

ДИНАМИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА ТВЕРДОФАЗНЫМ АЭРОЗОЛЕМ С 2002 г. ПО 2011 г. (НА ПРИМЕРЕ г.БАРНАУЛА)

Андрухова Т.В., Букатый В.И., Суторихин И.А.(sia@iwer.asu.ru)

Алтайский государственный университет,

Институт водных и экологических проблем СО РАН

Аннотация. Работа посвящена изучению динамики загрязнения твердофазным аэрозолем снежного покрова г. Барнаула за период с 2002 по 2011 гг. Проведен отбор снежных проб в семи опорных пунктах г. Барнаула. С помощью атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного методов спектрального анализа изучена динамика концентрации химических элементов твердого аэрозольного остатка, полученного путем вытаивания снеговых проб. В целом отмечен годовой рост отдельных химических элементов, таких, как Fe, Cu, Pb, Al, Ti и др.

Ключевые слова: твердофазный аэрозоль, элементный состав, природные планшеты, снежный покров, атомно-эмиссионный спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ.

В условиях крупных промышленных центров, к числу которых можно отнести г. Барнаул, наиболее опасными источниками загрязнения атмосферы являются углеводородные выбросы промышленных предприятий, топливно-энергетических комплексов, автотранспорта, топок печного отопления частного сектора. Наряду с газовым загрязнением негативное воздействие на окружающую среду оказывают также твердофазные аэрозольные частицы (сажа, дым, угольный недожог, почвенные частицы и др.). Для экологической оценки аэрозольных загрязнений необходимо знать концентрацию содержащихся в них химических элементов. В мониторинге загрязнения окружающей среды часто используются природные планшеты, одним из видов которых являются снежные покровы [1]. Снежный покров, обладая свойством интегрального накопления загрязняющих веществ, которые адсорбируются на поверхности кристаллов в процессе их выпадения, используется в качестве планшета-индикатора загрязнения подстилающей поверхности. Параметры приземного аэрозоля в городах и вне их значительно различаются между собой, поэтому в подобных исследованиях измерения проводятся в так называемых фоновых районах. В качестве опорного пункта для фоновых измерений был выбран пункт с. Озеро Красиловое, Косихинского района, Алтайского края, удаленный на 60 км от г. Барнаула. Систематические исследования элементного состава аэрозольных загрязнений снежного покрова г. Барнаула проводятся с 2002 г., в рамках Института водных и экологических проблем СО ЭФТЖ, т. 7, 2012

РАН и Алтайского государственного университета [2–4]. Также следует отметить работы [5–6] по изучению элементного состава аэрозолей, накапливаемых в снеговом покрове Алтайского края.

Методика исследований

Отбирались и анализировались образцы снега в семи опорных пунктах г. Барнаула (рис.1). Проводился количественный спектральный анализ (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный) твердого аэрозольного нерастворимого остатка, полученного путем вытаивания снежных проб, а также дополнительно измерялись: водородный показатель рН, электропроводность снеговой воды, приток пыли. Под пылью понимается нерастворимый осадок снеговой воды на фильтре [1].

Пробы снега, отобранные до начала естественного снеготаяния (конец марта – начало апреля каждого года), дают интегральный состав аэрозолей, а отобранные ежемесячно с ноября по март характеризуют их изменчивость в течение зимнего периода. Исследование снежного покрова можно разделить на четыре основных этапа: 1) отбор снежных проб; 2) подготовка исследуемых образцов; 3) спектральный анализ отобранных проб; 4) обработка и интерпретация результатов.

Отбор проб снега производился снегозаборником, выполненным в форме трубы, изготовленной из химически неактивного материала, площадью сечения 0,0095 м². Забор проб производился для городских опорных пунктов один раз в конце зимнего периода, а в опорном пункте 7 (см. рисунок 1) (административный центр г. Барнаула) – каждый месяц на протяжении всего периода снегостава (ноябрь – февраль). Обработка проб для определения комплекса загрязняющих веществ осуществлялась путем фильтрования через бумажный фильтр типа «синяя лента». Собранные пробы хранились в химически неактивной таре при температуре -5 – -15 °С до момента исследования. Осадок, представляющий основной интерес для спектрального анализа, оседал на фильтре, высушивался в чистом изолированном стеклянном сосуде при температуре 18–20 °С.

Для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа проб, взятых в период 2002–2010 гг., использовался разработанный аппаратный комплекс, состоящий из модификации источника возбуждения спектров ИВС-28, спектрографа ДФС-452 высокой разрешающей способности, многоэлементного фотоприемника и ЭВМ со специально разработанным в среде LabView 7.0 программным обеспечением. Для максимально точного определения содержания элемента методом атомно-эмиссионного анализа была создана база спектральных линий, содержащая более 7500 значений. Для анализа проб рентгенофлуо-ЭФТЖ, т. 7, 2012

ресцентным методом был использован портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр ALPHA SERIES™ Альфа-2000. Сбор, анализ и хранение данных, а также управление режимами работы анализатора осуществляются с помощью съемного портативного компьютера под управлением ОС Windows. Специальное программное обеспечение позволяет вести параллельный анализ до 25 элементов периодической таблицы. Все данные выводятся на сенсорный экран КПК и автоматически сохраняются в памяти.

Анализатор определяет концентрации химических элементов в диапазоне от $Z=15$ (фосфор) до $Z=92$ (уран). Одновременно определяются 25 элементов (предустановленный набор – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Pb, Bi, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb).

Полученные результаты и выводы

Изучение кислотных свойств талой (снеговой) воды дало следующие результаты. В различных опорных пунктах рН колеблется в пределах 4,5–7,9, таким образом, отмечается как повышенная кислотность, так и слабо щелочная реакция снеговой воды.

Электропроводность снеговой воды зависит, в основном, от степени минерализации (концентрации растворенных минеральных солей) и температуры. Благодаря этой зависимости, по величине электропроводности воды можно судить о её минерализации. В опорных пунктах забора проб удельная электропроводность изменяется в пределах 312–434 мкСм/см.

Приток пыли, определяемый путем взвешивания сухого остатка, удаленного после просушивания фильтра, колеблется для различных опорных пунктов в пределах 0,240–0,080 (г/дм²)/год. В фоновом районе этот показатель был равен 0,040 (г/дм²)/год.

В результате атомно-эмиссионного спектрального анализа проб, взятых в период 2002–2010 гг., проведен количественный спектральный анализ для элементов Fe, Pb, Cu, Mn, Co, Ni, Al, Ca и изучена их годовая динамика. В результате рентгенофлуоресцентного анализа проб, взятых в период 2010–2011 гг., проведен количественный спектральный анализ для элементов: Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ta, Pb, Bi, Zr, Mo и изучена их годовая динамика. Наибольшая концентрация выявлена для Fe, Cu, Mn и др. а также обнаружено наличие Bi, Ta в некоторых точках забора опорного пункта 7, чего ранее атомно-эмиссионным методом не фиксировалось.

При определении концентрации веществ в собранном аэрозоле атомно-эмиссионным спектральным методом погрешность анализа составила 15%, а рентгенофлуоресцентного метода – 0,01%.

Проведенный анализ зависимостей концентраций исследуемых химических элементов от метеорологических параметров окружающей среды подтверждает теорию о зави-

симостях между концентрацией химических элементов в снеговом покрове и состоянием атмосферы (влажностью, давлением и т.д.). Установлено, что в течение зимнего периода концентрации элементов понижаются в начале января, но уже к февралю выходят на уровень ноября и даже превосходят его. Данное уменьшение концентрации в январе можно объяснить выдуванием снега из-за сильных ветров. При постоянном выбросе от предприятий, ТЭЦ, топков печного отопления и автотранспорта основными метеорологическими факторами, влияющими на концентрацию элементов в снежном покрове, являются ветер, влажность, осадки и давление. Наблюдается увеличение концентрации выброса железа за период 2002–2011 гг., что можно объяснить увеличением парка автотранспорта и повышением расхода автомобильного топлива в холодный период года и соответствующим увеличением антропогенных выбросов.

В результате исследований выяснено, что объемная концентрация (количество вещества в единице объема талой воды) железа в снежном покрове составляет в среднем 0,82 мг/л, меди – 0,38 мг/л, алюминия – 0,29 мг/л.

В качестве примера содержания элементов, определяемых рентгенофлуоресцентным методом в пункте 7, приведена таблица. Для наглядности на рисунках 2–6 показана динамика концентраций некоторых элементов в разные годы (в процентах от массы нерастворимого твердого аэрозольного остатка) в опорных пунктах 7 и 5 г. Барнаула. Из представленных зависимостей видно, что концентрация отдельных химических элементов растет из года в год. При значительном сокращении в г. Барнауле промышленного производства и работе при тех же мощностях ТЭЦ, можно сделать вывод о том, что такой рост обусловлен увеличением количества автотранспорта на дорогах города.

Список литературы

1. Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В. и др. Аэрозоли в природных планшетах Сибири //Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.
2. Андрухова Т.В., Букатый В.И., Чефранов И.П. Изучение элементного состава аэрозольных загрязнений снежного покрова г. Барнаула за 2002–2005 гг. //Известия Алтайского государственного университета. 2006. №1. С. 59–62
3. Андрухова Т.В., Букатый В.И., Суторихин И.А., Чефранов И.П. Элементный анализ аэрозольных загрязнений снежного покрова г. Барнаула //Тезисы международной конференции «Взаимодействие общества и окружающей среды в условиях глобальных и региональных изменений» Барнаул, 2003. С. 46–47.

4. Бортников В.Ю., Букатый В.И. Автоматизированная установка для проведения эмиссионного спектрального анализа аэрозолей //Сборник трудов пятой международной конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли» НИИФ им. В.А. Фока. СПбГУ, 2006. С. 18.
5. Зинченко Г.С., Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В. Элементный состав аэрозоля, накапливаемого в снеговом покрове Алтайского края //Оптика атмосферы и океана, 2006. т. 19, № 6. С. 513–517.
6. Зинченко Г.С., Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В. Снежный покров как индикатор загрязнения урбанизированной территории Алтайского края //Оптика атмосферы и океана, 2009. т. 22, №1. С. 96–100.

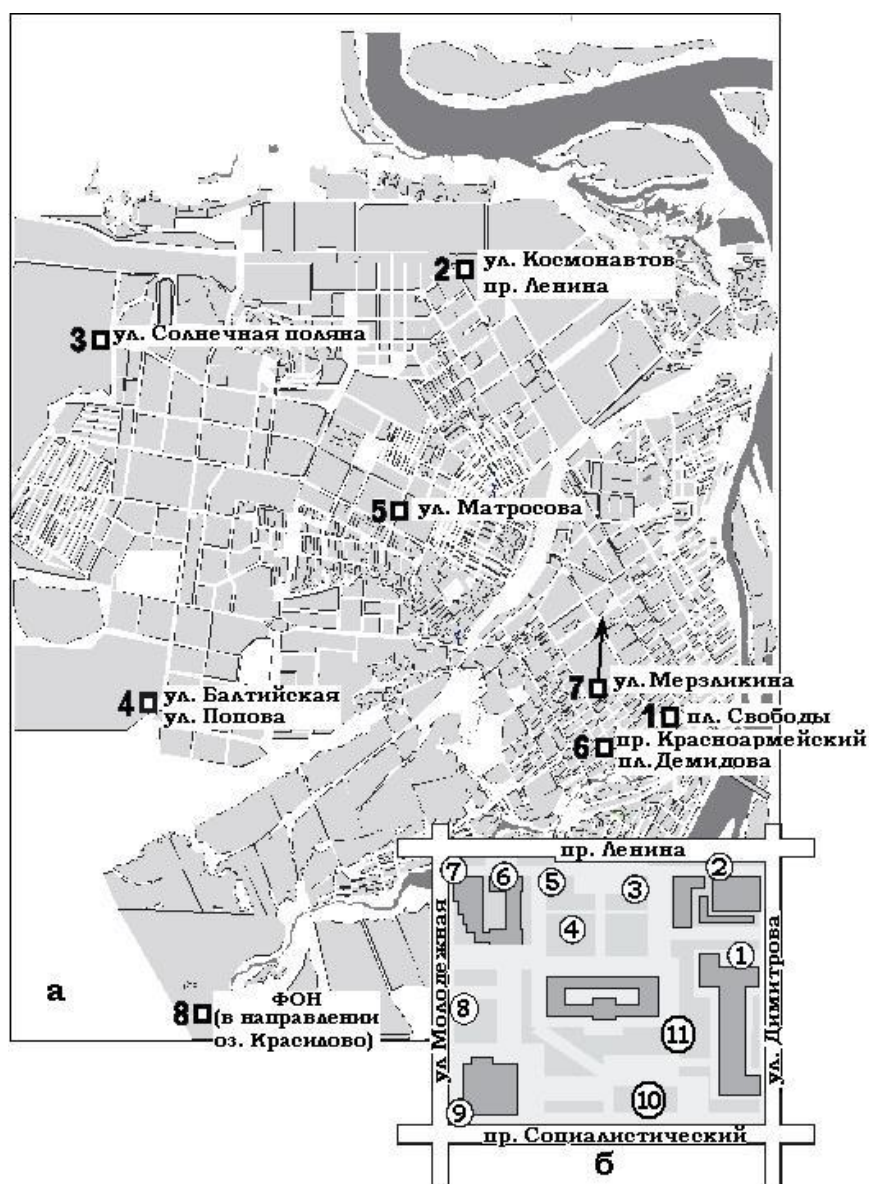


Рис.1. Опорные пункты забора проб на территории г. Барнаула (а) и точки забора проб в опорном пункте 7 (б)

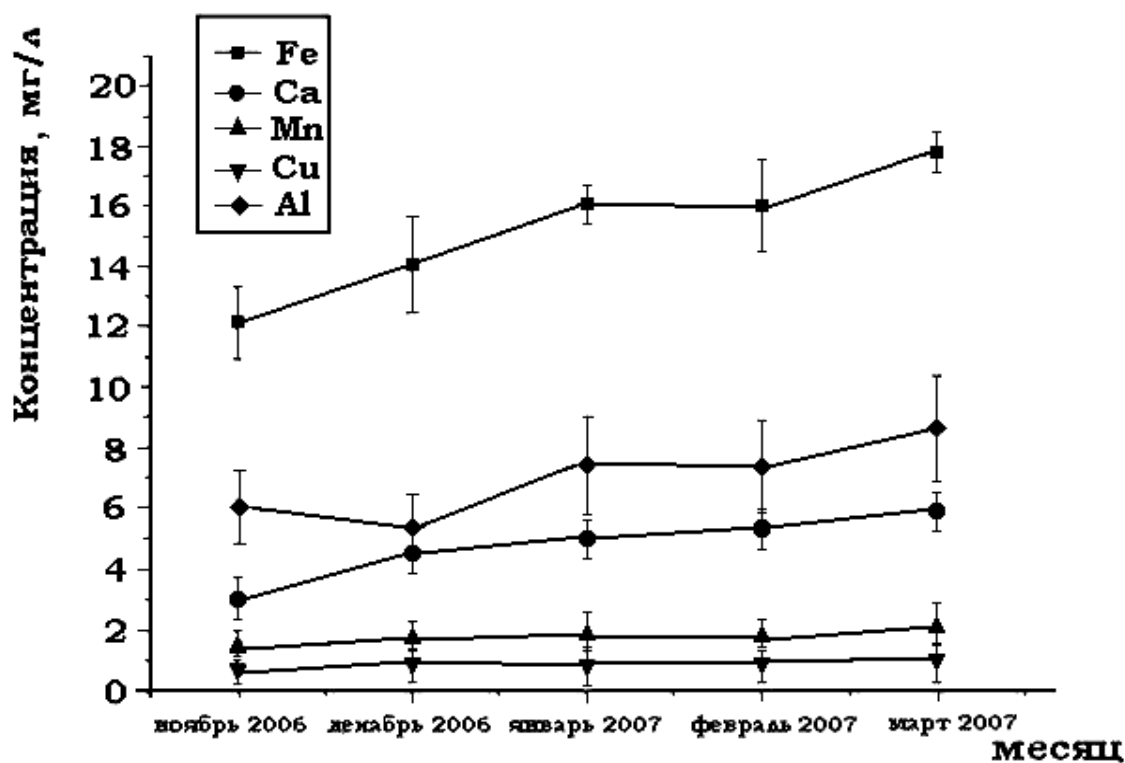


Рис. 2. Динамика концентрации химических элементов в твердом нерастворимом остатке снежного покрова г. Барнаула в течение зимы 2006–2007 гг. (в опорном пункте 7)

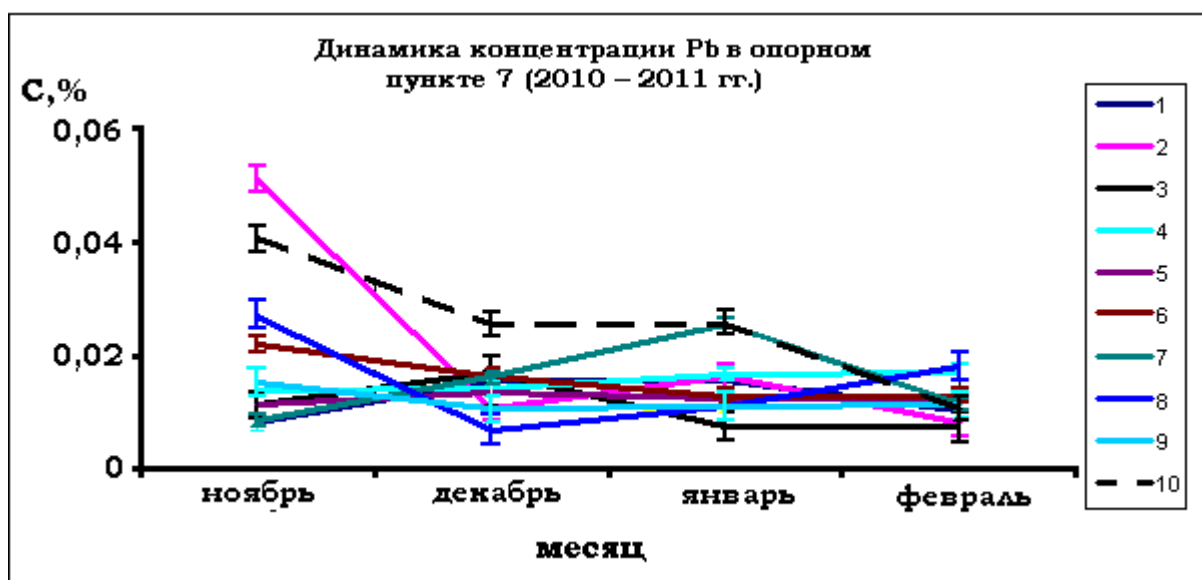


Рис. 3. Динамика концентрации свинца в 2010–2011 гг. (рентгенофлуоресцентный метод)

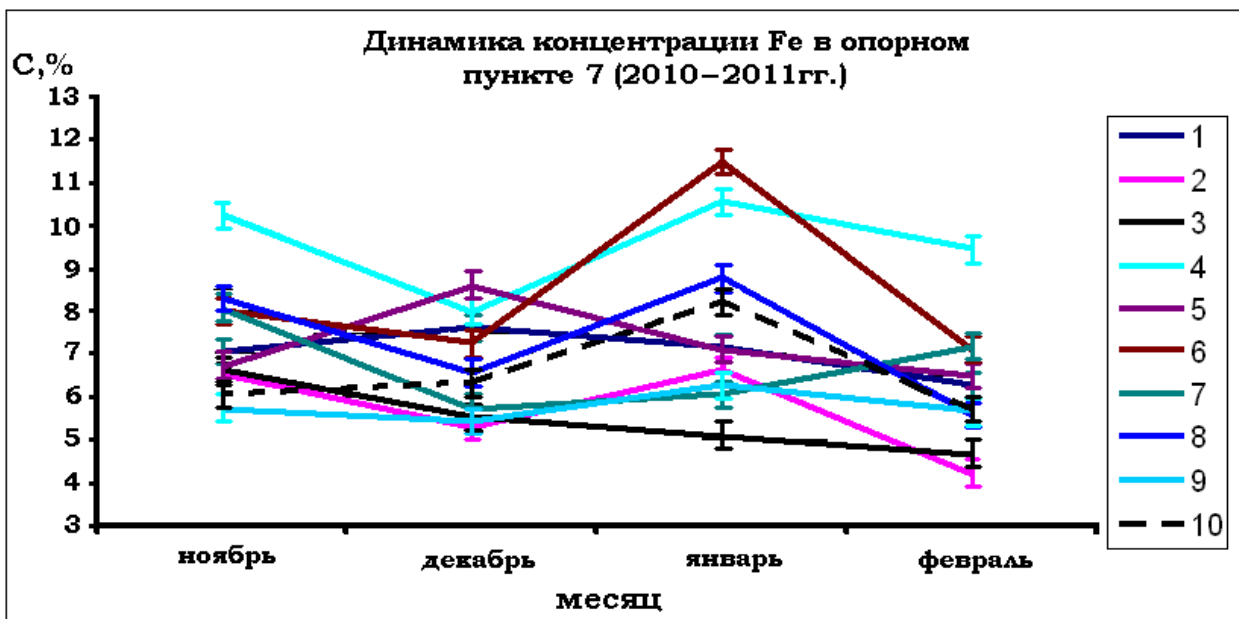


Рис. 4. Динамика концентрации железа в 2010–2011 гг.
(рентгенофлуоресцентный метод)

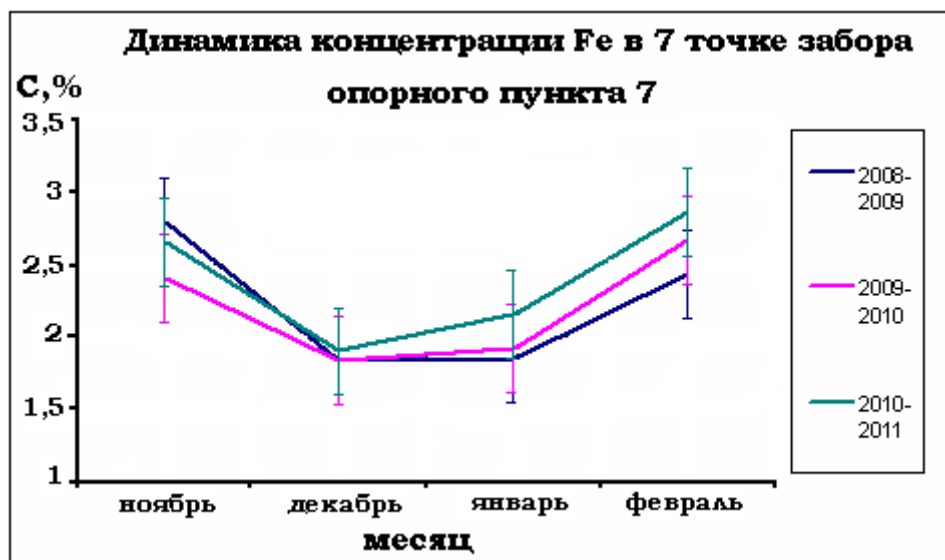


Рис. 5. Динамика концентрации железа на перекрестке пр. Ленина – ул. Молодежная
(атомно-эмиссионный спектральный анализ)

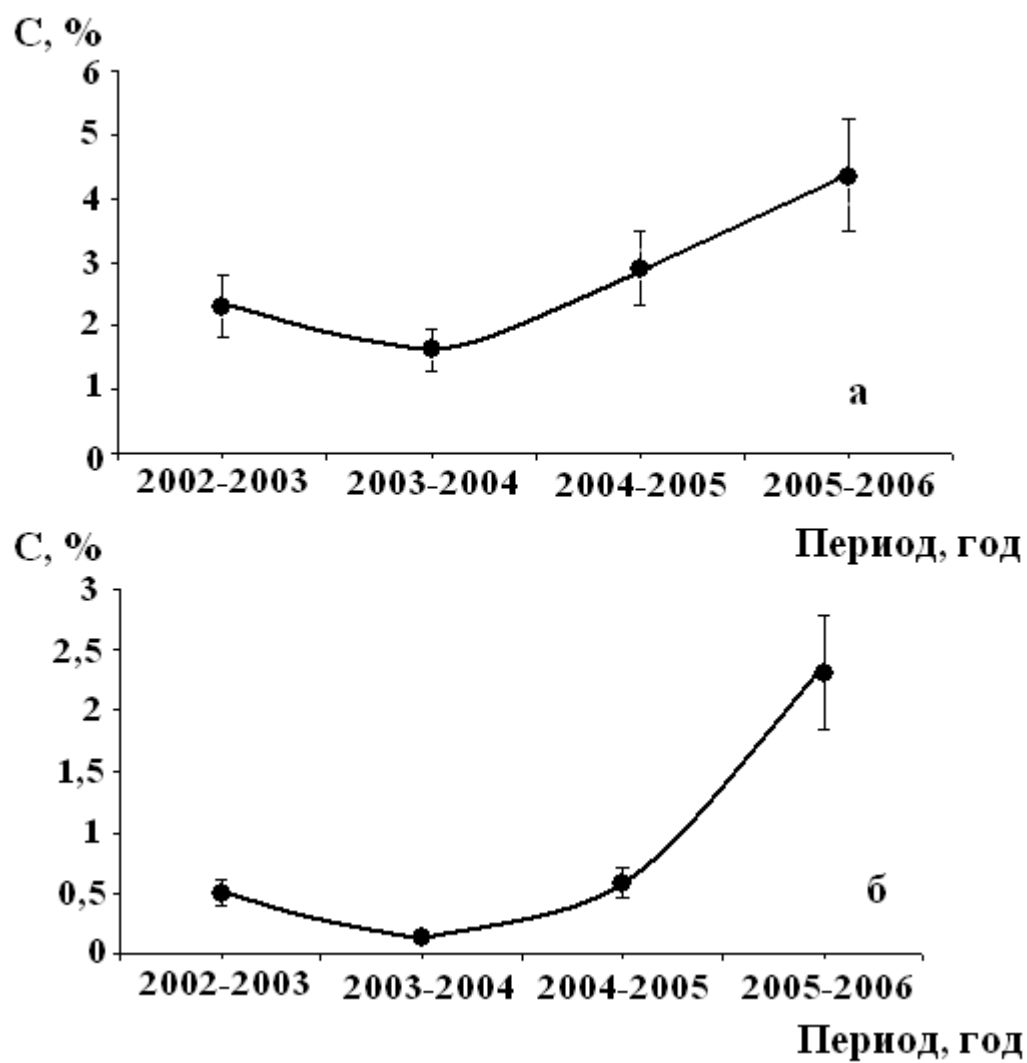


Рис. 6. Динамика концентрации железа (а), меди (б) в точке ул. Матросова за период 2002–2006 гг.

Таблица. Концентрации (%) химических элементов в твердофазном аэрозоле снежного покрова г. Барнаула за 2010–2011 гг., определенных рентгенофлуоресцентным методом

№ пробы	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Zr	Nb	Mo	Cr	Bi	Ta
1н	0,9729	0,1328	7,0631	0,0101	0,045	0,0282	0,0081	0,0354	0,0071	0,0048	-	-	-
2н	0,9233	0,1396	6,5286	0,0131	0,0485	0,0707	0,051	0,0245	0,0054	0,0051	-	-	-
3н	0,8428	0,15	6,6169	0,0102	0,0259	0,0332	0,0112	0,0305	0,0057	0,0049	-	-	-
4н	1,104	0,2091	10,2209	0,0153	0,0702	0,0649	0,0136	0,038	0,0071	0,0061	-	-	-
5н	0,6982	0,0764	6,7479	0,0137	0,0801	0,0245	0,0114	0,0357	0,0039	0,0031	-	-	-
6н	1,0937	0,1536	8,005	0,0146	0,051	0,0542	0,0219	0,0423	0,0086	0,0052	-	-	0,0171
7н	0,8603	0,1425	8,0883	0,0117	0,0646	0,0322	0,0083	0,0321	0,0067	0,0051	-	-	0,0149
8н	1,4358	0,0857	8,3102	0,01	0,0317	0,1003	0,0271	0,0366	0,0096	0,0069	-	-	-
9н	0,9406	0,1567	5,745	0,0112	0,0254	0,0423	0,0152	0,0311	0,0069	0,0041	-	-	-
10н	0,8283	0,1507	6,0708	0,0138	0,0395	0,0677	0,0406	0,0393	0,0066	0,0049	0,056	-	0,0223
1д	1,1418	0,1318	7,6185	0,0104	0,0382	0,0571	0,0154	0,0427	0,0079	0,0058	-	-	-
2д	0,7609	0,1046	5,2964	0,0125	0,0253	0,0369	0,0107	0,0258	0,0067	0,0056	-	-	-
3д	0,7399	0,1274	5,5411	0,0103	0,0562	0,0729	0,017	0,0285	0,0072	0,0054	-	-	-
4д	1,0248	0,1781	7,996	0,0143	0,0482	0,043	0,0139	0,0352	0,0065	0,0058	-	-	-
5д	1,2676	0,2036	8,614	0,0145	0,065	0,0874	0,0132	0,0375	0,0082	0,005	-	-	-
6д	0,9886	0,1481	7,235	0,0134	0,0391	0,0905	0,0161	0,0333	0,006	0,0051	-	-	-
7д	1,092	0,1609	5,7419	0,0121	0,0649	0,0475	0,016	0,0303	0,0074	0,0051	-	-	-
8д	1,0376	0,1218	6,5684	0,0115	0,0307	0,0239	0,0068	0,0405	0,007	0,0052	-	0,0092	-
9д	0,965	0,1282	5,4496	0,012	0,0203	0,0239	0,0104	0,0316	0,0058	0,0047	-	0,0079	-
10д	0,8674	0,1405	6,3368	0,0134	0,0263	0,029	0,0255	0,0305	0,0078	0,0054	-	-	-
1я	1,1093	0,1586	7,1388	0,011	0,0477	0,0705	0,0154	0,0305	0,0082	0,0056	-	-	-
2я	0,8111	0,1294	6,6509	0,0115	0,0348	0,0663	0,0163	0,0287	0,0056	0,0047	-	-	-
3я	0,6449	0,0951	5,1278	0,0143	0,056	0,0177	0,0073	0,0191	0,0043	0,0045	-	-	-
4я	1,5971	0,191	10,5431	0,0179	0,0659	0,0716	0,0164	0,0473	0,0082	0,0057	-	-	-
5я	0,8861	0,1381	7,1147	0,0142	0,0275	0,0309	0,0123	0,0356	0,0072	0,005	-	-	-
6я	1,2969	0,1956	11,4654	0,0174	0,0602	0,0512	0,013	0,0496	0,0091	0,0057	-	-	-
7я	1,0219	0,146	6,058	0,0115	0,0354	0,0511	0,0257	0,0325	0,0077	0,0052	-	-	-
8я	0,778	0,1225	8,7743	0,0117	0,032	0,0244	0,0109	0,0216	0,0053	0,0038	0,1109	-	-
9я	1,2815	0,1527	6,2882	0,0115	0,0462	0,0433	0,0109	0,053	0,0067	0,0058	-	-	-
10я	1,1167	0,2203	8,2204	0,014	0,0615	0,0996	0,0257	0,0281	0,0064	0,0051	-	-	-
1ф	0,9514	0,1103	6,2983	0,0105	0,0332	0,0543	0,0102	0,0291	0,0068	0,0059	-	-	-
2ф	0,7045	0,0696	4,1724	0,0124	0,0154	0,0218	0,0079	0,0213	0,0045	0,0047	-	-	-
3ф	0,6564	0,0871	4,6927	0,011	0,0186	0,0197	0,0072	0,0208	0,0038	0,0034	-	-	-
4ф	1,1364	0,1853	9,4448	0,0162	0,059	0,0679	0,017	0,0483	0,0082	0,0059	-	-	-
5ф	0,9039	0,1466	6,4887	0,0138	0,029	0,0408	0,0124	0,0363	0,0051	0,0042	-	-	-
6ф	0,6603	0,1452	7,124	0,0154	0,0434	0,0577	0,013	0,0332	0,0078	0,0067	-	-	-
7ф	0,8816	0,1138	7,1829	0,012	0,0296	0,06	0,0112	0,0455	0,0072	0,0038	-	-	-
8ф	1,1408	0,1672	5,5889	0,013	0,0662	0,0616	0,0178	0,0371	0,0075	0,0054	-	-	-
9ф	0,9104	0,1229	5,6662	0,012	0,0388	0,0425	0,0111	0,0313	0,0071	0,0052	-	-	-
10ф	0,9186	0,1185	5,7317	0,0132	0,0178	0,0343	0,0106	0,0365	0,0058	0,0045	-	-	-

В таблице номерами обозначено место забора пробы (см. рисунок 1), буквами – месяц забора (н–ноябрь, д–декабрь, я–январь, ф–февраль).