

УДК 504.4.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ГРАНИЦАХ ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА КОВРОВА

© 2014 г. И.С. Бирюков¹, Е.В. Самылина¹, К.И. Трифонов¹,
А.Ф. Никифоров²

¹ ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева», г. Ковров

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург

Ключевые слова: снежный покров, оценка интенсивности загрязнения, тяжелые металлы.



И.С. Бирюков



Е.В. Самылина



К.И. Трифонов



А.Ф. Никифоров

Представлено исследование накопления тяжелых металлов и железа в снежном покрове г. Коврова Владимирской области. На основе анализа талых вод проведен расчет поступления химических элементов в снежный покров за зимний период.

Одним из источников поступления в поверхностные и подземные воды различных веществ, в частности, соединений тяжелых металлов (ТМ) и железа, является снежный покров. Во время прохождения через слой атмосферы снег сорбирует многие загрязняющие вещества и кумулирует их. Так как большая часть талых вод попадает в поверхностные, то приведенные в статье данные о загрязнении снежного покрова в равной мере относятся к поверхностным водам и позволяют судить об их загрязнении в период активного снеготаяния. Это прежде всего актуально для промышленных городов, имеющих развитую сеть автотранспортных дорог. Если источником водоснабжения на территории городских агломераций являются реки, проблема достижения необходимого качества питьевой воды приобретает особую остроту.

Водное хозяйство России № 6, 2014

Водное хозяйство России

Таким образом, снег как посредник при переносе загрязняющих веществ между атмосферой и гидросферой подлежит систематическому мониторингу на установление содержания в нем различных веществ.

Цель данного исследования – оценка загрязнения снежного покрова г. Коврова Владимирской области соединениями тяжелых металлов и железа за зимний период (3 мес.). Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи: установить содержание ТМ и железа в пробах талой воды; оценить накопление снежным покровом ТМ и железа за зимний период.

В ходе исследования отобраны образцы снега по всей территории г. Коврова. Пробы подверглись химическому анализу на количественное определение общего содержания свинца(2+), кадмия(2+), цинка(2+), никеля(2+), меди(2+), марганца(2+), хрома(3+), хрома(6+) и железа(общ). Снеговая съемка проведена в соответствии с действующими нормативными и методическими документами [1, 2]. Основным критерием для выбора положения точек являлась необходимость отбора проб на участках с ненарушенным снежным покровом на удалении не менее 20–25 м от автодорог. Для изучения состояния снежного покрова на исследуемой территории задана нерегулярная сеть опробования. Пробы с исследуемых участков были взяты однократно в конце зимнего периода перед началом снеготаяния.

В каждой точке опробования применен метод «конверта»: в центре и по углам квадратных площадок со стороной в 5 м взяты 5 точечных проб (кернов), при этом снег пробурен по всей глубине его отложений (площадь шурфа 2 дм²). Растопленные точечные пробы были объединены в одну.

Точечные пробы снега, предназначенные для определения в них концентрации соединений тяжелых металлов, брали инструментом, не содержащим металлов (полиэтиленовым шпателем). Нижний конец керна очищали от возможных включений растительного материала и грунта. Также в каждой точке опробования была замерена высота снежного покрова и плотность снега. Высота снежного покрова на территории работ составила 0,47–0,61 м при среднем значении 0,54 м; плотность снега 0,18–0,30 г/см³ при среднем значении 0,24 г/см³.

Результаты аналитических исследований

Исследования химического состава талой воды включали определение Fe(общ), Mn²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ (эти элементы были выбраны как наиболее приоритетные), рН. Анализировали общее содержание каждого элемента, складывающееся из растворенных ионов и сорбированных на твердых частицах форм.

В ходе лабораторных исследований талых снеговых вод установлено колебание рН от 6,80 до 7,20 единиц при средней величине 7,02±0,06, что

соответствует практически нейтральному значению. Интенсивного выброса газов, вызывающих закисление осадков, не обнаружено.

Общее содержание (в жидкой и твердой фазах) и пределы колебаний концентраций ионов тяжелых металлов и железа в снежном покрове исследованных проб г. Коврова в 2013 и 2009 гг. представлены в табл. 1. При этом шестивалентный хром не обнаружен и далее рассматривается в качестве общего трехвалентный хром.

По величине среднего содержания исследуемые химические элементы образуют ряды: 2009 г. – $Zn_{0,15}^{2+} > Mn_{0,12}^{2+} > Ni_{0,11}^{2+} > Pb_{0,10}^{2+} = Fe(общ)_{0,10} > Cr_{0,04}^{3+} > Cd_{0,006}^{2+}$; 2013 г. – $Pb_{0,12}^{2+} > Fe(общ)_{0,11} > Ni_{0,06}^{2+} > Zn_{0,04}^{2+} > Cu_{0,03}^{2+} > Mn_{0,02}^{2+} = Cr_{0,02}^{3+} > Cd_{0,005}^{2+}$.

В талой воде г. Коврова за 2009 г. максимальное количество свинца(2+) превышало минимальное в 8 раз, кадмия(2+) в 5 раз, цинка(2+) в 6, никеля(2+) в 26, хрома(3+) в 8, железа(общ) в 25, марганца(2+) в 13 раз.

В 2013 г. максимальное количество свинца(2+) превышало минимальное в 11 раз, кадмия(2+) в 6 раз, цинка(2+) в 8 раз, никеля(2+), меди(2+) и хрома(3+) в 3 раза, железа(общ) в 14 раз, марганца(2+) в 4 раза. В целом с 2009 по 2013 гг. прослеживается динамика уменьшения концентрации химических элементов. Однако следует отметить незначительное возрастание концентрации соединений таких элементов как свинец(2+) и железо(общ).

В настоящее время предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в снеге не определена. Для анализа полученных данных были использованы ПДК химических веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного [3], хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [4, 5].

Таблица 1. Содержание ионов тяжелых металлов и железа в снежном покрове

Химический элемент	Содержание в 2009 г., мг/дм ³ (n = 50)	Содержание в 2013 г., мг/дм ³ (n = 55)
Pb ²⁺	$\frac{0,10 \pm 0,03}{0,05-0,40}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,04-0,43}$
Cd ²⁺	$\frac{0,006 \pm 0,002}{0,004-0,020}$	$\frac{0,005 \pm 0,002}{0,003-0,019}$
Zn ²⁺	$\frac{0,15 \pm 0,05}{0,10-0,57}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,01-0,08}$
Ni ²⁺	$\frac{0,11 \pm 0,02}{0,01-0,26}$	$\frac{0,060 \pm 0,008}{0,03-0,08}$
Cu ²⁺	Не анализировалось	$\frac{0,030 \pm 0,005}{0,020-0,060}$
Mn ²⁺	$\frac{0,12 \pm 0,03}{0,03-0,40}$	$\frac{0,020 \pm 0,003}{0,01-0,04}$
Cr ³⁺	$\frac{0,04 \pm 0,02}{0,01-0,08}$	$\frac{0,020 \pm 0,003}{0,01-0,03}$
Fe(общ)	$\frac{0,10 \pm 0,02}{0,01-0,25}$	$\frac{0,11 \pm 0,02}{0,02-0,28}$

Оценка интенсивности загрязнения снежного покрова и снеговых вод тяжелыми металлами и железом

Для сравнительной оценки степени загрязненности снежного покрова рассчитан коэффициент концентрации элемента в снеговой воде

$$K_c = C_x / C_{\text{фон}}, \quad (1)$$

где C_x – содержание элемента в пробе, мг/дм³;

$C_{\text{фон}}$ – содержание элемента на фоновом участке, мг/дм³.

Данный коэффициент отражает превышение содержания химических элементов в исследуемой пробе в сравнении с фоновым участком. В городских условиях за фон были взяты территории г. Коврова с минимальным содержанием соединений ТМ и железа в снеге, расположенные в парковой зоне и испытывающие минимальное антропогенное воздействие. Фоновые концентрации ТМ и железа в снеге за 2009 и 2013 гг. представлены в табл. 2.

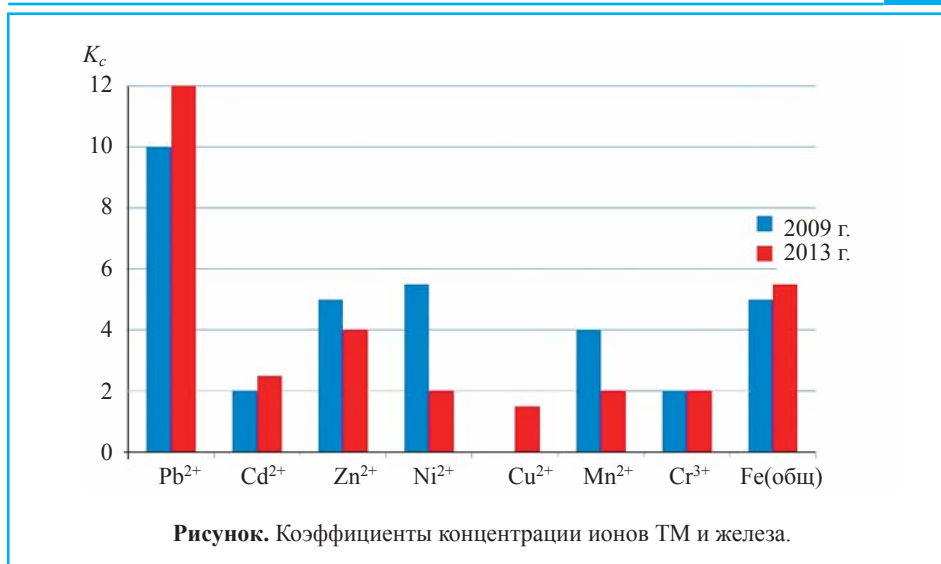
Среднее значение коэффициента концентрации колеблется: 2009 г. – от 2,0 (Cr³⁺) до 10,0 (Pb²⁺); 2013 г. – от 1,5 (Cu²⁺) до 12,0 (Pb²⁺).

По коэффициенту концентрации элементы выстраиваются в убывающем порядке: 2009 г. – Pb_{10,0}²⁺ > Ni_{5,5}²⁺ > Zn_{5,0}²⁺ = Fe(общ)_{5,0} > Mn_{4,0}²⁺ > Cd_{2,0}²⁺ = Cr_{2,0}³⁺; 2013 г. – Pb_{12,0}²⁺ > Fe(общ)_{5,5} > Zn_{4,0}²⁺ > Cd_{2,5}²⁺ > Cr_{2,0}³⁺ = Mn_{2,0}²⁺ = Ni_{2,0}²⁺ > Cu_{1,5}²⁺. Графически эти ряды представлены на рисунке.

Как следует из табл. 2 и рисунка, в 2009 и 2013 гг. для исследуемых элементов коэффициент концентрации имел значение больше единицы, это говорит о превышении содержания соединений ТМ и железа в снеге исследуемых территорий по сравнению с фоновыми участками. В 2013 г. можно наблюдать незначительное увеличение коэффициента концентрации

Таблица 2. Содержание в снежном покрове соединений тяжелых металлов и железа на фоновом участке

Химический элемент	Концентрация, мг/дм ³	
	2009 г. (n = 5)	2013 г. (n = 5)
Pb ²⁺	0,01	0,01
Cd ²⁺	0,003	0,002
Zn ²⁺	0,03	0,01
Ni ²⁺	0,02	0,03
Cu ²⁺	Не анализировалась	0,02
Mn ²⁺	0,03	0,01
Cr ³⁺	0,02	0,01
Fe(общ)	0,02	0,02



свинца(2+), кадмия(2+) и железа(общ). Однако данный параметр не является объективной характеристикой накопления ТМ и железа(общ) в снежном покрове.

Это связано с тем, что выбор фонового участка весьма затруднен: чаще всего выбираются заповедники или удаленные от источников загрязнений районы. Фоновое содержание соединений ТМ и железа(общ) изменчиво, что и наблюдается при сравнении 2009 и 2013 гг. (см. табл. 2). К тому же пласт снега неоднороден по своей структуре, химическому составу. В его слоях запечатлены происходящие в атмосфере изменения. Для того чтобы составить общую картину о характере загрязнения, отбор проб проводится по всей глубине шурфа.

Важнейшие характеристики степени загрязнения снежного покрова – ПДК_{рх} (для водоемов рыбохозяйственного назначения) или ПДК_{хп} (для объектов хозяйственно-питьевого назначения и культурно-бытового водопользования). В отличие от фонового содержания элемента эта величина относительно постоянна и является нормативной базой для дальнейшего анализа. Поэтому целесообразно провести оценку превышения содержания соединений ТМ и железа над ПДК согласно формуле

$$K_i = C_i / \text{ПДК}, \quad (2)$$

где K_i – кратность превышения;

C_i – содержание ТМ и железа в пробе, мг/дм³.

В табл. 3 приведены данные о кратности превышения элемента относительно ПДК_{рх} и ПДК_{хп} [3–5].

Таблица 3. Кратность превышения концентрации элемента в талой воде

Химический элемент	Кратность превышения $K_i = C_i/\text{ПДК}$				ПДК _{рх} , мг/дм ³	ПДК _{хп} , мг/дм ³
	2009 г.		2013 г.			
	Относительно ПДК _{рх}	Относительно ПДК _{хп}	Относительно ПДК _{рх}	Относительно ПДК _{хп}		
Pb ²⁺	16,6	10,0	20,0	12,0	0,006	0,01
Cd ²⁺	1,2	6,0	1,0	5,0	0,005	0,001
Zn ²⁺	15,0	0,15	4,0	0,04	0,01	1,0
Ni ²⁺	11,0	5,5	6,0	3,0	0,01	0,02
Cu ²⁺	–	–	30,0	0,03	0,001	1,0
Mn ²⁺	12,0	1,2	2,0	0,2	0,01	0,1
Cr ³⁺	0,57	0,8	0,29	0,4	0,07	0,05
Fe(общ)	1,0	0,33	1,1	0,37	0,1	0,3

Очевидно, что в 2009 г. отмечается превышение содержания соединений таких элементов, как Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ над ПДК водоемов рыбохозяйственного назначения и Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ над ПДК водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Такая же тенденция прослеживается и в 2013 г., за исключением кратности превышения Mn²⁺ над ПДК водных объектов хозяйственно-питьевого назначения.

В числе химических веществ, интенсивно загрязняющих г. Ковров в 2013 г. (в сравнении с ПДК_{рх}), – соединения свинца(2+), цинка(2+), никеля(2+), меди(2+), марганца(2+) и железа(общ). При сравнении с ПДК_{хп} – соединения свинца(2+), кадмия(2+) и никеля(2+). В табл. 4 представлены случаи превышения содержания соединений ТМ и железа в пробах по сравнению с ПДК_{рх} и ПДК_{хп}.

Таблица 4. Частота превышения содержания соединений ТМ и железа по сравнению с нормами

Химический элемент	ПДК _{рх} , мг/дм ³	ПДК _{хп} , мг/дм ³	Частота превышения ПДК, %			
			2009 г.		2013 г.	
			над ПДК _{рх}	над ПДК _{хп}	над ПДК _{рх}	над ПДК _{хп}
Pb ²⁺	0,006	0,01	100,0	100,0	100,0	100,0
Cd ²⁺	0,005	0,001	85,0	100,0	76,0	100,0
Zn ²⁺	0,01	1,0	100,0	нет	60,0	нет
Ni ²⁺	0,01	0,02	95,4	86,4	100,0	100,0
Cu ²⁺	0,001	1,0	–	–	100,0	нет
Mn ²⁺	0,01	0,1	100	56,6	80,0	нет
Cr ³⁺	0,07	0,05 [5]	4,5	6,1	нет	нет
Fe(общ)	0,1	0,3	50,0	нет	55,0	нет

Таблица 5. Среднее поступление соединений ТМ и железа

Металл	2009 г.				2013 г.			
	Территория города (n = 50)		Фоновые территории		Территория города (n = 55)		Фоновые территории	
	Среднее поступление соединений ТМ и железа							
	мг/(сут·м ²)	мг/м ²	мг/(сут·м ²)	мг/м ²	мг/(сут·м ²)	мг/м ²	мг/(сут·м ²)	мг/м ²
Pb ²⁺	0,14	13,0	0,014	1,3	0,17	15,6	0,014	1,3
Cd ²⁺	0,009	0,78	0,004	0,4	0,007	0,65	0,003	0,3
Zn ²⁺	0,22	19,5	0,04	3,9	0,06	5,2	0,014	1,3
Ni ²⁺	0,16	14,3	0,03	2,6	0,09	7,8	0,04	3,9
Cu ²⁺	–	–	–	–	0,04	3,9	0,03	2,6
Mn ²⁺	0,17	15,6	0,04	3,9	0,03	2,6	0,014	1,3
Cr ³⁺	0,06	5,2	0,03	2,6	0,03	2,6	0,014	1,3
Fe (общ)	0,14	13,0	0,03	2,6	0,16	14,3	0,03	2,6

Для определения антропогенной нагрузки на окружающую среду рассчитывается поступление химического элемента с выпадающим снегом. Как уже было отмечено, при средней высоте сугробов 0,54 м и средней плотности снега 240 кг/м³, масса снега на единицу площади составляет 130 кг/м². Среднее поступление соединений ТМ и железа на исследуемые территории в течение зимнего периода (3 мес.) приведено в табл. 5.

В связи со снеготаянием поступление соединений ТМ и железа определяет химический состав поверхностных вод и является важной характеристикой при формировании картины возможных источников поступления загрязняющих веществ.

Результаты сравнительного анализа качественной и количественной оценки загрязнения снежного покрова показали, что в целом характер загрязнения соединениями тяжелых металлов в 2013 в сравнении с 2009 г. не претерпел существенных изменений, что может быть объяснено незначительными изменениями производственной активности предприятий, вносящих вклад в суммарное загрязнение. Отмеченное повышение содержания в снежном покрове свинца(2+) связано с увеличением количества автотранспорта и увеличением интенсивности его движения. Загрязнение железом(общ) и марганцем(2+) имеет преимущественно естественное происхождение, к которому следует отнести оседание со снегопадом почвенных микрочастиц, также поступление железа(общ) связано с процессами коррозии стальной арматуры зданий и сооружений.

Содержание соединений ТМ и железа в снежном покрове фоновых территорий объясняется переносом загрязнений на значительные расстояния вместе с воздушными потоками, а также из граничащих с Владимирской областью регионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. Утверждены Главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 № 5174-90.
2. РД 52.04.186–89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Утверждено Госкомгидрометом СССР 01.06.1989, Главным государственным санитарным врачом СССР от 16.05.1989 (ред. от 01.02.2006).
3. Приказ Росрыболовства от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».
4. ГН 2.1.5.1315–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы». Утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003.
5. ГН 2.1.5.2280–07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03. Гигиенические нормативы». Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.09.2007 № 75.

Сведения об авторах:

Бирюков Илья Сергеевич, аспирант, кафедра безопасности жизнедеятельности, экологии и химии, ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева». Владимирская обл., г. Ковров, ул. Маяковского, 19; e-mail: ilyamaster1@ Rambler.ru

Самылина Екатерина Викторовна, канд. хим. наук, доцент, кафедра безопасности жизнедеятельности, экологии и химии, ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева». Владимирская обл., г. Ковров, ул. Маяковского, 19.

Трифонов Константин Иванович, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, экологии и химии, ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева». Владимирская обл., г. Ковров, ул. Маяковского, 19.

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: av.voronina@mail.ru