

УДК 551.548.467/547.6

Загрязнение снегового покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами на примере г. Новокузнецка

Н. В. ЖУРАВЛЕВА¹, Р. Р. ПОТОКИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{2,3}, Е. Р. ХАБИБУЛИНА¹¹ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”, ул. Орджоникидзе, 9, Новокузнецк 654006 (Россия)

E-mail: main@zsic.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

³Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово 650000 (Россия)

(Поступила 01.08.14; после доработки 05.09.14)

Аннотация

Исследован качественный и количественный состав полициклических ароматических углеводородов в пробах снеговых вод г. Новокузнецка. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии изучено их распределение между твердой и жидкой фазами. Максимальное содержание канцерогенных и токсичных ПАУ обнаружено в пробах снеговой воды Кузнецкого района: оно в 72,3 раза превышает ПДК по бенз(а)пирену. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой определено содержание токсичных элементов в пробах снеговых вод. Показано, что концентрации ряда токсичных элементов (Al, Cu, Mn, Fe) в снеговой воде превышают ПДК, установленные для поверхностных вод. С использованием метода лазерной гранулометрии изучено распределение частиц по размерам во взвешенных веществах снеговых вод. Установлено, что 90 % взвешенных веществ в снеговом покрове представлены частицами с размером не более 35,5 мкм.

Ключевые слова: снеговой покров, полициклические ароматические углеводороды, токсичные элементы, распределение частиц по размерам, высокоэффективная жидкостная хроматография, атомно-эмиссионная спектроскопия, лазерная гранулометрия

ВВЕДЕНИЕ

Город Новокузнецк – это промышленный центр Кемеровской области с крупными предприятиями черной и цветной металлургии, горной промышленности, теплоэнергетики, которые оказывают существенное негативное влияние на окружающую среду. К основным загрязнителям атмосферного воздуха относятся: ОАО “ЕВРАЗ Объединенный ЗСМК”, ОАО “Кузнецкие ферросплавы”, ОАО ЦОФ “Кузнецкая”, ОАО ЦОФ “Абашевская”, ОАО “Завод Универсал”, ОАО “Кузбассэнерго” фили-

ал “Кузнецкая ТЭЦ”, ОАО “РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод”, а также автомобильный транспорт.

Экологическая обстановка, создаваемая выбросами предприятий, усугубляется неблагоприятными климатическими условиями. Новокузнецк расположен в Кузнецкой котловине юго-западной части Западной Сибири в зоне сочленения Кузнецкой впадины с горными массивами Кузнецкого Алатау, Горной Шории и Салаира. Атмосфера над городом обладает слабой способностью к самоочищению: наблюдаются частые температурные инвер-

ТАБЛИЦА 1

Точки отбора проб снеговых кернов на территории Новокузнецка

Точки отбора	Адреса расположения	Функциональные зоны
Фон	пос. Шерегеш, Таштагольский р-н	Фоновая зона
ПНЗ-10	Кузнецкий р-н, ул. Обнорского, 36	Территория, прилегающая к промышленным предприятиям
ПНЗ-18	Центральный р-н, ул. Кирова, 7	То же
ПНЗ-19	Куйбышевский р-н, ул. Карла Маркса, 20	«
ПНЗ-16	Центральный р-н, ул. Кутузова, 43	Территория, прилегающая к магистралям с интенсивным автомобильным движением
ПНЗ-23	Орджоникидзевский р-н, пр-т Шахтеров, 2	То же
ПНЗ-9	Заводской р-н, ул. Тореза, 61	Территория жилой застройки
ПНЗ-22	Новоильинский р-н, ул. Новоселов, 15	То же

ва предпочтительно [13, 14], поскольку ПАУ в течение всего зимнего периода не разрушаются во внешней среде и накапливаются в снегу. Это позволяет получить ценную информацию о перечне индивидуальных представителей данного класса соединений. Особое внимание уделяется определению ПАУ в снегу фоновых территорий Арктики, Антарктики, Тибета, Альп [15–20], поскольку они служат удобными трассерами для оценки направлений перемещения загрязненных воздушных масс. По данным о концентрациях ПАУ в снеговом покрове на территории Сибири для зон с высокой антропогенной нагрузкой [21–26] и фоновых районов Байкала [27, 28] можно определить степень антропогенной нагрузки на территорию и выявить источники загрязнения окружающей среды соединениями данного класса.

Комплексная оценка степени загрязнения снеговых вод предполагает также исследование качественного и количественного состава токсичных элементов [29, 30] и определение гранулометрического состава взвешенных частиц [31].

В данной работе изучены качественный и количественный состав ПАУ в пробах снеговых вод Новокузнецка, их распределение между твердой и жидкой фазами методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Кроме того, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) определено содержание токсичных элементов в пробах снеговых вод; метод лазерной гранулометрии применен для изучения распределения частиц по размерам во взвешенных веществах снеговых водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы снега отобраны во всех районах Новокузнецка в точках расположения гидрометеорологических постов наблюдения за загрязнением (ПНЗ) атмосферного воздуха (рис. 1), которые испытывают различную степень антропогенной нагрузки на территорию и находятся в разных функциональных зонах (табл. 1). В качестве фоновой точки выбран участок, расположенный на юге области (пос. Шерегеш) и испытывающий минимальное антропогенное воздействие.

Отбор проводили одновременно в период максимального влагозапаса (в начале марта 2014 г.), непосредственно перед началом снеготаяния. Пробы снега вырезали в виде кернов на полную глубину залегания снегового покрова, помещали в пластиковые пакеты и доставляли в лабораторию [2]. Затем снеговые пробы переносили в стеклянные емкости, растапливали при комнатной температуре и далее фильтровали через фильтр “синяя лента” для дальнейшего исследования осадков (твердой фазы) и фильтратов (жидкой фазы).

Значения водородного показателя снеговых вод определяли с использованием ионометра “Анион-4110” (Химприбор, Россия).

Для извлечения ПАУ из жидкой фазы применяли метод двукратной жидкостной экстракции [32]. Жидкую фазу (1 дм³) переносили в делительную воронку вместимостью 2 дм³, добавляли 40 мл гексана, проводили экстракцию с помощью экстрактора ЭЛ-1 (Лабтех, Россия) с частотой 1500 мин⁻¹ в течение

20 мин. После разделения фаз нижний слой переносили в коническую колбу, а верхний слой (экстракт) – в мерный стакан вместимостью 100 мл. Экстракты объединяли, осушали, пропуская через слой безводного сернокислого натрия. Экстракт упаривали в токе аргона до объема растворителя 1 мл, затем добавляли 1 мл ацетонитрила и упаривали верхний слой гексана.

Для извлечения ПАУ из твердой фазы фильтры с осадками помещали в мерные стаканы вместимостью 100 мл и приливали 20 мл диэтилового эфира [33]. Пробы помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин, затем растворитель декантировали, пропускали через фильтр со слоем осушителя. Экстракты объединяли, упаривали и проводили замену растворителя на ацетонитрил до получения конечного объема 1 мл.

Качественное и количественное определение ПАУ в снеговой воде осуществлялось методом ВЭЖХ с использованием прибора LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония), в который входят следующие блоки: градиентный насос высокого давления серии LC-20AD (система смешения до четырех растворителей), автосамплер SIL-20A (с возможностью варьирования объема вводимой пробы от 0.4 до 100 мкл), поточный дегазатор подвижной фазы DGU-20A₃, термостат колонок CTO-10FSvp, спектрофлуоресцентный детектор RF-20A, спектрофотометрический детектор с диодной матрицей SPD-V20A, колонка хроматографическая с размерами 250 × 4.0 мм, заполненная сорбентом MZ-PAH C18 зернением 5 мкм (MZ-analytical, Германия).

В качестве элюентов использовали ацетонитрил, сорт 1 (ООО “НПК Криохром”, Санкт-Петербург, Россия) и бидистиллированную воду. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил/вода от 70 : 30 до 100 : 0 за 12 мин, 100 % ацетонитрила с 12-й по 25-ю мин анализа. Расход растворителя 0.8 мл/мин. Ввод пробы в колонку осуществляли автоматически, объем вводимой пробы равен 20 мкл. Температура термостатирования колонки 40 °С. Детектирование осуществляли в следующих режимах: детектор на диодной матрице: спектры снимали в интервале 190–400 нм, при количественном определении сигнал регистрировали

при 254 нм; флуоресцентный детектор: программирование на максимумах возбуждения и испускания для каждого соединения [32].

Идентификацию ПАУ проводили по абсолютному значению времени удерживания в соответствии с градуировкой и подтверждением по УФ-спектрам. Все ПАУ имеют характерные УФ-спектры, по которым с большой долей вероятности можно идентифицировать соединения. Одновременное использование двух детекторов при анализе проб неизвестного состава исключает ошибки идентификации веществ и количественного расчета их концентрации.

Основной и рабочие градуировочные растворы определяемых компонентов в ацетонитриле готовились из стандартных образцов предприятия СОП 0101-03-0117-03 (ООО “Экохим”, Санкт-Петербург). Определение проводилось с использованием следующих стандартных веществ ПАУ: нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, бенз(г, h, i)перилен. Типичная хроматограмма стандартной смеси ПАУ приведена на рис. 2.

Для определения элементного состава жидкой фазы снеговых вод отбирали по 100 мл анализируемых проб, добавляли к ним 1 мл азот-

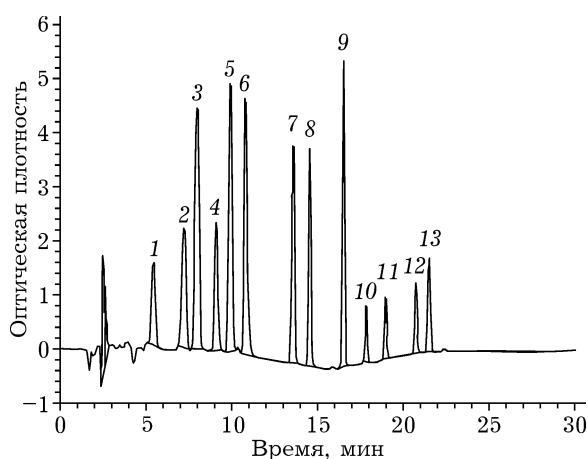


Рис. 2. Хроматограмма калибровочной смеси ПАУ: 1 – нафталин (15 нг), 2 – аценафтен (4 нг), 3 – фенантрен (4 нг), 4 – антрацен (8 нг), 5 – флуорантен (15 нг), 6 – пирен (15 нг), 7 – бенз(а)антрацен (2 нг), 8 – хризен (2 нг), 9 – бенз(б)флуорантен (2 нг), 10 – бенз(к)флуорантен (4 нг), 11 – бенз(а)пирен (2 нг), 12 – дибенз(а, h)антрацен (2 нг), 13 – бенз(г, h, i)перилен (2 нг).

ной кислоты и далее упаривали при температуре 100–120 °С до объема 10 мл. Концентрации токсичных металлов в жидкой фазе снеговых проб определяли методом АЭС-ИСП на спектрометре iCAP 6300 Duo (Termo Scientific, Англия) в соответствии с [34, 35].

Распределение частиц по размерам определяли с использованием анализатора Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Германия), который позволяет проводить измерения в диапазоне 0.08–2000 мкм. Диспергирование материала проводили в жидкой среде (вода) с добавкой поверхностно-активного материала. При диспергировании в жидкой среде материал пробы вводили в замкнутый жидкостный циркуляционный контур, затем непрерывно перекачивали через измерительную ячейку. Во время перекачки в измерительном контуре с целью разрушения агломератов и получения отдельных сепарированных частиц использовали ультразвук. Результаты измерений обработаны в программном средстве MaScontrol и представлены в виде дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величина рН снеговой воды обусловлена попаданием из атмосферы твердых частиц и газообразных загрязняющих веществ. Принято счи-

ТАБЛИЦА 2

Значения рН и концентрация взвешенных веществ проб снеговых вод

Точки отбора	рН	Концентрация, г/дм ³
Фон	6.85	0.1008
ПНЗ-9	7.06	1.4552
ПНЗ-10	7.50	0.6842
ПНЗ-16	7.48	0.6030
ПНЗ-18	8.03	0.8345
ПНЗ-22	7.44	0.0484
ПНЗ-19	7.05	0.2999
ПНЗ-23	7.09	0.3811

тать, что незагрязненные атмосферные осадки характеризуются рН ~ 5.6, что определяется равновесной концентрацией растворенного диоксида углерода. Для снеговой воды фоновой пробы характерен рН 6.85 (табл. 2). Значения водородного показателя отобранных проб снеговых вод варьируют в пределах рН 7.05–8.03, что свидетельствует о слабощелочной реакции атмосферных осадков. Это может быть связано с наличием в атмосфере оксидов щелочных металлов, частиц пыли и сажи и др. Щелочная реакция атмосферных осадков на территориях с высокой антропогенной нагрузкой отмечается и другими авторами [36, 37].

Результаты определения ПАУ в твердой и жидкой фазах снеговых вод представлены в табл. 3, 4.

Максимальное содержание канцерогенных и токсичных ПАУ обнаружено в пробе, ото-

ТАБЛИЦА 3

Концентрации ПАУ в твердой фазе снеговых вод, мкг/дм³

ПАУ	Фон	ПНЗ-10	ПНЗ-9	ПНЗ-16	ПНЗ-18	ПНЗ-22	ПНЗ-19	ПНЗ-23
Нафталин	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
Аценафтен	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Фенантрен	0.336	2.747	0.360	0.301	0.186	<0.006	<0.006	0.080
Антрацен	<0.001	0.201	0.028	0.014	0.011	0.006	0.009	0.002
Флуорантен	0.020	3.880	0.570	0.163	0.124	0.123	0.028	0.003
Пирен	<0.020	3.817	0.649	0.281	0.342	0.100	0.052	<0.020
Бенз(а)антрацен	<0.006	0.062	0.131	0.022	0.017	0.021	0.012	<0.006
Хризен	0.018	2.556	0.613	0.114	0.146	0.142	0.050	0.015
Бенз(б)флуорантен	<0.006	1.157	0.346	0.055	0.082	0.084	0.034	0.010
Бенз(к)флуорантен	<0.001	0.451	0.097	0.033	0.033	0.008	0.010	0.014
Бенз(а)пирен	<0.001	0.641	0.165	0.015	0.065	0.055	0.018	0.017
Дибенз(а, h)антрацен	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Бенз(г, h, i)перилен	<0.006	0.341	0.109	0.041	<0.006	0.136	0.019	<0.006

ТАБЛИЦА 4

Концентрации ПАУ в жидкой фазе снеговых вод, мкг/дм³

ПАУ	Фон	ПНЗ-10	ПНЗ-9	ПНЗ-16	ПНЗ-18	ПНЗ-22	ПНЗ-19	ПНЗ-23
Нафталин	1.589	30.600	3.150	<0.020	2.610	2.192	1.170	2.389
Аценафтен	<0.006	0.142	0.181	0.141	0.156	0.125	0.140	<0.006
Фенантрен	0.119	6.367	1.100	0.702	0.626	0.712	0.731	0.080
Антрацен	<0.001	0.163	0.024	0.020	0.023	0.011	0.019	0.003
Флуорантен	0.118	3.159	0.586	0.051	0.049	0.113	0.083	0.028
Пирен	<0.020	0.140	0.396	0.153	0.157	0.033	0.106	0.021
Бенз(а)антрацен	<0.006	<0.006	0.009	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Хризен	<0.003	0.030	0.077	0.043	0.035	0.030	0.020	0.023
Бенз(б)флуорантен	<0.006	0.075	0.027	0.031	0.026	0.018	0.016	0.008
Бенз(к)флуорантен	<0.001	0.012	0.035	<0.001	0.010	0.005	<0.001	<0.001
Бенз(а)пирен	<0.001	0.041	0.026	0.014	0.021	0.007	0.012	0.008
Дибенз(а,н)антрацен	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Бенз(г,н,и)перилен	<0.006	0.039	<0.006	<0.006	0.022	0.019	0.014	<0.006

бранной в точке ПНЗ-10. На территории этого района расположен ОАО “РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод”. Высокий уровень эмиссии ПАУ в производстве алюминия объясняется использованием электродной массы, содержащей каменноугольный пек. Возгонка ее при электролизе приводит к выделению больших количеств веществ, обогащенных ПАУ. В работах [24, 26] также отмечена высокая концентрация ПАУ в депонирующих наземных средах в зоне влияния алюминиевого завода. Наибольшее содержание загрязнителей в точке ПНЗ-10 прослеживается для обеих анализируемых фаз, причем в твердой фазе концентрации в 2–10 раз выше для пирена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена.

Аналогичное распределение ПАУ в снеговом покрове получено для проб, отобранных в других точках. Установлено, что определяемые ПАУ в больших количествах содержатся в пробах твердой фазы. Исключение составляют нафталин и аценафтен, которые обладают относительно высокой растворимостью в воде. Их максимальные концентрации среди прочих ПАУ выявлены в пробах снеговых вод Арктических и Антарктических районов [15, 20].

В жидкой фазе максимальные концентрации получены для следующих ПАУ, мкг/дм³: нафталин 1.170–30.600, фенантрен 0.080–

6.370, флуорантен 0.030–3.160, пирен 0.021–0.396, хризен 0.020–0.077. Эти углеводороды преобладают в выбросах систем, связанных с пиролизом органического вещества. Концентрация бенз(а)пирена варьирует от 0.007 до 0.041 мкг/дм³. Исключение составляет проба, отобранная в точке ПНЗ-10. Аналогичное распределение получено для твердой фазы снеговых вод. Наибольшие концентрации характерны для следующих ПАУ, мкг/дм³: фенантрен 0.080–2.750, флуорантен 0.030–3.880, пирен 0.052–3.817, хризен 0.015–2.556. Концентрация бенз(а)пирена составляет 0.015–0.641 мкг/дм³. Минимальные концентрации получены для антрацена и бенз(к)флуорантена (<0.080 мкг/дм³), за исключением пробы, отобранной в точке ПНЗ-10, где обнаружено максимальное содержание всех определяемых веществ.

На рис. 3 представлено типичное распределение некоторых ПАУ между твердой и жидкой фазами снеговых вод.

При анализе соотношения индивидуальных ПАУ в твердой и жидкой фазах снеговых вод выявлены следующие закономерности. Пяти- и шестичленные ароматические соединения в большей степени проявляются в твердой фазе (60–80 % от общей концентрации), что обусловлено их малой растворимостью в воде. Кроме того, в пробах с наибольшим количеством твердых частиц (ПНЗ-10, ПНЗ-9) содер-

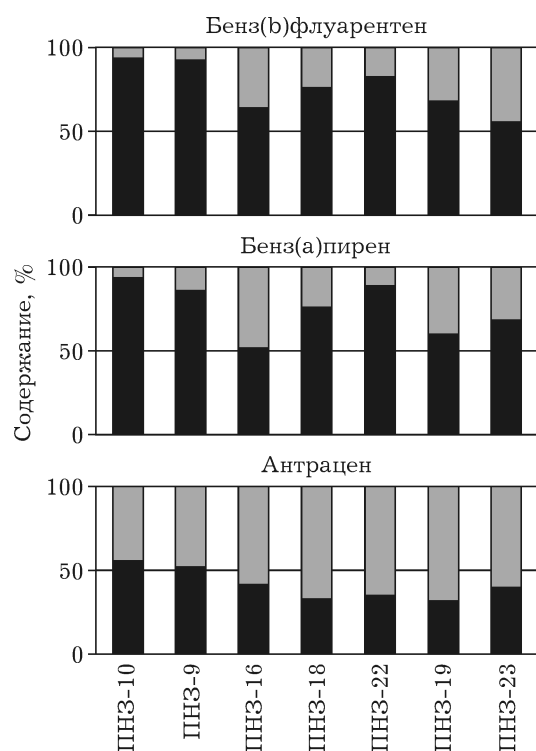


Рис. 3. Распределение отдельных ПАУ между твердой и жидкой фазами снеговых вод.

жание ПАУ в твердой фазе достигает 90 %, что связано с их адсорбцией на поверхности взвешенных частиц.

В России из всего перечня исследованных веществ ПДК в поверхностных водах установлены для бенз(а)пирена (0.010 мкг/дм^3) и нафталина 4 (мкг/дм^3) [38, 39].

ТАБЛИЦА 6

Содержание ПАУ в пробах снеговой воды, мкг/дм^3

ПАУ	ПНЗ-10	ПНЗ-9	ПНЗ-16	ПНЗ-18	ПНЗ-22	ПНЗ-19	ПНЗ-23
Нафталин	30.60	3.150	<0.020	2.610	2.192	1.170	2.389
Аценафтен	0.142	0.181	0.141	0.156	0.125	0.140	<0.006
Фенантрен	9.114	1.460	1.003	0.812	0.712	0.731	0.160
Антрацен	0.364	0.052	0.034	0.034	0.017	0.028	0.005
Флуорантен	7.039	1.156	0.214	0.173	0.236	0.111	0.031
Пирен	3.957	1.045	0.434	0.499	0.133	0.158	0.021
Бенз(а)антрацен	0.062	0.140	0.022	0.017	0.021	0.012	<0.006
Хризен	2.586	0.690	0.157	0.181	0.178	0.070	0.038
Бенз(б)флуорантен	1.232	0.373	0.086	0.108	0.102	0.050	0.018
Бенз(к)флуорантен	0.463	0.132	0.038	0.043	0.013	0.019	0.014
Бенз(а)пирен	0.723	0.191	0.029	0.086	0.062	0.030	0.025
Дибенз(а,н)антрацен	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Бенз(г,н,и)перилен	0.380	0.109	0.011	0.022	0.055	0.033	<0.006
Сумма	56.043	7.813	1.930	4.568	3.279	1.947	2.701

ТАБЛИЦА 5

Суммарное содержание бенз(а)пирена в твердой и жидкой фазах снеговых вод

Точки отбора	Содержание, мкг/дм^3	Кратность превышения ПДК
ПНЗ-10	0.723	72.3
ПНЗ-9	0.191	19.1
ПНЗ-16	0.029	2.9
ПНЗ-18	0.086	8.6
ПНЗ-22	0.062	6.2
ПНЗ-19	0.030	3.0
ПНЗ-23	0.025	2.5

Концентрация бенз(а)пирена в снеговых водах находится в диапазоне $0.025\text{--}0.723 \text{ мкг/дм}^3$, что в 2.5–72.3 раза выше ПДК в поверхностных водах (0.010 мкг/дм^3) (табл. 5). Содержание других ПАУ (бенз(б)флуорантена, бенз(г,н,и)перилена) сопоставимо с концентрацией бенз(а)пирена. Таким образом, суммарная канцерогенная активность проб снеговой воды оценивается как более высокая. Очевидно, что нормирование содержания только бенз(а)пирена не отражает реальную канцерогенность проб. Суммарное содержание нафталина превышает ПДК только в точке ПНЗ-10 (в 7.65 раза). В табл. 6 приведены результаты суммарного содержания исследуемых представителей ПАУ, в том числе канцерогенных (бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(г,н,и)перилен).

(g,h,i)перилена), неканцерогенных, но токсичных (флуорантен, бенз(к)флуорантен), а также остальных соединений, отражающих степень антропогенной загрязненности природных объектов.

Во всех точках преобладают 3,4-ядерные соединения – пирен, хризен, флуорантен, фенантрен. Их доля составляет 40–80 % от всех обнаруженных ПАУ.

По данным о соотношении концентраций обнаруженных ПАУ и максимальном содержании бенз(а)пирена в пробах из точки ПНЗ-10 можно сделать вывод, что производственная площадка ОАО “РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод” – один из основных источников ПАУ.

Необходимо отметить, что в паводковый период значительное количество ПАУ с тальми водами попадает в источники питьевого водоснабжения и глубокие слои почвы, тогда как твердые частицы, адсорбировавшие часть ПАУ, остаются на поверхности (в верхних слоях почвы). Таким образом, по соотношению концентраций загрязнителей в твердой и жидкой фазах можно прогнозировать загрязнение объектов окружающей среды.

Данные по содержанию токсичных элементов в пробах снеговых вод Новокузнецка представлены в табл. 7. Здесь же приведены нормы ПДК, установленные для водоемов рыбохозяйственного назначения [40].

Наибольшая концентрация суммы токсичных элементов зафиксирована в четырех точках: три из них находятся на территориях, прилегающих к промышленным предприятиям (ПНЗ-10, ПНЗ-19, ПНЗ-18), и одна –

в зоне, прилегающей к автомагистрали с интенсивным автомобильным движением. Максимальное содержание токсичных элементов установлено для Al, Cu, Mn, Fe и превышает ПДК во всех точках отбора: по Al в 2–5 раз, Cu в 2–29 раз, Fe в 1.5–4.73 раза, Mn в 2–5 раз. Содержание Co, Mo, Pb, Ti не превышает ПДК ни в одной из анализируемых точек. Концентрации Cr, V, Zn находятся на уровне ПДК; их превышение наблюдается лишь для точек промышленной зоны.

Корреляция между суммарными концентрациями металлов и представителей ПАУ в анализируемых точках не выявлена, что может быть связано с разным вкладом от их источников. Но в пробах точки ПНЗ-10 установлено максимальное суммарное содержание и металлов, и ПАУ. Высокие концентрации алюминия в этой пробе обусловлены влиянием выбросов ОАО “РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод”, где глинозем используется в качестве основного сырья для производства.

Распределение частиц по размерам в пробах снеговых вод для всех изученных точек примерно одинаковое (рис. 4). Размер взвешенных частиц в пробах снеговых вод колеблется в диапазоне 0.08–100 мкм. Основная масса твердой фазы снеговой воды сформирована частицами мелких размеров (90 % – до 35.5 мкм, 50 % – до 12.63 мкм). Распределение частиц по размерам в пробе снеговых вод (точка ПНЗ-23) следующее: для частиц со средним размером 3.20 мкм $Q_3(x) = 10\%$, 12.63 мкм – 50 %, 35.48 мкм – 90 %.

Особенно важны анализ и контроль частиц размером до 10.0 мкм, доля которых рав-

ТАБЛИЦА 7

Содержание токсичных элементов в пробах снеговых вод, мкг/дм³

Пробы	pH	Al	Cu	Fe	Mn	Cd	Ni	V	Zn	Co	Cr	Mo	Pb	Ti	Σ
Фон	6.50	53.9	1.4	135.9	9.4	1.8	5.5	<0.5	4.7	<0.2	14.7	0.3	1.2	13.4	363.1
ПНЗ-10	7.06	720.6	2.0	198.4	32.2	1.4	40.6	0.9	7.8	0.5	14.6	0.7	0.6	5.0	1025.3
ПНЗ-19	7.06	87.7	4.3	472.8	45.8	9.8	60.9	1.5	23.2	0.9	108.8	1.3	0.9	5.6	823.5
ПНЗ-18	8.03	107.6	2.9	371.6	49.5	26.3	45.1	1.4	9.3	0.6	83.9	1.0	0.8	6.0	706.0
ПНЗ-16	7.48	86.9	29.5	146.5	72.0	31.0	9.5	1.1	9.6	0.4	12.7	0.7	1.5	5.1	406.5
ПНЗ-23	7.09	120.9	3.0	164.4	32.7	0.4	9.7	1.1	11.0	0.3	16.2	0.6	0.8	6.1	367.2
ПНЗ-9	7.50	56.4	2.8	76.3	24.5	0.5	6.0	1.9	10.0	<0.2	7.8	0.5	0.4	4.4	262.0
ПНЗ-22	7.44	62.2	4.6	59.1	19.9	38.4	3.3	1.0	11.0	<0.2	14.5	0.6	0.9	4.4	220.0
ПДК		40	1	100	10	5	10	1	10	10	70	1	6	60	

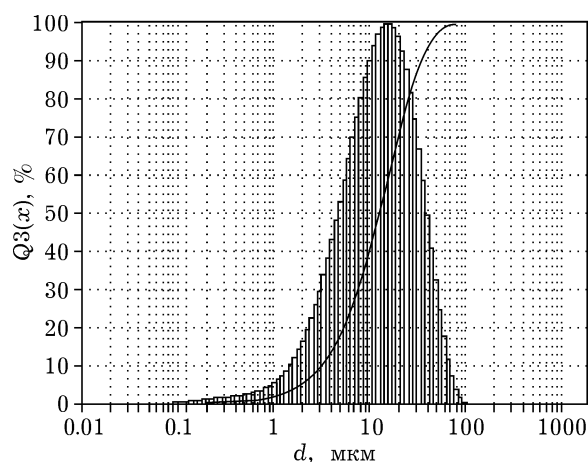


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам в пробе снеговых вод (точка ПНЗ-23).

на 38.46 % (до 2.5 мкм – 7.39 %). Эти частицы обладают резорбтивным действием и способствуют развитию токсических, гонадотоксических, эмбриотоксических, мутагенных, канцерогенных эффектов в зависимости от концентрации веществ в воздухе и длительности ингаляции.

Для взвешенных частиц в атмосферном воздухе с размерами 2.5 и 10 мкм установлены максимально разовые, среднесуточные и среднегодовые ПДК [41]. В Новокузнецке не проводится мониторинг аэрозольных частиц данного размера в атмосферном воздухе, хотя, как показывают результаты работы, их доля в общем объеме взвешенных веществ очень высока. Таким образом, гранулометрический анализ взвешенных примесей необходимо включать в перечень обязательных показателей для мониторинга загрязнений объектов окружающей среды.

По вещественному составу частицы можно охарактеризовать как угольные; минеральных практически нет. По-видимому, основными источниками загрязнения атмосферы города взвешенными частицами служат угольные шахты, разрезы, ТЭЦ и домовые печи частного сектора в течение всего зимнего периода. Данные гранулометрического анализа подтверждаются микроскопическим исследованием проб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен качественный и количественный состав 13 ПАУ в пробах снеговых вод различных функциональных зон Новокузнецка, отобранных в районах расположения метеорологических постов наблюдения.

Распределение индивидуальных представителей ПАУ в снеговых водах зависит от их растворимости в воде и от количества взвешенных веществ в пробе, которые адсорбируют ПАУ на своей поверхности. В составе ПАУ преобладают 3,4-ядерные соединения – пирен, хризен, фенантрен, флуорантен.

Максимальная концентрация бенз(а)пирена обнаружена в точке ПНЗ-10, примыкающей к производственной площадке ОАО “РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод”.

Наибольшее содержание тяжелых металлов наблюдается в пробах с постов, расположенных в зоне влияния промышленных предприятий. Максимальное содержание установлено для Al, Cu, Mn, Fe.

Взвешенные вещества в снеговом покрове представлены частицами с размером не более 35.5 мкм (90 %). Доля частиц с размером 2.5 мкм и менее составляет 7.39 %, 10 мкм и менее – 38.46 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Доклад о состоянии окружающей среды города Новокузнецка за 2012 год. Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка. Новокузнецк, 2012. 88 с.
- 2 РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Госкомгидромет СССР, 1991. 695 с.
- 3 Павлов В. Е., Суторихин И. А., Хвостов И. В., Зинченко Г. С. // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22, № 1. С. 96–100.
- 4 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л., Гидрометеиздат, 1988. 244 с.
- 5 Попова С. А., Макаров В. И., Куйбида Л. В. // Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21, № 6. С. 536–539.
- 6 Кантор Л. И., Шемагонова Е. В., Кантор Е. А. // Вода и экология. 2002. № 4. С. 60–64.
- 7 Аргучинцев В. К., Макухин В. Л. // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13, № 6–7. С. 631–632.
- 8 Маринайте И. И. // Оптика атмосферы и океана. 2006. Т. 19, № 6. С. 499–503.
- 9 Садовский А. П., Рапута В. Ф., Олькин С. Е., Резникова И. К., Зыков С. В. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 6. С. 719–727.

- 10 Горшков А. Г., Маринайте И. И., Барам Г. И., Соков И. А. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 8. С. 861–868.
- 11 Белых Л. И., Горшков А. Г., Рябчикова И. А., Серышев В. А. // Сиб. экол. журн. 2004. № 6. С. 793–802.
- 12 Горшков А. Г., Михайлова Т. А., Бережная Н. С., Верещанин А. Л. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 2. С. 159–166.
- 13 Маринайте И. И., Горшков А. Г. // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15, № 5–6. С. 450–455.
- 14 Назаркина С. Г., Буланова А. В., Пурыгин П. П., Ларионов О. Г. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2000. Т. 66, № 8. С. 12–14.
- 15 Kukciuka P., Lammel G., Dvorská A., Klánová J., Möller A., Fries E. // Environ. Chem. 2010. 7(6). P. 504–513.
- 16 Wania F., Hoff J.T., Jia C.Q., Mackay D. // Environ. Pollut. 1998. Vol. 102. P. 25–41.
- 17 Li Q. L., Wang N. L., Wu X. B., Pu J. C., He J. Q., Zhang C. W. // Sci. China Earth Sci. 2011. Vol. 54, No. 8. P. 1189–1198.
- 18 Carrera G., Fernandez P., Vilanova R. M., Grimalt J. O. // Atm. Environ. 2001. Vol. 35. P. 245–254.
- 19 Ma Y., Xie Z., Yang H., Moller A., Halsall C., Cai M., Sturm R., Ebinghaus R. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. Vol. 118. P. 1–8.
- 20 Vehvilainen J., Isaksson E., Moore J. C. // Annals of Glaciology. 2002. Vol. 35. P. 257–260.
- 21 Рапута В. Ф., Садовский А. П., Олькин С. Е., Резникова И. К. // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13, № 9. С. 886–889.
- 22 Коковкин В. В., Рапута В. Ф., Шуваева О. В., Морозов С. В. // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13, № 8. С. 788–792.
- 23 Рапута В. Ф., Коковкин В. В., Садовский А. П., Олькин С. Е., Резникова И. К., Морозов С. В., Кузнецова И. И., Чирков В. А. // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т. 16, № 5–6. С. 546–551.
- 24 Белых Л. И. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2005. № 6. С. 539–551.
- 25 Рапута В. Ф., Ходжер Т. В., Горшков А. Г., Куценоний К. П. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11, № 6. С. 650–653.
- 26 Белых Л. И., Малых Ю. М., Пензина Э. Э., Смагунова А. Н. // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15, № 10. С. 944–948.
- 27 Батоев В. Б., Вайсфлог Л., Венцель К.-Д., Цыденова О. В., Палицына С. С. // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 6. С. 837–842.
- 28 Горшков А. Г., Маринайте И. И., Земская Т. И., Ходжер Т. В. // Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 6. С. 711–718.
- 29 Павлов В. Е., Суторихин И. А., Хвостов И. В., Зинченко Г. С. // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22, № 1. С. 96–100.
- 30 Рапута В. Ф., Коковкин В. В., Морозов С. В. // Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 1. С. 63–70.
- 31 Артамонова С. Ю., Лапухов А. С., Мирошниченко Л. В., Разворотнева Л. И. // Химия уст. разв. 2007. Т. 15, № 6. С. 643–652.
- 32 ПНД Ф 14.1:2:4.70–96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 1999 (издание 2012 г.).
- 33 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62–09. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. 23 с.
- 34 ПНД Ф 14.1:2:4.135–98. Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998 (издание 2008 г.). 27 с.
- 35 ПНД Ф 14.1:2:4.140–98. Методика выполнения измерения массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в питьевых, природных и сточной водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS). М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. (издание 2007 г.). 30 с.
- 36 Нецветаева О. Г., Ходжер Т. В., Оболкин В. А., Кобелева Н. А., Голобокова Л. П., Коровякова И. В., Чубаров М. П. // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13, № 6–7. С. 618–621.
- 37 Каргин И. Ф., Игонов И. И. // Рос науч. мир. 2013. № 1. С. 49–55.
- 38 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”. Утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 сентября 2007 г. № 75.
- 39 ГН 2.1.5.1315–03 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования”. Утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г.
- 40 Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утв. Приказом Федерального агентства по рыболовству № 20 от 18.01.2010. 214 с.
- 41 Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2604–10. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 19 апреля 2010 г. № 26.