ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ ПРИБРЕЖНОЙ ЧАСТИ Р. БАРНАУЛКИ

Л.А. Долматова, М.А. Гусева

Исследован уровень загрязнения снега органическими веществами в прибрежной части водосборного бассейна р. Барнаулки. Показано, что уровень загрязненности снега органическими веществами в 2002 г. был в 1,5–2 раза ниже, чем в 2000 г.

ВВЕДЕНИЕ

Снег является отличным сорбентом – накопителем различных веществ, переносимых ветром или выпадающих вместе с атмосферными осадками. Уровень загрязненности снега органическими веществами характеризует степень загрязнения ими водосборного бассейна зимой и поступление весной с талыми водами в водотоки и водоемы.

В рамках гранта РФФИ № 99-05-64600 при выполнении раздела “Сезонные изменения уровня загрязненности и условия, влияющие на биодоступность загрязняющих веществ в реке в зоне влияния крупного промышленного центра (на примере р. Барнаулки)” в различные гидрологические периоды 1999-2000 гг были проведены исследования снежного покрова, воды, поровой воды, донных отложений и почв водосборного бассейна Барнаулки на содержание органических токсикантов. Первые результаты опубликованы [1-3]. В продолжение начатых исследований в 2002 г. изучали содержание органических веществ в снеге, воде, донных отложениях прибрежной части водосборного бассейна р. Барнаулки в периоды зимней, осенней межени и весеннего половодья.

Целью предлагаемой работы является оценка уровня загрязненности снега в прибрежной части р. Барнаулки органическими веществами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы снега отбирали в пластиковые мешки, транспортировали в лабораторию и хранили на холоде до анализа. Снег перед анализом размораживали при комнатной температуре в стеклянной посуде и далее проводили анализы с талой водой как обычной природной.

Определение окисляемости проводили в свежеотобранных пробах талой воды или консервировали раствором серной кислоты (1:3) из расчета 1 мл на 1 л. Консервированные пробы хранили при температуре 3-5° С в течение суток.

Определение фенолов проводили после таяния проб снега не позднее, чем через 4 ч. Если анализ не мог быть выполнен в срок, консервировали пробу добавлением 4 г едкого натра на 1 л воды (образующиеся феноляты более стойкие), хранили при температуре 2-4° С в течение 3-4 суток.

Нефтепродукты (НП) сразу же после таяния снега трижды экстрагировали трихлорметаном порциями по 50 мл из подкисленной (до pH<5) талой воды. Экстракты объединяли и сушили над слоем сульфата натрия. После этого в течение 3-4 дней проводили анализ экстракта на содержание НП.

Методы анализа органических веществ в снеге были ранее описаны [2-5]: перманганатная окисляемость (ПО) – по Кубелю, дихроматная окисляемость (ХПК) – с дихроматом калия, летучие фенолы – фотометрический с 4-аминоантипирином и нефтепродукты – колоночная хроматография с гравиметрическим окончанием.

Был исследован снег на территории, прилегающей к берегам р. Барнаулки в ее среднем и нижнем течении (табл. 1). За прошедшие годы произошли некоторые изменения в условиях отбора проб. Так, в точке 4 (Лесной пруд) были убраны шлюзы и спущено водохранилище, а главный антропогенный источник загрязнения р. Барнаулки органическими веществами в точке 6 – Алтайский завод агрегатов (АЗА) перешел с жидкого топлива (нефть, мазут) на более экологически чистое – газ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общие показатели содержания органического вещества в снеге (окисляемость).

На рис.1-2 представлены данные о содержании органических веществ, определяемых как ПО, ХПК в пробах снега и их соотношения. Суммарное количество содержащегося в воде (или талой воде) органического ве-

Таблица 1

Точки отбора проб на анализ органических токсикантов

номера точек	привязка к местности
1	с. Зимино Ребрихинского района, мост, левый берег
2	с. Черемное Павловского района, водозабор, левый берег
3	ниже с. Борзовая Заимка, Центральный район г. Барнаула, левый берег
4	ниже пляжа «Лесной пруд», левый берег
5	ниже устья р. Пивоварки, пешеходный мост, правый берег
6	ниже АЗА (Алтайский завод агрегатов), левый берег
7	район Старого базара, мост через р. Барнаулку, правый берег

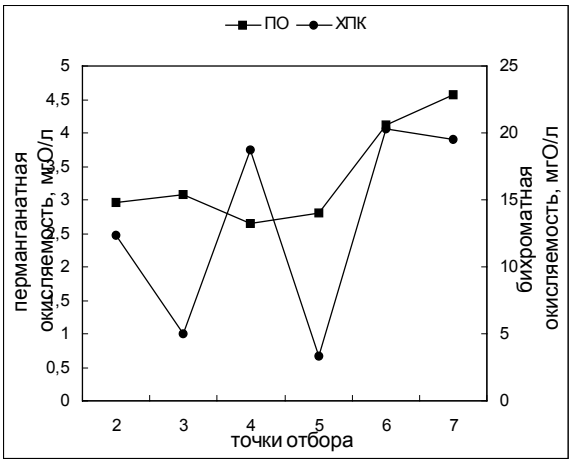

Рис. 1. Изменение общих показателей содержания органического вещества в снеге прибрежной части на различных участках водосборного бассейна р. Барнаулки

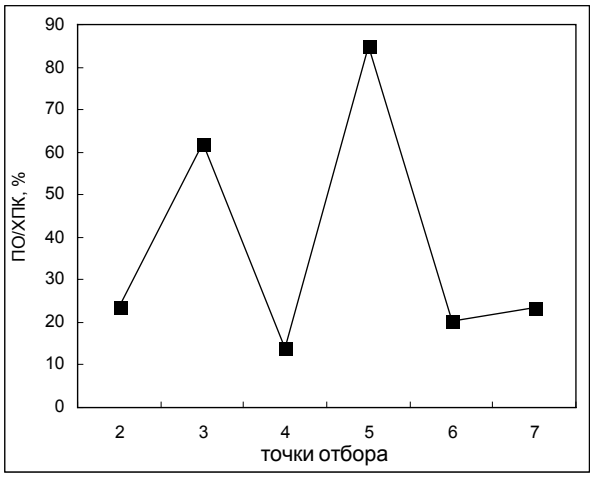

Рис 2. Изменение содержания трудноокисляемого органического вещества в снеге прибрежной части на различных участках водосборного бассейна р. Барнаулки

щества определяют косвенным методом по количеству кислорода в миллиграммах, расходуемого на его окисление, в 1 л воды (окисляемость воды). Наиболее широко применяются определения перманганатной окисляемости в кислой среде и дихроматной окисляемости, которые характеризуют качественно разные компоненты органического вещества. Величина ПО характеризует содержание свежеобразованного легкоокисляемого органического вещества. Дихроматная (бихроматная) окисляемость или химическое потребление кислорода служит для определения суммарного содержания органического вещества.

Качественный состав органического вещества характеризуется отношением ПО/ХПК. В случае преобладания окрашенных гумусовых соединений это отношение ниже 40%. Если ПО/ХПК больше 40%, то органическое вещество состоит из свежеобразованных соединений.

Изменение концентрации свежеобразованного легкоокисляемого органического вещества в снеге на различных участках водосборного бассейна р. Барнаулки происходит в пределах: 2,64 мгО/л (Лесной пруд) – 4,56 мгО/л (устье р. Барнаулки), возрастая в черте г. Барнаула. В точках Черемное и Борзовая Заимка ПО имеет невысокие значения: 2,96 и 3,08 мгО/л. Затем в районе Лесного пруда ПО снижается до 2,64 мгО/л, а в точке ниже устья Пивоварки она возрастает до 2,8 мгО/л, вследствие влияния канализационных вод р. Пивоварки, не замерзающей зимой. В устье Барнаулки ПО достигает максимального значения (4,56 мгО/л). Изменение ПО удовлетворительно коррелирует с изменением концентрации летучих фенолов в снеге (коэффициент корреляции r = 0,86).

В отличие от ПО дихроматная окисляемость (см. рис. 1) снега изменяется неравномерно, скачкообразно с максимумами в районе Лесного пруда (18,7 мгО/л) и АЗА (20,3 мгО/л) и минимумами в точках Борзовая Заимка (4,96 мгО/л) и ниже устья Пивоварки (3,30 мгО/л).

Отношение ПО/ХПК характеризует долю легко- и трудноокисляемого органического

вещества в снеге. В зависимости от максимумов ХПК наблюдается преобладание доли трудноокисляемого органического вещества гумусового происхождения во всех точках, кроме Борзовой Заимки и ниже устья Пивоварки – (рис. 2). В этих точках в снеге преобладает свежеобразованное легкоокисляемое органическое вещество.

Нефтепродукты и фенолы. Нефтепродукты и фенолы относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды, в которые они могут поступать и с талыми снеговыми водами в половодье.

Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ. Понятие «нефтепродукты» условно ограничивается только углеводородной фракцией (алифатические, ароматические, алициклические углеводороды), которая составляет 70-90% от суммы всех веществ, присутствующих в нефти и продуктах ее переработки [5]. Содержание нефтепродуктов в речной воде и атмосферных осадках колеблется в довольно широких интервалах и обычно составляет сотые или десятые доли миллиграмма на литр.

Распределение концентрации НП в снеге (рис. 3) неравномерно. Для него характерно снижение до точки Борзовая Заимка (местность мало обжитая в зимнее время – дачный поселок, <0,03 мг/л), затем подъем в точках Лесной пруд и ниже устья Пивоварки (0,13 мг/л). К устью Барнаулки концентрация падает до 0,07 мг/л.

Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма живых организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ. Ежедневно человек может выделять до 150 мг фенолов всеми выделительными системами своего организма. Подобное происходит и с животными. Фенолы – соединения нестойкие и подвергаются биохимическому и химическому окислению.

Концентрация фенолов в снеге (рис. 3) плавно возрастает от < 0,5 (Черемное) до 15,0 мкг/л (АЗА) и незначительно падает к устью Барнаулки (12,0 мкг/л). Это происходит закономерно с увеличением антропогенной нагрузки на местность.

Различный характер пространственного распределения концентрации НП и фенолов (рис. 3) в черте города связан, по-видимому, с переходом АЗА на газовое топливо. В предыдущие годы исследования [2,3] это распределение для обоих токсикантов имело одинаковую тенденцию повышения концентрации в городской черте. Снег в этих точках был загрязнен НП от выбросов заводской ТЭЦ, а фенольное загрязнение, по-видимому, связано с поступлениями бытового мусора от свалки снега в Центральном районе г. Барнаула.

Сравнительный анализ содержания органических веществ в 2000 и 2002 гг. показал (табл. 2), что в 2000 г. все рассматриваемые показатели содержания органического вещества в снеге (ПО, ХПК, НП и фенолы) возрастали с увеличением антропогенной нагрузки на всем промежутке прибрежной части р. Барнаулки от среднего до нижнего течения. Среднегодовые концентрации этих веществ в снеге в 2000 г. были выше, чем в 2002 г. в 1,5-2 раза. Зима 2000 г. была длительная и снежная. На отдельных точках в марте 2000 года во время отбора проб высота снежного покрова достигала 1,0-1,2 м. Поэтому результаты анализа органических веществ в снеге отображают действительное их накопление в течение зимы 2000 г. Зимой 2002 г. были другие климатические условия: невысокие температуры, мало снега, часто была оттепель, и снег таял, не успев накопиться. В этом году во время отбора проб самая большая высота снегового покрова (0,3 м) наблюдалась в прибрежной части в районе Черемного. В 2002 г. концентрации НП и ХПК изменялись скачкообразно, а фенолов и ПО испытывали те же тенденции, что и в 2000 году. В районе АЗА наблюдали снижение концентрации НП, ПО и ХПК, по-видимому, в связи со сменой топлива, о чем было сказано выше.

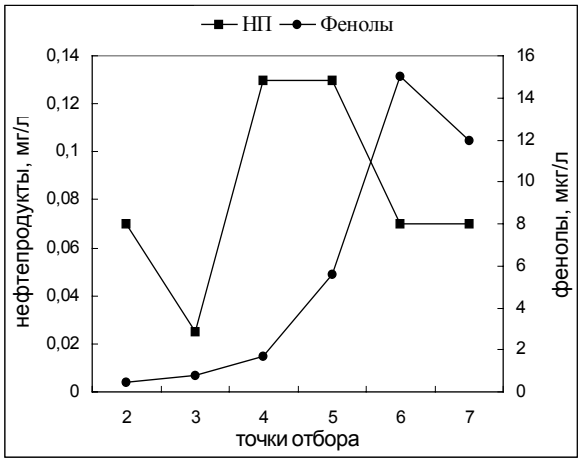

Рис. 3. Распределение концентрации нефтепродуктов и фенолов в снеге

Таблица 2

Содержание органических веществ в снеге прибрежной части бассейна р. Барнаулки в разные годы

точки	ПО, мгО/л		ХПК, мгО/л		ПО/ХПК, %		НП, мг/л		фенолы, мкг/л	
	2000*	2002	2000*	2002	2000*	2002	2000	2002	2000	2002
2	2,96	2,96	18,8	12,4	16,3	23,9	0,23	0,07	5,82	<0,5
3	2,24	3,08	12,4	4,96	18,1	62,1	0,04	<0,03	4,90	0,75
4	7,99	2,64	8,90	18,7	89,8	14,1	0,06	0,13	10,5	1,7
5	8,42	2,80	25,3	3,30	33,3	84,8	0,10	0,13	9,88	5,6
6	8,50	4,12	24,0	20,3	35,4	20,3	0,42	0,07	10,4	15,0
7	10,1	4,56	18,1	19,5	55,8	23,4	0,07	0,07	11,6	12,0

*Результаты анализа ПО, ХПК и ПО/ХПК, любезно предоставлены сотрудниками аналитического центра ИВЭП СО РАН Т.Г. Серых и В.Н. Морозовой.

Снижение концентрации органических веществ в снеге 2002 г. не означает, что в поверхностные воды Барнаулки их также попало мало, как показывают зарегистрированные концентрации этих веществ. Нами не учитывались предыдущие зимние месяцы, в течение которых выпадали и таяли снежные осадки.

Таблица 3

Изменение концентрации нефтепродуктов и фенолов в снеге и воде р. Барнаулки в период зимней межени (ЗМ) и весеннего половодья (ВП)

точки	нефтепродукты, мг/л			фенолы, мкг/л		
	снег	вода		снег	вода	
		ЗМ	ВП		ЗМ	ВП
2	0,07	0,17	0,03	<0,5	1,5	<0,5
3	< 0,03	0,13	0,07	0,75	1,25	<0,5
4	0,13	0,17	0,07	1,7	1,0	0,5
5	0,13	0,20	0,10	5,6	0,5	7,6
6	0,07	0,57	0,17	15,0	1,8	4,85
7	0,07	0,60	0,13	12,0	2,7	4,2

В таблице 3 приведены концентрации нефтепродуктов и фенолов в снеге и воде в периоды зимней межени и весеннего половодья в р. Барнаулке в 2002 г. В период зимней межени концентрации нефтепродуктов в воде были выше, чем в снеге во всех точках наблюдения. В период половодья происходит снижение концентрации НП в воде, так как, по-видимому, сказалось разбавляющее влияние талых вод. Для концентрации фенолов в воде в период зимней межени харак-

терны более низкие значения, чем в снеге. В период половодья проявляется загрязняющее влияние талых вод на речные: происходит увеличение концентрации фенолов в поверхностных водах.

ВЫВОДЫ

1. Уровень загрязненности снега органическими веществами в 2002 г. ниже в 1,5-2 раза ранее наблюдавшегося (2000 г.).

2. Снег в прибрежной части р. Барнаулки загрязнен фенолами и нефтепродуктами.

3. В процессе снеготаяния наблюдается разбавляющее влияние талых вод на концентрацию нефтепродуктов и загрязняющее влияние на концентрацию фенолов в поверхностных водах р. Барнаулки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматова Л.А., Михайленко М.А., Рязанцев К.И. Мониторинг некоторых органических токсикантов в воде и снеге р. Барнаулки // Полифункциональные химические материалы и технологии: Тез. докл. областн. конф. – Томск, 2000. – С. 51-52.

2. Долматова Л.А.. Базарнова Н.Г., Куряшкина О.Н. Нефтепродукты в различных объектах экосистемы р. Барнаулки. // Известия АлтГУ. – 2002. –№ 3 (25). – С. 9-13.

3. Долматова Л.А., Михайленко М.А, Егорова Л.С. Фенолы в объектах экосистемы р. Барнаулки. // Известия АлтГУ (в печати).

4. Алекин О.А. Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 443 с.

5. Руководство по гидрохимическому анализу поверхностных вод суши // Под ред. А.Д. Семенова. - Л.: Гидрометеоиздат, 1977.