | 0,82 | * | 0,88 | 0,92 | 0,69 | 0,73 | 0,49 |
| Mg ²⁺ | 0,83 | 1 | 0,63 | 0,63 | * | 0,77 | 0,79 | 0,46 | 0,54 | 0,62 |
| Na ⁺ | 0,85 | 0,63 | 1 | 0,77 | * | 0,61 | 0,92 | 0,71 | 0,78 | 0,47 |
| K ⁺ | 0,82 | 0,63 | 0,77 | 1 | * | 0,68 | 0,81 | 0,77 | 0,66 | 0,37 |
| NH ₄ ⁺ | * | * | * | * | 1 | 0,65 | * | 0,29 | * | * |
| SO ₄ ²⁻ | 0,88 | 0,77 | 0,61 | 0,68 | 0,65 | 1 | 0,91 | 0,68 | 0,48 | * |
| HCO ₃ ⁻ | 0,92 | 0,79 | 0,92 | 0,81 | * | 0,91 | 1 | 0,65 | 0,7 | 0,56 |
| NO ₃ ⁻ | 0,69 | 0,46 | 0,71 | 0,77 | 0,29 | 0,68 | 0,65 | 1 | 0,88 | 0,31 |
| Cl ⁻ | 0,73 | 0,54 | 0,78 | 0,66 | 0,24 | 0,48 | 0,7 | 0,88 | 1 | 0,4 |
| pH | 0,58 | 0,62 | 0,47 | 0,37 | * | * | 0,56 | -0,31 | -0,4 | 1 |

Примітка: * коефіцієнт кореляції <0,2.

Відповідно кореляційної матриці (табл. 1), сполуки кальцію розташовуються у такому порядку: Ca(HCO₃)₂ > CaSO₄ > CaCl₂ > Ca(NO₃)₂. Такий же порядок є характерним і для сполук магнію. Сульфати і гідрокарбонати є домінуючими за кількістю (близько 62 % від загальної кількості іонів) у складі атмосферних опадів міста. Також відзначається задовільний кореляційний зв'язок між сульфатами і нітратами (0,68), що є свідченням їх походження з аналогічних джерел і наявність подібних попередників (викидів SO₂ і NO_x).

Кількість переважаючих компонентів та їх кореляційні взаємозв'язки свідчить, що атмосферні опади міста характеризуються переважанням континентального впливу з високою антропогенною складовою.

Процес вимивання атмосферних домішок відбувається від початку випадання опадів і до досягнення рівноважного стану, за якого подальша концентрація компонентів в опадах практично залишається стабільною на певному значенні (табл. 2).

Табл. 2. Вплив тривалості опадів на показники забруднювальних речовин в атмосферних опадах

| Показник | Значення усереднених показників у пробах за різної тривалості опадів, хв | | | |
|--|--|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | 15 | 30 | 45 | 60 |
| SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 4,7 ^{±0,2} | 3,0 ^{±0,15} | 2,1 ^{±0,11} | 2,0 ^{±0,1} |
| NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ | 1,1 ^{±0,04} | 0,9 ^{±0,03} | 0,6 ^{±0,022} | 0,5 ^{±0,01} |
| pH | 3,5 ^{±0,15} | 4,5 ^{±0,22} | 5,3 ^{±0,25} | 5,6 ^{±0,25} |

За сульфатами і нітратами спостерігаємо подібність як у часі напіввиведення (табл. 3), так і в часі виходу системи в рівноважний стан. Вимивання речовин визначається насамперед потенціалом енергії, який необхідний для подолання адсорбційного і приграничного газоподібного шарів. Оскільки попередниками сульфатів і нітратів в атмосферному повітрі найчастіше є газоподібні двооксид сірки й оксиди азоту, то цим і пояснюємо схожість кінетичних параметрів їх вимивання.

Табл. 3. Кінетичні параметри, що характеризують процес вимивання опадами окремих домішок з атмосферного повітря

| Кінетичний параметр | Домішки | |
|---|-------------------------------|------------------------------|
| | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ |
| Константа швидкості реакції, <i>k</i> , дм ³ /(мг·хв) | 0,007 | 0,028 |
| Період напіввиведення, <i>t</i> _{1/2} , хв | 12,1 | 11,5 |
| Тривалість виходу системи в рівноважний стан, <i>t</i> _{87,5} , хв | 36,3 | 34,5 |

Табл. 4. Хімічний склад опадів різних територій м. Чернівці

| Пос. т | Концентрації компонентів опадів, мг/дм ³ | | | | | | | |
|--------|---|------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-----|
| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | NH ₄ ⁺ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | pH |
| 1 | 0,73 | 0,36 | 0,47 | 5,0 | 4,2 | 1,52 | 0,50 | 5,7 |
| 2 | 0,75 | 0,35 | 0,46 | 4,9 | 4,1 | 1,51 | 0,47 | 5,9 |
| 3 | 0,66 | 0,29 | 0,45 | 3,8 | 3,5 | 1,26 | 0,39 | 6,3 |

Аналіз хімічного складу атмосферних опадів різних зон міста (табл. 4) свідчить, що в досліджуваний період атмосферні опади всіх експериментальних ділянок належить до сульфатно-гідрокарбонатно-кальцієвого типу. Однак концентрації окремих компонентів мають істотні відмінності, що підтверджує прогнози щодо утворення локальних осередків підвищеного забруднення атмосферного повітря, які зумовлюють трансформацію хімічного складу опадів. Вміст домішок, порівняно із фоновою територією, зростає на 15–30 %.

Враховуючи особливості атмосферних опадів, пропонуємо якісну і кількісну оцінку проводити за такими параметрами:

- для орієнтовної оцінки можливих проявів небезпек, зумовлених атмосферними опадами, використовувати значення показника pH;
- для більш поглибленої оцінки використовувати адаптований до умов аналізу атмосферних опадів індекс екологічної якості (EQI).
- для кількісної оцінки небезпек впливу атмосферних опадів на певну територію використовувати суму модулів надходження хімічних компонентів опадів.

Для створення шкали оцінки можливих небезпек за значенням показника pH базувались на відомому значенні нейтрального середовища абсолютно чистої води та граничного показника pH опадів, нижче якого їх вважають кислотними. Діапазон значень EQI зумовлений відмінностями концентрацій компонентів в атмосфер-

них опадах у різних регіонах України. Градування ступеня небезпеки і величини сумарного модуля надходження хімічних компонентів доцільно проводити, опираючись на відомі значення максимальних і мінімальних модулів надходження хімічних речовин з опадами на окремі території України. Проводячи оцінку рівнів і ступенів екологічної небезпеки атмосферних опадів м. Чернівці за цими показниками, можемо побачити, що вони належать до допустимого рівня і слабо небезпечного ступеня екологічної небезпеки.

Висновок. Показано, що за рахунок викидів пересувних джерел формується основна кількість викидів кислототвірних сполук. Внесок пересувних джерел у викиди двооксиду сірки становить 60,4 %, оксидів азоту – 93 %, оксиду вуглецю – 97,4 % і двооксиду вуглецю – 58,3 %. Ландшафтні особливості та територіальне облаштування міста сприяє утворенню локальних осередків підвищеного рівня забрудників, які, вимиваючись опадами, стають чинниками екологічної небезпеки.

Результати моніторингу хімічного складу атмосферних опадів міста за 2008–2018 рр. показали, що характерними модифікаціями є сульфатно-гідрокарбонатно-кальцієві та гідрокарбонатно-сульфатно-кальцієві типи опадів. За десятирічний період відбувся перерозподіл кількостей основних іонів, що супроводжувалось зменшенням сульфатів на 4,7 %, амонію – на 1,5 % та збільшенням нітратів на 3,6 %, хлоридів – на 1,5 % і гідрокарбонатів – на 1,4 %.

Виявлено, що трансформація хімічного складу призводить до стабільного закислення атмосферних опадів міста. Показник pH знижується від значення 7,3 у 1990 р. до 5,58 у 2018 р. У межах 5,51–6,5 випадає більша частина атмосферних опадів в місті (54,63 %). Водночас 23,5 % опадів є кислотними.

Встановлені кореляційні залежності між компонентами дають можливість оцінити переважаючі сполуки у складі опадів. Кількість переважаючих компонентів та їхні кореляційні взаємозв'язки показують, що атмосферні опади міста характеризуються переважанням континентального впливу з високою антропогенною складовою.

Отримані кінетичні закономірності вимивання сульфатів і нітратів показують, що період напіввиведення з опадами сульфатів становить 12,1 хв, а нітратів – 11,5 хв. Це свідчить про те, що найбільш небезпечними щодо екологічної безпеки є перші хвилини випадання дощів. Час виходу в рівноважний стан процесу вимивання цих сполук становить для сульфатів 36,3 хв і для нітратів – 34,5 хв.

Аналіз експериментальних даних показав, що ступінь забруднення опадів домішками автотранспортного комплексу є високим. Вміст домішок, порівняно із фоновою територією, зростає на 15–30 %. Встановлено, що атмосферні опади, в межах активного впливу автотранспортних комплексів, утворюють екологічно небезпечні модифікації, які переносять на підстилаючу поверхню придорожньої зони весь комплекс забруднень.

Запропоновано кількісну оцінку можливих проявів екологічної небезпеки, зумовленої атмосферними опадами, за такими критеріями: показником pH, індексом екологічної якості, сумою модулів надходження хімічних компонентів опадів. Проведена оцінка рівнів і ступенів екологічної небезпеки атмосферних опадів м. Чернівці показала, що вони належать до допустимого рівня і слабо небезпечного ступеня екологічної небезпеки.

Перелік використаних джерел

- Baez, A. P., Belmont, R. D., García, R. M., Padilla, H. G., & Torres, M. B. (2009). Trends in Chemical Composition of Wet Precipitation in Mexico City, Mexico: 1992–2007. *The Open Atmospheric Science Journal*, 3, 187–195.
- Kajino, M., & Aikawa, M. (2015). A model validation study of the washout/rainout contribution of sulfate and nitrate in wet deposition compared with precipitation chemistry data in Japan. *Atmospheric Environment*, 117, 124–134.
- Masikevych, A. Yu., Heretsun, H. M., Masikevych, Yu. G., Kolotylo, M. P., & Yaremchuk, V. M. (2018). Atmospheric protection as a composition of environmental safety of the region. (Part 1). *East European Scientific Journal*, 12(40), 30–34.
- Mirzaei, S., Hashemi, H., & Hoseini, M. (2018). Concentration and potential source identification of trace elements in wet atmospheric precipitation of Shiraz, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 16, 229–237. <https://doi.org/10.1007/s40201-018-0310-x>
- Park, S., Seo, B., Lee, G., Kahng, S., & Jang, Y. (2015). Chemical composition of water soluble inorganic species in precipitation at shihwa basin, Korea. *Atmosphere*, 6(12), 732–750.
- Park, S.-M., Seo, B.-K., Lee, G., Kahng, S.-H., & Jang, Yu. W. (2015). Chemical Composition of Water Soluble Inorganic Species in Precipitation at Shihwa Basin, Korea. *Atmosphere*, 6, 732–750.
- Rao, P. S. P., Tiwari, S., Matwale, J. L., et al. (2016). Sources of chemical species in rainwater during monsoon and non-monsoonal periods over two mega cities in India and dominant source region of secondary aerosols. *Atmospheric Environment*, 146, 90–99.
- Wang, H., Shi, G., Tian, M., et al. (2018). Wet deposition and sources of inorganic nitrogen in the Three Gorges Reservoir Region, China. *Environmental Pollution*, 233, 520–528.
- Xiao, H.-W., Xiao, H.-Y., Long, A.-M., Wang, Y.-L., & Liu, C.-Q. (2013). Chemical composition and source apportionment of rainwater at Guiyang, SW China. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 70(3), 269–281.
- Yang, F., Tan, J., Shi, Z. B., et al. (2012). Five-year record of atmospheric precipitation chemistry in urban Beijing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2025–2035.

H. M. Heretsun¹, Yu. H. Masikevich², R. A. Holyonko¹

¹ Chernivtsi Department of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Chernivtsy, Ukraine

² Bucovinian State Medical University, Chernivtsi, Ukraine

ANALYSIS OF ATMOSPHERIC DEPOSIT POLLUTION BY IMPURITIES IN CITY STREETS

It is shown that the complex interaction with the components of the environment makes atmospheric precipitation a universal indicator that characterizes the ecological safety of the region. The analysis of atmospheric precipitation monitoring data is carried out. The time dynamics of the content of chemical components is characterized by significant differences in the composition of precipitation in the cold and warm periods of the year. The formation of local cells of high pollution of atmospheric air, which causes the transformation of the chemical composition of precipitation, is revealed. This is accompanied by a redistribution of quantities of basic ions and acidification of atmospheric precipitation. It was determined that atmospheric precipitation within the limits of the active influence of motor transport complexes forms environmentally dangerous modifications, which transfer the whole complex of pollution to the underlying surface of the roadside zone. The content of impurities, in comparison with the background area, increases by 15–30 %. Correlation dependencies between components are established. The type and closeness of the functional connection between the components of atmospheric precipitation is very different. Based on the analysis of the number of predominant components and their correlation relationships, the predominance of continental influence with a high anthropogenic component in the formation of precipitation composition is shown. The kinetic regularities of washing of sulfates and nitrates are obtained. It is established that the most dangerous from the point of view of environmental safety are the first minutes of rain falls. It is shown that there is a noticeable decrease in the concentration of sulfates and nitrates in rainwater with rain increasing rainfall. The quantitative estimation of possible manifestations of ecological danger caused by atmospheric precipitation is proposed. As the criteria of evaluation, the index of pH, the index of ecological quality, the sum of the modules of inflow of chemical components of precipitation is proposed. Atmospheric precipitation refers to the permissible level and the slightly hazardous degree of environmental hazard.

Keywords: monitoring of precipitation; chemical composition; urbanized territory; environmental hazard.