

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ГОРОДА БАРНАУЛА

О.В. Коробка, Е.А. Овчаренко, А.Н. Эйрих, Т.Г. Серых,
Е.Ю. Дрюпина, Т.С. Папина

В работе проведено исследование химического состава атмосферных осадков г. Барнаула в холодный период года. Установлено, что обратная корреляционная зависимость между количеством выпавших осадков (отдельно для снега и дождя) и содержанием анионов, биогенных элементов, органических веществ, определяемых по ХПК, и тяжелых металлов проявляется по-разному. Основными источниками токсичных металлов в атмосферных осадках г. Барнаула, наряду с локальными выбросами, могут быть предприятия северо-восточного Казахстана (г. Зыряновск и г. Усть-Каменогорск).

Ключевые слова: снег, дождь, загрязняющие вещества, анионы, тяжелые металлы.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферные осадки являются показателем качества окружающей среды [1]. Аккумулируя загрязняющие вещества из атмосферного воздуха, они переносят их в почву и водные объекты, что приводит к нарушению природного экологического равновесия. Качество атмосферного воздуха является определяющим фактором, как природной среды, так и здоровья населения. На поступление и распределение загрязняющих веществ в атмосфере города влияет множество факторов, как техногенных (отходы промышленных предприятий, выхлопные газы автомобилей и продукты сгорания углей при эксплуатации ТЭЦ), так и природно-климатических (температура воздуха, скорость, сила и направление ветра и т.д.) и социальных (застройка и нарушение почвенного покрова). Региональный и дальний перенос загрязняющих веществ осуществляется за счет циркуляционных атмосферных процессов. Поступающие в атмосферу загрязняющие вещества, подхваченные воздушными потоками, могут переноситься на расстояние от нескольких сот до нескольких тысяч километров. Поэтому изучение химического состава атмосферных осадков позволяет не только оценить существующий уровень загрязнения городской атмосферы, но и идентифицировать источники этого загрязнения.

Цель нашей работы – исследование химического состава атмосферных осадков, выпадающих в черте г. Барнаула в холодный период года.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробоотбор осуществляли на открытой площадке крыши здания ИВЭП СО РАН с 30 октября 2013 г. по 3 марта 2014 г. Всего было проанализировано 23 пробы дождевой воды и снега. Отбор и подготовку проб для анализа проводили в соответствии с нормативными документами [2].

Пробы снега таяли в пластиковых контейнерах при комнатной температуре. Пробы дождя и талого снега фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм в атмосфере инертного газа (аргон) для разделения растворенных и взвешенных форм загрязняющих веществ [3]. Определение тяжелых металлов и анионов проводили в фильтрате. Для определения тяжелых металлов пробы подкисляли азотной кислотой марки о.с.ч. до $\text{pH} \leq 2$ [3]. Концентрации NO_2^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} определяли методом ионной хроматографии на приборе Dionex ICS-3000, содержание As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn - методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICAP-Qc. ХПК определяли в нефитрированных пробах спектрофотометрическим методом с предварительным разложением пробы в термостате при температуре 150 °С.

Необходимым условием при определении низких концентраций химических веществ в атмосферных осадках является соблюдение чистых условий отбора и подготовки проб. Для получения ультрачистой воды нами

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ГОРОДА БАРНАУЛА

была использована система очистки Simplicity, которая снижает содержание органических примесей в холостых пробах до менее 5 мкг/дм³. Очистку исходных кислот проводили с помощью перегонки на приборе Sub-boiling Distillation System DST-1000. В результате, использование высокочувствительных методов анализа в комбинации с соблюдением особо чистых условий процедуры отбора и пробоподготовки позволили снизить пределы обнаружения определяемых анионов до 0,02 – 0,002 мкг/дм³, микроэлементов до 0,0001 – 0,00001 мкг/дм³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение химического состава атмосферных осадков позволяет получить информацию об уровне загрязнения приземного воздуха на территории города, а также о возможных источниках их эмиссии.

Анионы

На основе полученных результатов анализа химического состава атмосферных осадков (таблица 1) были рассчитаны коэффициенты корреляции определяемых загрязняющих веществ, которые показали, что существует прямая корреляционная зависимость содержания анионов, биогенных элементов и органических веществ, определяемых по ХПК (рис. 1). Коэффициенты парной корреляции составляли: 0,79 (ХПК/ NH_4^+); 0,78 (ХПК/ NO_3^-); 0,83 (ХПК/ Cl^-); 0,47 (ХПК/ SO_4^{2-}); 0,80 (ХПК/ PO_4^{3-}).

Таблица 1 - Содержание определяемых веществ в пробах осадков (дождь, снег) и диапазон их варьирования, мкг/дм³

Показатель	Диапазон варьирования	Среднее значение
F^-	0,03-0,94	0,49
Cl^-	0,04-7,18	3,61
NO_2^-	0,004-0,21	0,11
NO_3^-	0,21-9,28	4,75
SO_4^{2-}	0,57-7,96	4,27
PO_4^{3-}	0,005-0,12	0,06
NH_4^+	0,07-2,72	1,40
ХПК	4-48,4	26,2

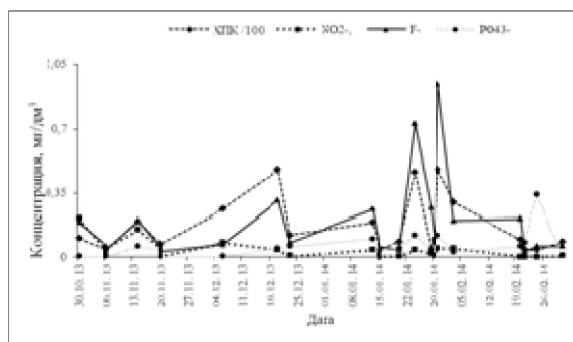
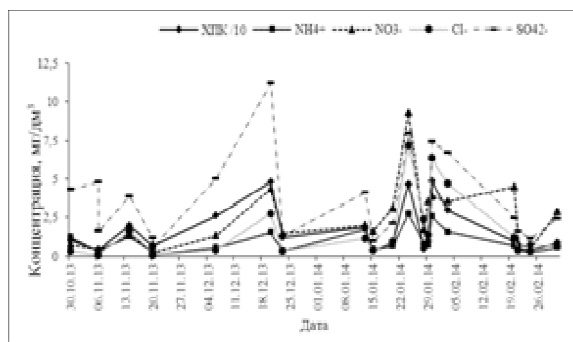


Рисунок 1 - Синхронное изменение содержаний определяемых веществ в атмосферных осадках г. Барнаула

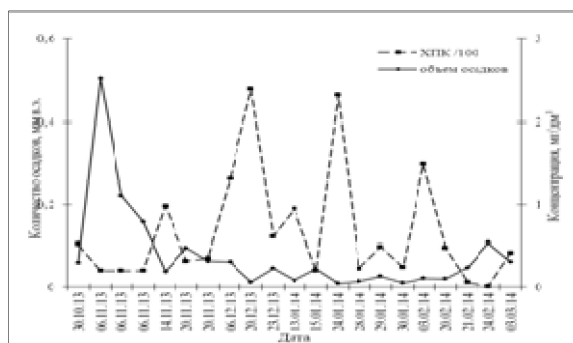


Рисунок 2 - Зависимость изменения ХПК от количества осадков

Из рисунка 2 видно, что существует обратная зависимость между ХПК и количеством осадков (коэффициенты парной корреляции составляют – 0,52 для дождя и – 0,49 для снега). Поскольку концентрация ХПК и изучаемых ионов находятся в прямой зависимости между собой, а между ХПК и количеством осадков наблюдается обратная корреляционная связь, следовательно, между концентрациями ионов и объемом выпавших осадков также прослеживается обратная корреляция. Коэффициенты парной корреляции между концентрациями веществ и количеством выпавшего снега составляли: – 0,88 для NO_2^- ; – 0,53 (NO_3^-); – 0,70 (SO_4^{2-}); – 0,59

(PO_4^{3-}); $-0,74$ (Cl^-); $-0,75$ (F^-); $-0,79$ (NH_4^+). Для дождя они составили: $-0,42$ (NO_2^-); $-0,37$ (NO_3^-); $-0,35$ (PO_4^{3-}); $-0,38$ (Cl^-); $-0,4$ (F^-); $-0,36$ (NH_4^+). Тем самым можно сделать вывод, что, для снега прослеживается более сильная обратная корреляционная зависимость между количеством выпавших осадков и содержанием определяемых в них веществ, чем для дождя.

Тяжелые металлы

Анализ полученных данных показывает, что содержание тяжелых металлов (ТМ) в атмосферных осадках в период с 30 октября 2013 г. по 3 марта 2014 г. варьирует в широких пределах (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2 - Содержание растворенных форм микроэлементов в атмосферных осадках г. Барнаула в холодный период 2013-2014 гг., мкг/дм³

Элемент	Min	Max	Среднее значение
Li	0,05	6,02	0,27
Al	0,1	1111	274
Cr	0,05	21,5	0,17
Mn	1,20	82	1,36
Co	0,05	1,3	0,13
Ni	0,30	3,77	1,85
Cu	0,80	97	10,6
Zn	1,74	312	165
As	0,16	4,22	0,47
Se	0,05	1,50	0,33
Cd	0,05	9,90	0,38
Pb	0,01	3,51	0,72
V	0,02	4,56	0,05
Ba	0,5	84	6,71
Fe	2,20	313	155

n (количество проб) – 32

При этом для тяжелых металлов наблюдается несколько другая зависимость, чем для анионов. Коэффициенты парной корреляции между концентрациями всех исследуемых металлов и количеством выпавшего дождя составляли от $(-0,55)$ до $(-1,0)$. В то время, как для атмосферных осадков, выпадавших в виде снега, такая обратная корреляционная зависимость прослеживалась только для Zn $(-1,0)$, Fe $(-0,48)$, Mn $(-0,60)$, Co $(-0,52)$, Cu $(-0,64)$, As $(-0,80)$, Cd $(-0,56)$, Ba $(-0,50)$. Для остальных металлов корреляционные зависимости между количеством выпавшего снега и содержанием в нем металлов не наблюдались. Последнее косвенно может указывать на то, что основными

источниками поступления данных металлов являются не только локальные городские, но и региональные выбросы, поступающие в городскую черту за счет среднего и дальнего атмосферного переноса.

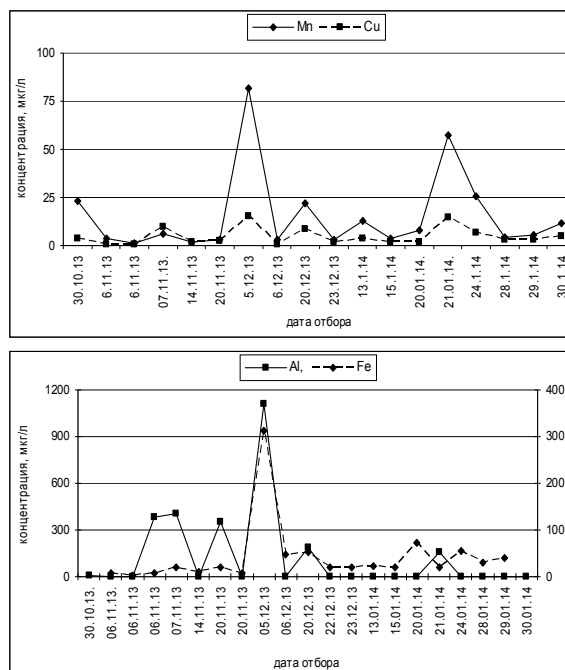


Рисунок 3 - Содержание растворенных форм тяжелых металлов в атмосферных осадках г. Барнаула, мкг/л 30.10.2013 – 31.01.2014

Максимальное содержание в осадках большинства определяемых тяжелых металлов (Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Fe, V, Pb, As, Se, Ba) приходилось на одну дату (05.12.2013). В этот день после небольших заморозков за счет вторжения на территорию Алтая влажных и теплых юго-западных воздушных масс произошло резкое потепление, понижение атмосферного давления до 745 мм. рт.ст. и выпадение осадков в виде дождя. При этом траектория движения воздушных масс проходила через Восточно-Казахстанскую область, промышленные города которой, в первую очередь Зыряновск и Усть-Каменогорск, могли быть основными источниками эмиссии металлов в атмосферу, которые затем с осадками выпали на территорию Алтая.

Вывод

Исследования атмосферных осадков выпавших на территорию г. Барнаула за период с 30.10.2013 по 3 марта 2014 показали, что

содержание в них загрязняющих веществ широко варьирует.

Было определено, что для анионов прослеживаются наиболее высокие значения обратной корреляционной зависимости между их содержанием и количеством осадков, выпавших в виде снега, чем для осадков, выпавших в виде дождя. При этом для тяжелых металлов наоборот наблюдается более высокая обратная корреляция для дождя, чем для снега.

Максимально высокие концентрации тяжелых металлов наблюдались в осадках, пришедших на территорию Алтая с юго-западными воздушными массами, траектория движения которых проходила над промышленными городами Восточно-Казахстанской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolff E.W. Review Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice // Antarctic Science – 1990. – P. 189-205.
2. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 (издание 2013 г.) Методика измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

Коробка Ольга Вячеславовна инженер Химико-аналитического центра (ХАЦ), (3852)36-46-75, Becker90@mail.ru, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)

Овчаренко Елена Алексеевна ведущий инженер Химико-аналитического центра (ХАЦ), (3852)36-46-75, ovcharenko@iwep.ru, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)

Эйрих Алла Николаевна, к.т.н., н.с. Химико-аналитического центра (ХАЦ), (3852)36-46-75, allnik608@gmail.com, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)

Серых Татьяна Гергиевна ведущий инженер Химико-аналитического центра (ХАЦ), (3852)36-46-75, tangers62@gmail.com, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)

Дрюпина Екатерина Юрьевна, м.н.с. Химико-аналитического центра (ХАЦ), (3852)36-46-75, ekaterinad655@gmail.com, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)

Папина Татьяна Савельевна, д.х.н., начальник Химико-аналитического центра (ХАЦ), (3852)36-46-75, papina@iwep.ru, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН)