

УДК 543.054 543.34 543.58:532.63

Экологический контроль антропогенного загрязнения снегового покрова одного из промышленных районов г. Красноярска

**Е.С. Роговенко, Н.В. Блинникова,
А.А. Шубин, Л.Г. Бондарева***
*Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

Проведен мониторинг содержания загрязнений в пробах снега в промышленном районе г. Красноярска (Ленинский район). Был определен состав основных неорганических загрязнителей снежного покрова. Установлено, что содержание анионов Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и металлов Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} зависит от времени отбора проб, от удаленности от предприятий, а также от направления переносимых воздушных потоков. При этом содержание элементов в твердой фракции снега коррелирует с содержанием элементов в талой воде. В соответствии с проведенным корреляционным анализом нами было сделано предварительное заключение, что ионы Pb^{2+} находятся преимущественно в виде металлоорганических соединений, т.е. поступают в окружающую среду в результате интенсивного функционирования автотранспорта, где соединения свинца добавляются в топливо в качестве присадок.

Ключевые слова: аэрозольные загрязнения, снег, Красноярск, масс-спектрометрия.

В настоящее время окружающая среда претерпевает существенное влияние деятельности человека. Это в первую очередь связано с бесконтрольными выбросами антропогенных загрязнений в естественную среду обитания, продуктов неполного сгорания автомобильных двигателей, число которых увеличивается ежегодно, со сбросами неочищенных вод промышленных предприятий и добывающих комбинатов и др. Существует тенденция по включению антропогенных загрязнений в круговорот веществ и в процессы

жизнедеятельности живых организмов, в том числе и человека. Увеличение техногенной нагрузки на окружающую среду приводит к появлению зон с критической экологической ситуацией [1].

Ранее было определено, что среднее время пребывания в атмосфере антропогенных и природных веществ тесно связано с высотой выброса и его физико-химическими свойствами. Установлено, что время пребывания, как правило, растет с высотой выброса и увеличением дисперсности аэрозольных частиц и

* Corresponding author E-mail address: l-bondareva@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

составляет от нескольких минут до года и более. Характерная высота поступления загрязняющих веществ от крупных промышленных предприятий и тепловых электростанций равна 150 м. Эта оценка учитывает высоту труб, начальный подъем газопылевого факела, распределение мощности выброса по отдельным типам источника. Реальная высота выброса может колебаться в широких пределах – от десятков до сотен метров. Выброс загрязняющих веществ автотранспортом происходит практически на уровне земли. Поступление в атмосферу природных веществ (продуктов ветровой эрозии, летучих соединений, морских брызг) осуществляется непосредственно с поверхности Земли [1, 2].

Снежный покров является эффективным накопителем органических и неорганических соединений в виде твердых частиц и аэрозольных загрязняющих веществ, в том числе и в виде тяжелых металлов, выпадающих из атмосферного воздуха [3]. Твердые частицы загрязняют снег преимущественно за счет техногенного фактора через осаждение пыли, золы, сажи (агломераты углеродных частиц), дыма. Источниками твердых веществ выступают автомобильный транспорт и тепловые станции. В зимний период масса сжигаемого топлива достигает максимума, и твердые вещества в результате гравитационного осаждения загрязняют снег. Кроме того, источником твердых компонентов в снежном покрове вблизи автомобильных дорог служат солево-песчаные смеси, которые используют для подсыпки против оледенения автотрасс. Попадание таких компонентов в снег, а затем в почву вызывает подкисление или подщелачивание среды, что влечет необходимость контроля уровня pH. Величина pH снега обусловлена попаданием из атмосферы не только твердых частиц, содержащих анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- и тяжелые металлы, но и газообразных

загрязняющих веществ: SO_2 , CO , CO_2 , N_2O , NO , NO_2 . Чистый снег имеет $\text{pH} = 5,6$, что связано с наличием в воздухе CO_2 , образующим угольную кислоту, подкисляющую атмосферные осадки. Если в воздухе много оксидов азота, сернистого газа, диоксида серы и других кислотных оснований, то снег будет иметь величину $\text{pH} < 5,6$ (снег кислый). Если снег имеет значение pH выше 5,6, то он щелочной и загрязнен оксидами металлов, автомобильными выхлопами [4].

Известно, что загрязнение снежного покрова происходит в два этапа. Во-первых, это загрязнение снежинок во время их образования в облаке и выпадения на местность – влажное выпадение загрязняющих веществ со снегом. Во-вторых, это загрязнение уже выпавшего снега в результате сухого выпадения загрязняющих веществ из атмосферы, а также их поступления из подстилающих почв, горных пород и после различной деятельности человека [5].

Следовательно, для определения уровня загрязнения необходимо заранее знать количество и состав загрязнителей в отдельно взятом районе. Поэтому целью нашей работы стала оценка содержания выбросов промышленных предприятий (ТЭЦ-1 и некоторых других заводов Ленинского района) в снежном покрове этого района.

Экспериментальная часть

1. Пробоотбор и предварительная подготовка проб снега

Пробы снега отбирали обобщенным методом согласно ГОСТ 17.1.5.05-85 [6] в конце октября, в конце ноября 2009 г., а также в конце марта 2010 г. в Ленинском районе г. Красноярск на разном расстоянии от ТЭЦ-1, которая была выбрана в качестве ориентира (рис. 1). В соответствии с ГОСТом отбирали объединенные пробы, которые взяли за

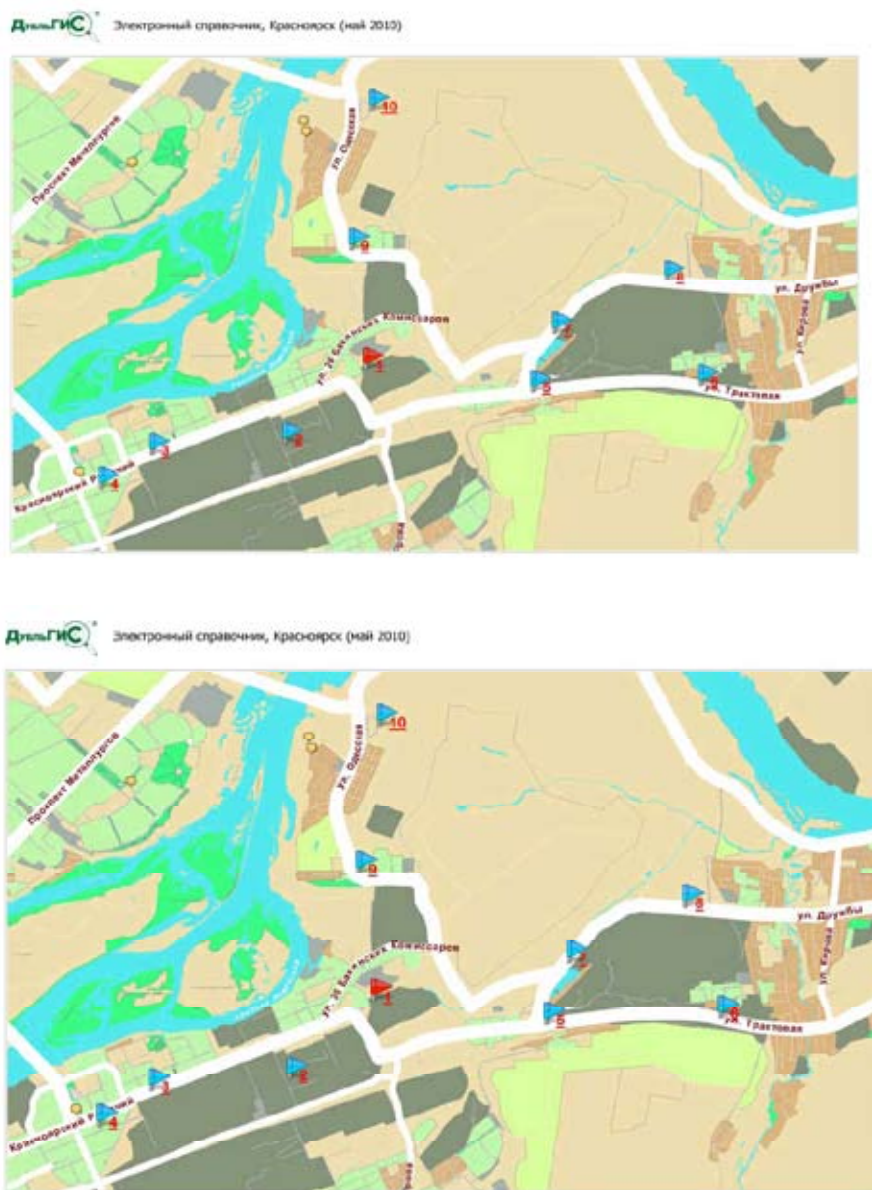


Рис. 1. Карта-схема района отбора проб снега

определенный период времени, вырезая керны размером 20x20 см на всю глубину снежного покрова.

В октябре и ноябре 2009 г. пробы отбирали исключительно в западном направлении от ТЭЦ-1: за 300, 1700, 3000, 4500 м, вдоль автомагистрали пр. им. газеты Красноярский рабочий. В марте отбирали пробы не только на различном расстоянии от ТЭЦ-1, но и в различных направлениях. В западном

направлении: 300, 1700, 3000, 4500 м, в юго-восточном направлении: проба 3000, 4500 м, в восточном направлении: 3000, 4500 м, в северном направлении: 1700, 4500 м.

Пробы снега переводили в талую воду при комнатной температуре в сборных емкостях. Пленки, образующиеся на поверхности талой воды и на стенках сборной емкости, смывали талой водой в сосуды для хранения пробы. После полного таяния пробы были от-

фильтрованы через целлюлозно-бумажные фильтры «Sartorius Stedim» с диаметром пор 0,45 мкм.

После предварительной подготовки в пробах определяли анионный состав и некоторые тяжелые металлы. Во взвеси на фильтрах устанавливали качественный состав твердых частиц, находящихся в пробах снега.

2. Методы измерения

Определение анионного состава водной фракции

Анионный состав проб определяли на ионном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence, снабженном разделяющей колонкой Shodex IC SI-90 4E размером 250x4 мм. В качестве элюента применяли водный раствор карбоната и гидрокарбоната натрия: 1,8 мМ Na_2CO_3 + 1,7 мМ NaHCO_3 .

Стандартные растворы смеси анионов, содержащие фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат-, сульфат-ионы, готовили из исходных растворов государственных стандартных образцов (ГСО) концентрацией 1000 мг/л, внося соответствующие аликвоты исходных растворов в мерную колбу и доводя до метки бидистиллированной водой. Скорость потока элюента 1,0 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл.

Определение анионного состава проб проводили в ЦКП СФУ.

Полный элементный анализ водной фракции

Определение металлов в подготовленных фильтрах проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500a (Agilent Technologies, США). Пробы разбавляли в 125 раз раствором HNO_3 (0,3 масс.%) в деионизированной воде.

Деионизированная вода была получена с использованием системы очистки воды Direct-Q 3 UV (Millipore, Франция). Сопротивление очищенной воды составляло 18,2 МОм. Коммерческая азотная кислота аналитического качества была дополнительно очищена субперегонкой (ниже температуры кипения) на установке DuoPure (Milestone, Италия).

Определение металлов проводили в Институте химии и химической технологии СО РАН.

Качественный анализ твердой фракции

Твердую фракцию, оставшуюся на фильтре после фильтрования, анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Advant'X, Thermo Scientific (USA).

Определение проводили в ЦКП СФУ.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что в октябре и ноябре 2009 г. содержание нитрат- и сульфат-ионов закономерно уменьшается при удалении от ТЭЦ-1: NO_3^- с 6,82 до 0,89 и с 10 до 3,4 мг/л, SO_4^{2-} с 36,8 до 2 и с 75,2 до 13,27 мг/л в октябре и ноябре соответственно (рис. 2, 3). Вероятно, это связано с тем, что именно ТЭЦ-1 вносит значительный вклад в антропогенное загрязнение атмосферы и атмосферных осадков, загрязняя выпавший снег продуктами сгорания угля (в основном оксидами серы и азота).

Динамика распространения хлорид-ионов неоднозначна, это, очевидно, зависит от того, что в зимний период дороги и автомагистрали посыпают песчано-солевой смесью, содержащей, в том числе, и хлориды щелочных металлов.

На рис. 4 и 5 приведены концентрации фторид-ионов и алюминия в пробах снега, отобранных в октябре и ноябре 2009 г.

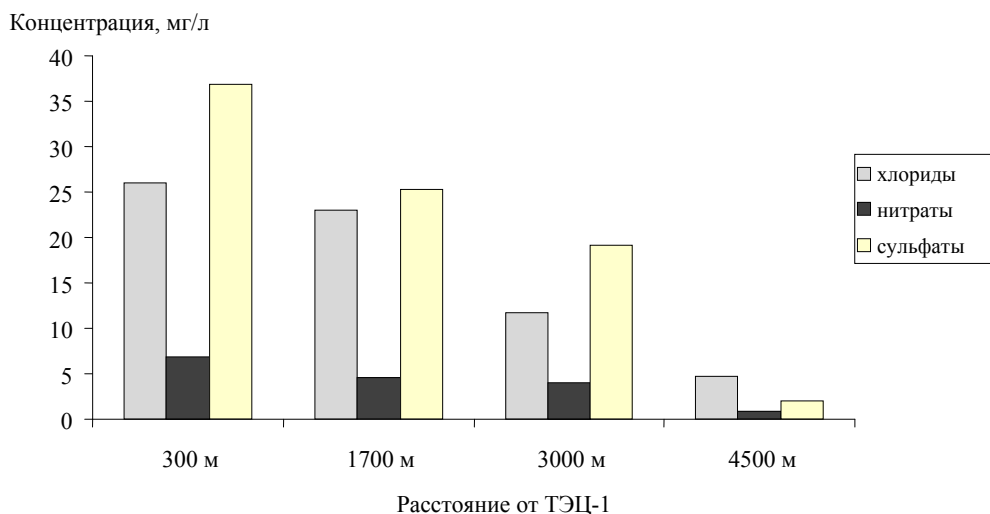


Рис. 2. Содержание Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} в пробах снега в зависимости от расстояния от ТЭЦ-1 (октябрь 2009 г.)

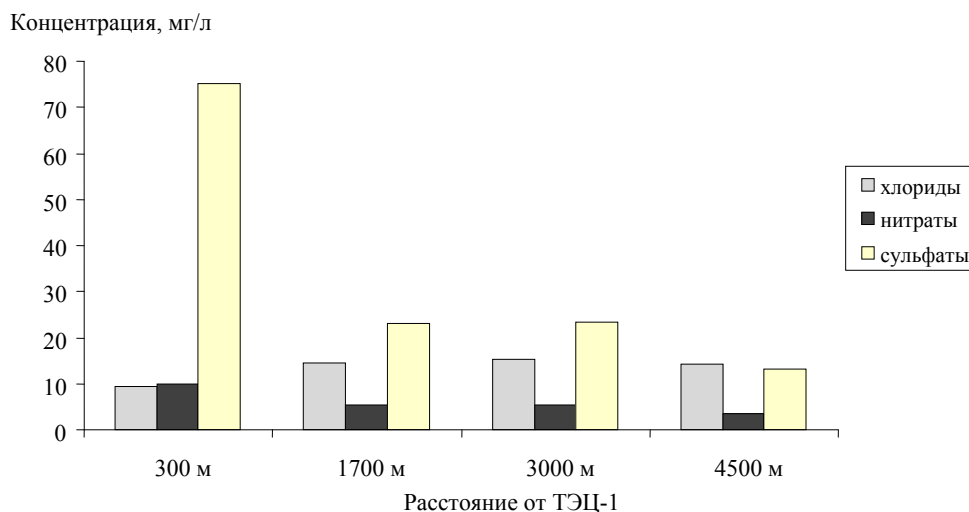


Рис. 3. Содержание Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} в пробах снега в зависимости от расстояния от ТЭЦ-1 (ноябрь 2009 г.)

При сопоставлении данных по изменению содержания ионов F^- и Al было сделано предварительное заключение о том, что источники поступления этих элементов различны. Так, например, Al может поступать в результате: 1) оседания глинистых частиц, содержащих алюмосиликаты [7] и перенесшихся ветровыми потоками, и в меньшей степени 2) воздушных выбросов предприятия РУСАЛ. Фторид-ионы появляются преимущественно в результате деятельности РУСАЛа [8].

По результатам исследования было выявлено, что на распределение металлов в зависимости от удаленности от ТЭЦ-1 может влиять ряд факторов, связанных как с технологическими процессами промышленных объектов, находящихся в рассматриваемом районе, так и с близостью автомагистрали от пунктов отбора.

В марте 2010 г. нами было проведено более широкое исследование изучаемой территории. Пробы отбирались не только на различных расстояниях, но и в различных

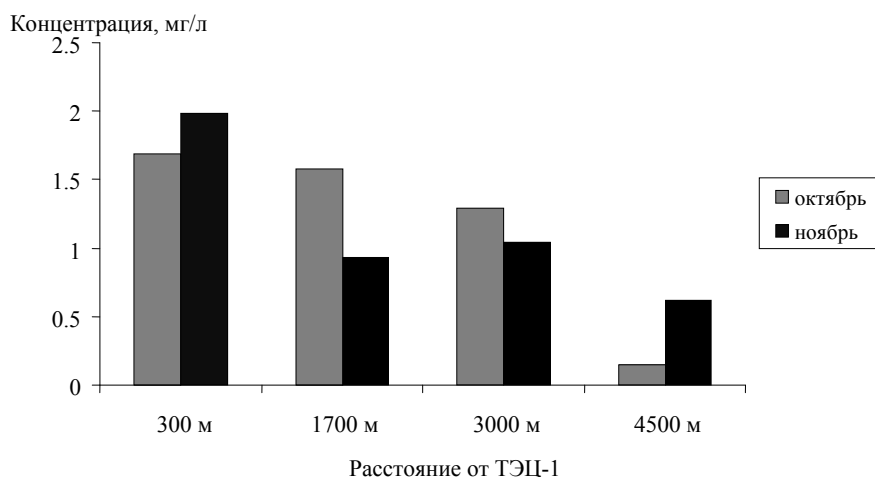


Рис. 4. Содержание ионов F- в пробах снега в зависимости от расстояния от ТЭЦ-1 (2009 г.)

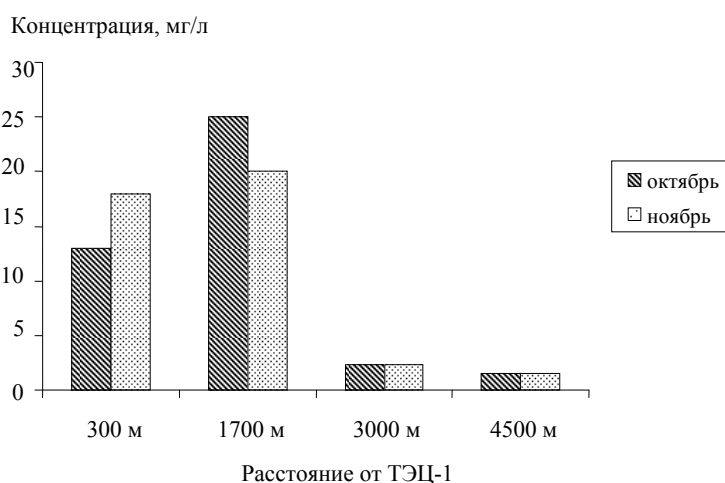


Рис. 5. Содержание Al в пробах снега в зависимости от расстояния от ТЭЦ-1 (2009 г.)

направлениях по сторонам света от контрольной точки ТЭЦ-1 (табл. 1, 2).

В результате этого исследования было выявлено, что концентрация неорганических анионов и металлов в каждом пункте отбора зависит от направления и расстояния от выбранной контрольной точки ТЭЦ-1. По данным сайта Гидрометцентра, в Красноярске около 70 % времени ветер дует с юго-запада и запада. Следовательно, загрязнения переносятся воздушными потоками в восточном и северо-восточном направлениях от места выброса. Впоследствии часть аэрозолей выпадает в виде атмосферных осадков на различных

расстояниях. Проведенные исследования показали, что в восточном направлении наблюдается наибольшая концентрация загрязняющих веществ на расстоянии до 4500 м от точки контроля, что не противоречит официальной информации Гидрометцентра.

Выявленное нами увеличение концентрации неорганических анионов и металлов связано с интенсивностью и направлением работы различных промышленных объектов, находящихся в рассматриваемом районе, с близостью расположения дорожных магистралей в пунктах отбора проб, а также расстояния от контрольного загрязнителя

Таблица 1. Концентрация неорганических анионов в пробах снежного покрова в зависимости от расстояния от ТЭЦ-1 и направления отбора проб (март 2010 г.)

Направление	Расстояние от ТЭЦ-1, м	Концентрация, мг/л			
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Север	1700	1.55±0.01	4.75±0.02	3.17±0.01	13.2±0.01
	4500	1.94±0.01	81.7±0.8	5.6±0.2	33.4±0.3
Юго-Восток	3000	0.56±0.01	5.36±0.01	2.73±0.01	16.58±0.03
	4500	0.73±0.01	7.67±0.03	4.23±0.01	30.1±0.1
Запад	300	1.62±0.01	3.24±0.03	2.68±0.01	51.8±0.4
	1700	0.78±0.01	7.02±0.01	2.01±0.01	8.57±0.05
	3000	1.13±0.01	36.78±0.02	3.37±0.01	29.5±0.2
	4500	1.20±0.01	5.58±0.01	0.69±0.01	11.78±0.03
Восток	3000	1.14±0.01	11.86±0.02	3.96±0.01	22.4±0.1
	4500	1.12±0.01	15.15±0.01	5.53±0.01	22.7±0.1

Таблица 2. Концентрация металлов в пробах снежного покрова в зависимости от расстояния от ТЭЦ-1 и направления отбора проб (март 2010 г.)

Направление	Расстояние от ТЭЦ-1, м	Концентрация, мкг/л								
		Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Hg ₂ ²⁺
Север	1700	3100	0	1400	760	0	15	260	0	71
	4500	580	0	3700	210	0	17	430	1.9	44
Юго-Восток	3000	33	16	110	22	73	7.3	1.2	0.65	0.46
	4500	9.4	1.2	150	5.7	7.6	6.2	0.073	0.64	0.2
Запад	300	1800	10	340	7.8	160	4.1	2.4	0.74	0.3
	1700	75	2	72	8.3	6.4	11	0.55	0.47	0.27
	3000	23	0.7	100	18	2.3	8.3	0.03	1.6	0.15
	4500	280	24	250	56	120	12	2.3	1.4	0.26
Восток	3000	1100	0	5400	520	0	20	1.1	0.71	0.59
	4500	120	1.3	100	7.3	1.2	2.6	0.13	0.67	0.26

ТЭЦ-1 и направления воздушных масс, переносимых в зимний сезон, во время выпадения всего объема осадков, т. е. с октября по март включительно.

Полученные предварительные данные по содержанию элементов в твердых фракциях проб снега показали хорошую сходимость с результатами, полученными для талой воды. Они могут служить предварительным подтверждением того, что загрязнение снега происходит не только жидкими и газообразными аэрозолями, но и твердыми частицами, посту-

пающими в окружающую среду, как в результате выброса предприятий, так и в результате переноса частиц грунта ветровым потоком.

Для изучения зависимости между содержаниями металлов и анионов, а также установления соединений, в которых они находятся в атмосфере и атмосферных осадках, был применен корреляционный анализ. Данный анализ проводили как отечественные, так и зарубежные ученые при мониторинге загрязнений окружающей среды для того, чтобы предположить наиболее

вероятный состав соединений веществ-загрязнителей.

В результате были выявлены следующие зависимости. Установлено, что в октябре 2009 г. наибольшей корреляционной зависимостью обладают Fe^{3+} и SO_4^{2-} (0,95), Cu^{2+} и Cl^- (0,84), а наибольшей отрицательной корреляционной зависимостью – Pb^{2+} и Cl^- (-0,98), Pb^{2+} и SO_4^{2-} (-0,96), Pb^{2+} и NO_3^- (-0,94), Pb^{2+} и F^- (-0,86).

По приведенным выше данным видно, что в атмосферных осадках ионы Fe^{3+} находятся в виде сульфатов, ионы Cu^{2+} – в виде хлоридов. Ионы Pb^{2+} , вероятнее всего, образуют органические соединения, так как со всеми изученными неорганическими анионами образуют отрицательную корреляционную зависимость.

В ноябре 2009 года наибольшей корреляционной зависимостью обладают: Cu^{2+} и Cl^- (0,99); Fe^{3+} и Cl^- (0,98); Co^{2+} и F^- (0,97), Co^{2+} и NO_3^- (0,99), Co^{2+} и SO_4^{2-} (0,97); Zn^{2+} и F^- (0,93), Zn^{2+} и NO_3^- (0,93), Zn^{2+} и SO_4^{2-} (0,86). Наибольшей отрицательной корреляционной зависимостью обладают: Pb^{2+} и F^- (-0,97), Pb^{2+} и NO_3^- (-0,97), Pb^{2+} и SO_4^{2-} (-0,92), Pb^{2+} и Cl^- (-0,74); Fe^{3+} и SO_4^{2-} (-0,99), Fe^{3+} и F^- (-0,95), Fe^{3+} и NO_3^- (-0,96); Co^{2+} и Cl^- (-0,82); Cu^{2+} и SO_4^{2-} (-0,96), Cu^{2+} и NO_3^- (-0,91), Cu^{2+} и F^- (-0,90).

Таким образом, установлено, что в ноябре корреляционной зависимостью обладает большее число металлов и анионов, что связано с постепенным накоплением металлов и анионов в снежном покрове и дальнейшим вступлением их в различные химические реакции; это приводит к образованию различных стойких соединений. Также видно, что свинец со всеми изученными анионами образует отрицательную корреляционную зависимость, то есть не образует ни с одним из

данных анионов неорганических соединений. Таким образом, вероятно, что свинец находится в связанном органическом состоянии и попадает в атмосферу и атмосферные осадки с выхлопными газами автотранспорта.

В марте наибольшей корреляционной зависимостью обладают: Al^{3+} и F^- (0,87), Al^{3+} и SO_4^{2-} (0,85), Fe^{3+} и SO_4^{2-} (0,91), Mn^{2+} и F^- (0,84). Наибольшей отрицательной корреляционной зависимостью обладают: Pb^{2+} и NO_3^- (-0,83), Pb^{2+} и Cl^- (-0,77), Pb^{2+} и SO_4^{2-} (-0,98), Pb^{2+} и F^- (-0,78).

Другими словами, в атмосферных осадках ионы Al^{3+} находятся в виде фторидов и сульфатов, ионы Fe^{3+} – в виде сульфатов, Mn^{2+} – в виде фторидов. Ионы Pb^{2+} , вероятнее всего, образуют органические соединения.

Заключение

В результате проведенных исследований установлен состав основных неорганических загрязнителей снежного покрова. Содержание анионов Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и металлов Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} зависит от времени отбора проб, от удаленности от предприятий, а также от направления переносимых воздушных потоков. Содержание элементов в твердой фракции хорошо коррелирует с содержанием элементов в талой воде.

В соответствии с проведенным корреляционным анализом нами было сделано предварительное заключение, что ионы Pb^{2+} находятся преимущественно в виде металлорганических соединений, т.е. поступают в окружающую среду в результате интенсивного функционирования автотранспорта, где соединения свинца добавляются в топливо в качестве присадок.

Список литературы

1. Робинсон Э. Распределение и превращение загрязняющих атмосферу веществ / Э.Робинсон. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 536 с.
2. Андрухова Т.В. Изучение элементного состава аэрозольных загрязнений снежного покрова г. Барнаула / Т.В. Андрухова, А.П. Бочкар, И.П. Чефранов // Журнал АГУ. – 2005. – №6. – С. 36-41.
3. Василенко В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 182 с.
4. Ершов Г.Л. Оценка степени загрязнения снега вблизи автодорог с интенсивным движением автотранспорта / Г.Л. Ершов, Р.Г. Парасич // Вестник Омского государственного педагогического университета. – 2006. – №41. – 5 с.
5. Рихтер Г.Д. Роль снежного покрова в физико – географическом процессе / Г.Д. Рихтер. – Л. : Гидрометеиздат, 1989. – 189 с.
6. ГОСТ 17.1.5.05-85 Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 26 с.
7. Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Е.И. и др. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов. – СПб: Недра, 1998. 352 с.
8. Бондарева Л.Г., Калякина О.П., Бурмакина Г.В. и др. Исследование анионного состава объектов окружающей среды промышленной зоны г. Красноярск методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза// Журнал СФУ. Химия. – 2009. – №4. – С.368-376.

Environmental Monitoring of Anthropogenic Pollution of Snow Cover of One of the Industrial Districts of Krasnoyarsk

**Elena S. Rogovenko, Natalya V. Blinnikova,
Alexander A. Shubin and Lydia G. Bondareva**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Monitored the content of impurities in snow samples in the industrial district of Krasnoyarsk (Leninsky district). Was determined by the composition of major inorganic pollutants the snowpack. It was established that the content of anions Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and metal Al³⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Hg²⁺ depends on the time of sampling, the distance from the enterprises, as well as the direction of portable air flow. The content of elements in the solid fraction of snow correlates with the content of elements in the melted water. We have made a preliminary conclusion that the ions Pb²⁺ are located mainly in the form of organometallic compounds, into the environment as a result of intensive operation of vehicles, where lead compounds are added to the fuel as additives.

Keywords: aerosol pollution, snow, Krasnoyarsk, mass spectrometry.
