

Смирнова С.М., Долин В.В.
Институт геохимии окружающей среды

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. НИКОЛАЕВА

Изучены формы нахождения Zn, Ni, Cu, Mn, Fe в снежном покрове г. Николаева. Рассмотрены санитарно-гигиенические и эколого-геохимические показатели загрязнения. Концентрация элементов 1 и 2 классов опасности в 2-5 раз превышает фоновые значения. По суммарному показателю нагрузки территория города относится к низкому уровню загрязнения.

Введение

Николаевская агломерация расположена в юго-степной зоне Украины. В пределах города Николаева, где проживает более половины населения области, расположено значительное количество предприятий. Выбросы промышленных предприятий различного профиля, наличие мощной портовой инфраструктуры и судостроительного комплекса, а также интенсивное автомобильное движение в пределах городской черты существенно изменяют природный геохимический фон городской территории.

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу формируются за счет передвижных и стационарных источников. Основной вклад в загрязнение атмосферы города вносит автотранспорт. Выбросы от передвижных источников составляют 70 – 90% от общего объема выбросов (рис. 1).

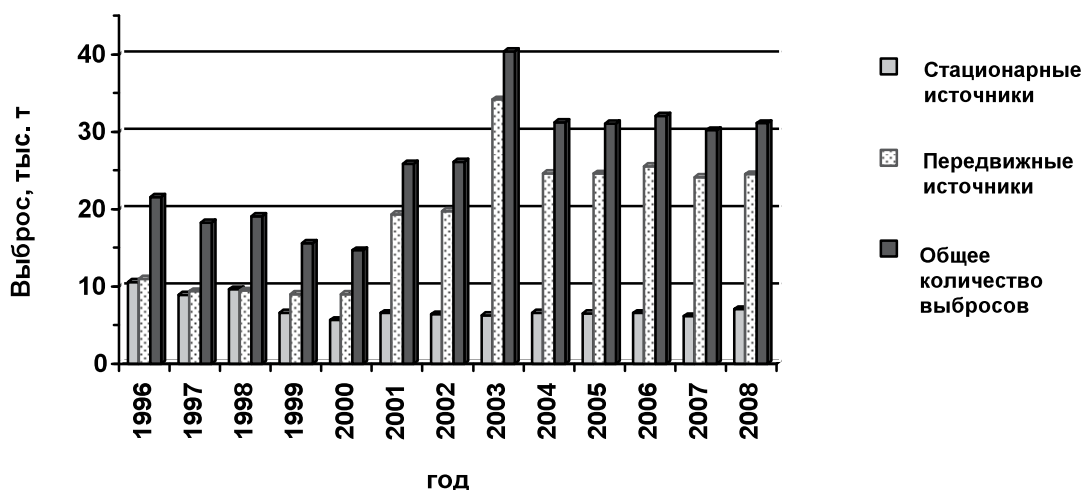


Рис. 1. Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу города (по данным Государственного управления экологии и природных ресурсов в Николаевской области)

Уровень загрязнения атмосферного воздуха наглядно характеризует расчетный показатель выбросов загрязнителей, нормированный на единицу площади (рис. 2). Данный показатель свидетельствует о возрастании техногенного воздействия на состояние воздушного бассейна.

Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ различаются по агрегатному состоянию, фазовому и химическому составу, размеру частиц и др. признакам. Загрязняющие вещества выбрасываются в атмосферу в виде смеси пыли, дыма, тумана, пара и газообразных веществ.

По отношению к процессам переноса и накопления загрязняющих веществ атмосфера относится к преимущественно транспортирующей среде. Поэтому в мониторинге загрязнения атмосферного воздуха используются, так называемые, природные планшеты, к которым относится снежный покров в качестве депонирующей среды техногенных загрязнений [5,6]. Исследование снежного покрова на наличие и концентрацию в нём

загрязняющих веществ является важнейшей составной частью при проведении эколого-геохимического обследования территории. По результатам наблюдения [9], концентрация загрязняющих веществ в снегу оказывается на 2 – 3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Снежный покров, который, подобно почвенному покрову, обладает способностью активно накапливать химические элементы и их соединения, является хорошим индикатором для выявления процессов загрязнения территорий в течение зимнего периода [1].

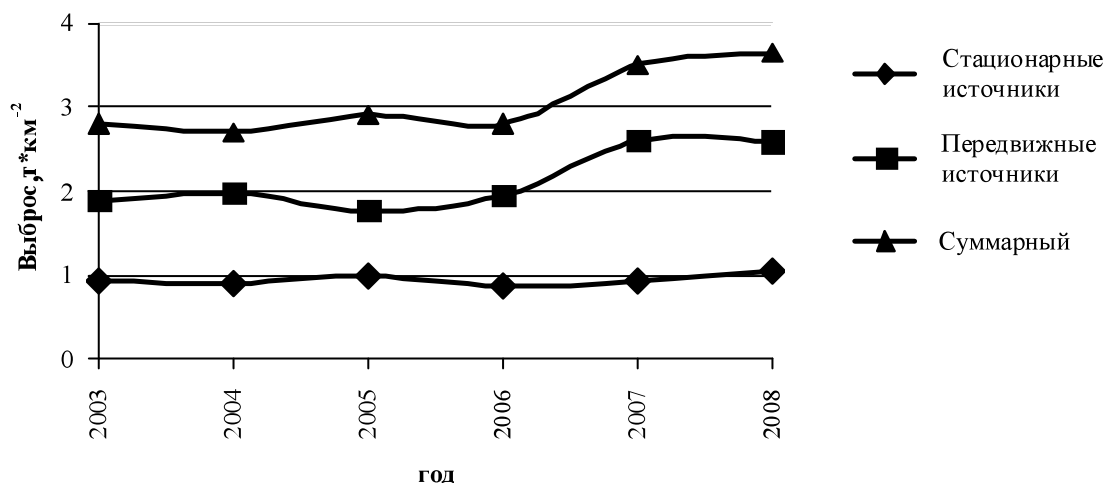


Рис. 2. Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу города в расчете на 1 кв. км (по данным Государственного управления экологии и природных ресурсов в Николаевской области).

Химический состав покровных отложений формируется под влиянием многих факторов: первоначального поступления веществ вместе с твердыми атмосферными осадками, поглощения аэрозолей и газов из атмосферы, потери веществ снежным покровом при испарении, взаимодействия снежного покрова с почвенно-растительным комплексом, адвекции атмосферного воздуха, воздействия микроорганизмов, животных и хозяйственной деятельности человека [5].

Химический состав фильтра талого снега формируется в результате поступления с осадками различных химических элементов, поглощения снежным покровом газов, водорастворимых аэрозолей и взаимодействия со снежным покровом твердых частиц, оседающих из атмосферы. При этом, если количество выпадающего со снегом твердого осадка характеризует запыленность территории, то фильтрат талого снега отражает степень загрязнения воздушного бассейна растворимыми формами элементов [12]. Это определяет важность и необходимость проведения эколого-геохимической оценки загрязнения снежного покрова как естественного накопителя химических элементов за зимний период.

С гигиенической позиций загрязнение снежного покрова отражает уровень отрицательного влияния загрязненного приземного слоя атмосферы при непосредственном контакте с организмом человека. Длительное возрастающее негативное воздействие выбросов тяжелых металлов в атмосферный бассейн в составе аэрозольных примесей, пылевых частиц могут привести к существенным изменениям показателей здоровья населения и повышению риска экологической опасности [3].

Методы исследований

Пробоотбор. Обследование снежного покрова проводилось в третьей декаде декабря 2009 года в начале периода снеготаяния. По метеорологическим данным стабильный снежный покров установился 14.12.09. В этот период среднесуточная температура была определена в интервале (-3...-8) °С. Пробоотбор проводился 21.12.09 по нерегулярной сети отбора по стандартной методике [7, 8] при температуре (0...+1) °С; снежный покров сохранялся целостным, таяние снега только начиналось. Было отобрано 48 образцов снежного покрова из всех функциональных зон города: промышленной, транспортной, жилой, рекреационной (зеленой). Пространственное размещение точек пробоотбора обеспечивало выявление источников загрязнения и ареалов их воздействия, а также

особенности перемещения загрязняющих веществ. Для отбора «фоновой» пробы был выбран участок, расположенный на расстоянии 35,5 км от городской черты. Репрезентативность выборки данного участка обусловлена соответствием содержания тяжелых металлов в почвенном образце с аналитическими данными обследования почв биосферного заповедника «Аскания-Нова» [10].

В течение зимы активная уборка снега с городских территорий не производилась (за исключением транспортных магистралей). В связи с этим естественный, неизменный снежный покров сохранился практически повсеместно. В дворовых пространствах, скверах, парках мощность снежных наносов составляла порядка 25 – 30 см. Проезжие части магистралей и основных проездов свободны от снега; газоны, примыкающие к проезжей части, имели небольшую плотную обледеневшую корку мощностью 5 – 15 см.

Керны снега отбирались с площади 25×25 см на всю толщу снежного покрова без тонкого (2 – 3 см) приземного слоя, чтобы исключить попадание в пробу частиц почвы. Выделенный снеговой блок переносили совком в подготовленный полиэтиленовый пакет, плотно закрывали для транспортировки в лабораторию. На пакете обозначали маркировку места отбора пробы. Высота снежного покрова измерялись при отборе с помощью линейки (в среднем, около 20 см), масса — весовым прибором ПВм-3/6 с диапазоном рабочих температур от -10 до + 40 ° С [13].

Методика исследования снежного покрова (отбор проб, определение химического состава веществ) достаточно хорошо разработана [4]. Снежный покров относится к депонирующим средам, при его исследовании проводится двухфазовый анализ — определяется концентрация микроэлементов в твёрдой и жидкой составляющей снега, что позволяет дать оценку их содержания в водорастворимой твердофазной пылевой формах [11]. Представительная проба по всей толще снежного покрова показывает распределение загрязнений в период от образования устойчивого снежного покрова до момента отбора пробы [9].

В лаборатории пробы снега растапливали (без искусственного подогрева). Растаявший снег фильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента. По результатам взвешивания высушенного при температуре 95±5 ° С фильтра определяли массу твёрдого осадка и вычисляли концентрацию взвеси в отобранном объеме снега. Отфильтрованную воду (250 мл) подкисляли 1 мл 1 М азотной кислоты, упаривали на плитке в фарфоровых чашках до объёма 25 мл, добавляли 25 мл дистиллированной воды. Отфильтрованные осадки (твёрдая составляющая) озоляли в муфельной печи при постепенном подъёме температуры до 450±50 ° С. Зола экстрагировали концентрированной азотной кислотой. В полученных растворах определяли содержание Zn, Ni, Fe, Mn, Cu методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на ААС – 115М1.

Эколого-геохимические критерии оценки состояния атмосферного воздуха. Ориентировочная оценка загрязнения воздушного бассейна проводилась по результатам исследования снежного покрова. Геохимическими исследованиями установлены количественные связи между содержанием металлов в атмосферном воздухе и выпадением их на территории городов, что фиксируется в виде аномалий в снежном покрове.

Согласно методическим рекомендациям [7, 8] оценка опасности загрязнения снежного покрова металлами проводилась с использованием ряда геохимических и санитарно-гигиенических показателей: пылевой нагрузки (Pn), общей нагрузки загрязнения (Робщ), коэффициента относительного увеличения общей нагрузки элемента (Кр), суммарного показателя нагрузки (Zp), коэффициента опасности (Ко), коэффициента концентрации Кс, суммарного показателя загрязнения снежного покрова (Zс), интегрального показателя опасности ($\sum K_0(1+2)$).

Количественная характеристика газопылевых природных и техногенных выбросов, осаждаемых на снежном покрове, определяется с помощью показателя пылевой нагрузки загрязнения на единицу площади за определенный срок:

где: P_0 — масса пыли в пробе, кг; S — площадь шурфа, км²; t — время от начала снегопада до отбора пробы, сут.

$$Pn = P_0 / (S * t), \quad (1)$$

Общая нагрузка загрязнения по *i*-тому микроэлементу определяется как произведение концентрации *i*-того элемента на пылевую нагрузку:

$$P_{\text{общ}} = C_i * P_n, \quad (2)$$

Фоновая нагрузка по *i*-тому микроэлементу определяется как произведение фоновой концентрации *i*-того элемента на пылевую фоновую нагрузку:

$$P_{\phi} = C_{\phi} * P_{n\phi}, \quad (3)$$

$P_{\text{общ}}$ для условно растворенных форм тяжелых металлов в снегу рассчитывали исходя из общего содержания металла в объеме талого снега, собранного с единицы площади:

$$P_{\text{общ}} = \frac{C \times V}{S \times t}, \quad (4)$$

где *C* — концентрация металла в фильтрате талой воды, мг×дм⁻³, *V* — объем растаившего снега дм³, собранного с площади *S*, м², *t* — время экспозиции снежного покрова, начиная с начала снегопада, сут. K_3 рассчитывается по уравнению (4).

При расчете нагрузки загрязнения определяется коэффициент относительного увеличения общей нагрузки элемента как отношение общей нагрузки загрязнения к фоновой:

$$Kp = P_{\text{общ}} / P_{\phi} \quad (5)$$

Суммарный показатель нагрузки (Z_p) представляет собой сумму превышений коэффициентов относительного увеличения общей нагрузки элементов и рассчитывается по формуле [7]:

$$Z_p = \sum_{i=1}^n Kp - (n - 1), \quad (6)$$

где *n* — число учитываемых элементов.

Коэффициент опасности исследуемых веществ (K_o) определяется отношением фактического уровня содержания контролируемых веществ в покровных отложениях (*C*) к предельно допустимой концентрации (ПДК):

Коэффициент концентрации химического элемента K_c , рассчитывается по отношению реального (аномального) содержания загрязнителя в природном объекте (*C*) к его фоновому уровню (C_{ϕ}) в аналогичном объекте:

$$K_c = C / C_{\phi} \quad (7)$$

Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентраций химических элементов, содержание которых превышает фоновые значения, и выражен следующей формулой:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{c(i)} - (n - 1), \quad (8)$$

где *n* — число учитываемых аномальных элементов.

Оценка опасности загрязнения снега тяжелыми металлами по соответствующим показателям, отражающим дифференциацию загрязнения воздушного бассейна города Николаева, проводилась по оценочным шкалам (табл. 1).

Таблица 1. Уровни загрязнения почв и снежного покрова [7]

Уровень	Суммарный показатель загрязнения почв (Z_c)	Суммарный показатель загрязнения снежного покрова (Z_c)	Выпадение пыли (P_n), кг×км ⁻² ×сут. ⁻¹	Суммарный показатель нагрузки (Z_p)
Низкий	8 – 16	32 – 64	< 1000	100 – 250
Средний	16 – 32	64 – 128	1000 – 5000	250 – 450
Высокий	32 – 128	128 – 256	5000 – 10000	450 – 850
Очень высокий	> 128	> 256	> 10000	> 850

Таблица 2 Фоновые концентрации тяжелых металлов в снежном покрове

Элемент	Фоновый участок		Класс опасности [16]
	Фильтрат талой воды мг × дм ⁻³	Пылевая фракция снега мг × кг ⁻¹	
Zn	0,0077	24,03	1
Ni	—	3,8	2
Cu	0,021	7,81	2
Mn	0,035	19,43	3
Fe	0,0095	29,9	3

Результаты и обсуждение

Среди тяжелых металлов наиболее экологически значимыми загрязнителями для николаевской городской агломерации являются Zn, Cu, Ni, Fe, Mn. Выбор этих элементов обусловлен как фактором их влияния на организм человека [2, 3], так и результатами проведенных авторами в 2009 г. исследований по загрязнению почвенного покрова города.

Тяжелые металлы в пылевой фракции (взвеси талой воды).

С экологической точки зрения наибольший интерес представляет анализ содержания загрязняющих веществ в твердой фазе снега, в которой, как правило, содержится большая часть тяжелых металлов техногенного происхождения, выбрасываемых в слаборастворимой форме [17].

Содержание тяжелых металлов в составе пылеватых частиц на территории города значительно превышает их концентрации в фоновой пробе. Так, среднее превышение содержания (К_С) соединений Zn составляет 5,3 раза, Ni — 4,7, Cu — 2,4 (табл. 3). По средним значениям коэффициента концентрации тяжелых металлов в твердофазных выпадениях снежного покрова в пределах города выделена техногенная ассоциация: Zn (5,3), Ni (4,7), Cu (2,4). Величина интегрального показателя опасности загрязнения пыли элементами 1 и 2 класса опасности достигает 30. Суммарный показатель загрязнения варьирует в пределах 3,5 — 145,5 при среднем значении 18,1, что соответствует низкому уровню загрязнения (см. табл. 1). Аномальные превышения К_р элементов 1 и 2 класса опасности над «фоновыми» значениями характерны для транспортной зоны, где коэффициент относительного увеличения общей нагрузки достигает для Zn 104, Ni — 86,8 Cu — 31,8, что относится к низкому уровню загрязнения (см. табл. 1). По средним значениям К_р можно построить ряд:

Таблица 3. Загрязнение пылевой фракции снежного покрова г. Николаева

Металлы	Содержание, мг×кг ⁻¹	К _С	К _р	P _{общ} кг×км ⁻² ×сут ⁻¹
Zn	$\frac{43,3 - 1083}{128}$	$\frac{1,8 - 45,1}{5,3}$	$\frac{5,1 - 104,3}{22,4}$	$\frac{0,08 - 1,66}{0,36}$
Ni	$\frac{3,0 - 113}{17,9}$	$\frac{0,8 - 29,9}{4,7}$	$\frac{2,3 - 86,8}{21,2}$	$\frac{0,006 - 0,22}{0,05}$
Cu	$\frac{4,3 - 142}{18,8}$	$\frac{0,6 - 18,2}{2,4}$	$\frac{2,3 - 31,8}{10,1}$	$\frac{0,01 - 0,17}{0,05}$
Mn	$\frac{18,4 - 514}{84,4}$	$\frac{0,9 - 26,4}{4,3}$	$\frac{3,8 - 41,7}{18,8}$	$\frac{0,05 - 0,53}{0,24}$
Fe	$\frac{31,6 - 864}{128,7}$	$\frac{1,1 - 28,9}{4,3}$	$\frac{0,1 - 2,3}{0,7}$	$\frac{0,06 - 1,08}{0,35}$

Zn (22,4) > Ni (21,2) > Mn (18,8) > Cu (10,1) > Fe (0,7). Показатель общей нагрузки загрязнения P_{общ} в пределах города варьирует в широких пределах, по средним значениям убывает в ряду: Zn, Fe > Mn > Ni, Cu.

Принцип зонального деления городской среды широко используется при исследовании техногенной нагрузки на урболандшафты [11, 15]. Сравнительный анализ средних показателей содержания тяжелых металлов в пылевой фазе снежного покрова с «фоновыми» значениями позволяет описать зональные техногенные аномалии г. Николаева (в скобках указано значение K_C):

Таблица 4. Зональные показатели загрязнения пылевой фракции снежного покрова г. Николаева

Элемент	Ед. изм.	Зона города			
		Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек
Zn	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{43,3 - 1083}{215}$	$\frac{67,5 - 498,9}{156,6}$	$\frac{47,3 - 118}{72,1}$	$\frac{56,7 - 98,4}{72,3}$
Ni	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{7,5 - 113}{28,2}$	$\frac{8,6 - 54,5}{26,3}$	$\frac{3,0 - 14,8}{7,7}$	$\frac{4,1 - 17,3}{9,8}$
Cu	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{7,9 - 142}{30,6}$	$\frac{9,3 - 73,3}{21,8}$	$\frac{7,1 - 18,1}{11,7}$	$\frac{4,3 - 16,7}{11,9}$
Mn	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{45,7 - 514}{131}$	$\frac{43,7 - 252,7}{91,8}$	$\frac{29,8 - 92,3}{58,3}$	$\frac{18,4 - 90,1}{60,5}$
Fe	$мг \times кг^{-1}$	$\frac{52,8 - 864}{203}$	$\frac{56,7 - 667,2}{165,1}$	$\frac{31,6 - 104}{74,8}$	$\frac{40,6 - 106}{75,6}$
Z_C		$\frac{4,89 - 145}{29,8}$	$\frac{6,42 - 75,8}{22,5}$	$\frac{2,41 - 13,1}{8,04}$	$\frac{4,02 - 13,2}{8,76}$
Z_p		$\frac{59,8 - 132}{88,9}$	$\frac{36,2 - 245}{113}$	$\frac{12,5 - 79,2}{33,7}$	$\frac{20,8 - 80,1}{42,6}$
P_n	$\frac{кг}{км^2 \times сут}$	$\frac{409 - 9360}{3615}$	$\frac{738 - 7617}{4318}$	$\frac{1080 - 3863}{2429}$	$\frac{1918 - 3947}{2857}$

- промышленная зона Zn (8,9), Ni (7,4), Fe (6,8), Mn (6,7), Cu (3,9);
- транспортная зона Zn (6,5), Ni (6,9), Fe (5,5), Mn (4,7), Cu (2,8);
- жилая зона Zn (3,0), Mn (3,0), Fe (2,5), Ni (2,0), Cu (1,5);
- рекреационная зона Zn (3,0), Mn (3,1), Ni (2,6), Fe (2,5), Cu (1,5).

Приоритетным загрязнителем во всех зонах является цинк, что обусловлено развитием гальванического производства на многих промышленных предприятиях города.

По величине суммарного показателя загрязнения ($4,89 < Z_C < 145$) промышленную зону следует отнести к низкому уровню загрязнения с усредненным показателем 29,8. Локальное загрязнение до высокого уровня обнаружено в зоне влияния морского торгового порта (г. 42). По усредненным значениям Z_C транспортная, жилая, зеленая зоны характеризуются низким уровнем загрязнения.

Средний по городу суммарный показатель нагрузки ($Z_p=69,7$) соответствует низкому уровню загрязнения. Существенный прессинг техногенного воздействия испытывают территории, прилегающие к крупным магистралям, где значения Z_p достигают 245. Однако такое повышение нагрузки локальное, все зоны города по этому показателю преимущественно относятся к низкому уровню загрязнения (табл. 4). В порядке убывания средние значения суммарного показателя нагрузки с учетом зональной дифференциации территории города располагаются в ряду: транспортная (113), промышленная (88,9), зеленая (42,6), жилая (33,7).

Максимальный показатель выпадения пыли ($P_n =$ свыше $9 \text{ т} \times \text{км}^{-2} \times \text{сут.}$, что соответствует высокому уровню загрязнения) зафиксирован вблизи промышленного предприятия ГП НПКГ «Заря-Машпроект». Среднезональная плотность выпадения пыли убывает в ряду ($\text{т} \times \text{км}^{-2} \times \text{сут.}$): транспортная (4,3), промышленная (3,6), зеленая (2,9), жилая (2,4).

Повышенные значения Z_p и P_n в рекреационной (зеленой) зоне по сравнению с жилой, вероятно, связаны с интенсивностью автомобильного движения по периметру зеленых зон (скверы, парки и т.п.), расположенных вблизи интенсивных транспортных путей.

Значения показателей Z_p и P_n в рекреационной (зеленой) зоне и жилой зоне характеризуются сходным порядком значений и составляют $Z_p=42,6; 33,7$, $P_n=2857; 2429$ кг \times км⁻² \times сут⁻¹ соответственно. Жилые районы характеризуются низким уровнем обустройства территории (часто не асфальтированные улицы с низкой пропускной способностью автомашин и относительно невысоким уровнем движения транспорта) и значительным количеством фруктовых насаждений. По показателю Z_p жилая и зеленая зоны относятся к низкому, P_n – среднему уровню загрязнения.

Содержание условно растворенных форм тяжелых металлов в снежном покрове.

Растворимые формы тяжелых металлов значительно более опасны, чем твердофазные выпадения, поскольку практически мгновенно включаются в обменные процессы живых организмов.

Таблица 5. Загрязнение фильтрата снежного покрова г. Николаева тяжелыми металлами

Металлы	Содержание, мг \times дм ⁻³	K_C	Кр	$P_{общ}$ кг \times км ⁻² \times сут ⁻¹
Zn	<u>0,01-0,1</u> 0,03	<u>0,1-1,35</u> 0,37	<u>0,884-11,4</u> 3,5	<u>0,043-0,56</u> 0,169
Cu	<u>0,02-0,06</u> 0,03	<u>0,76-2,76</u> 1,56	<u>0,628-2,82</u> 1,41	<u>0,084-0,378</u> 0,189
Mn	<u>0,03-0,15</u> 0,09	<u>0,89-4,39</u> 2,46	<u>0,735-3,64</u> 2,21	<u>0,165-0,816</u> 0,498
Fe	<u>0,01-0,13</u> 0,03	<u>0,1-1,32</u> 0,30	<u>0,863-11,0</u> 2,69	<u>0,053-0,671</u> 0,164

По средним значениям K_C наибольшую опасность представляет загрязнение снега условно растворимыми формами Mn (2,46) и Cu (1,56). Значения суммарного показателя нагрузки находятся в пределах 1,5 – 22,8, что соответствует низкому уровню загрязнения (табл. 5).

Содержание тяжелых металлов в фильтрате талого снега в пределах города изменяется незначительно. Содержание условно растворенных форм цинка в промышленной зоне 3 – 4 раза превышает его концентрацию в других зонах. Наиболее высокие концентрации железа характерны для транспортной зоны, условно растворенных форм марганца – для жилой и рекреационной зон (табл. 6). Суммарный показатель загрязнения составляет 2,5 – 3,4 с тенденцией к увеличению в жилой и зеленой зонах (за счет увеличения содержания условно растворенных форм марганца). Суммарный показатель нагрузки в промышленной и транспортной зонах (8,25 – 8,75) почти в два раза выше, чем в жилой и зеленой (4,58 – 5,51). По интегральным показателям загрязнения снежного покрова условно растворенными формами тяжелых металлов территория города относится к низкому уровню загрязнения.

Таблица 6. Зональные показатели загрязнения фильтрата талого снега тяжелыми металлами

Элемент	Ед. изм.	Зона города			
		Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек
Zn	мг \times дм ⁻³	<u>0,016 – 0,071</u> 0,044	<u>0,008 – 0,104</u> 0,029	<u>0,014 – 0,044</u> 0,027	<u>0,009 – 0,017</u> 0,013
Cu	мг \times дм ⁻³	<u>0,024 – 0,049</u> 0,033	<u>0,018 – 0,042</u> 0,03	<u>0,021 – 0,047</u> 0,031	<u>0,016 – 0,058</u> 0,039
Mn	мг \times дм ⁻³	<u>0,061 – 0,118</u> 0,082	<u>0,051 – 0,083</u> 0,075	<u>0,053 – 0,149</u> 0,096	<u>0,031 – 0,154</u> 0,092

Элемент	Ед. изм.	Зона города			
		Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек
Fe	мг×дм ⁻³	$\frac{0,015 - 0,028}{0,02}$	$\frac{0,021 - 0,125}{0,043}$	$\frac{0,01 - 0,034}{0,021}$	$\frac{0,016 - 0,042}{0,028}$
Z _c		$\frac{1,89 - 4,01}{2,9}$	$\frac{1,65 - 3,68}{2,63}$	$\frac{<1 - 5,39}{3,4}$	$\frac{1,56 - 5,45}{3,24}$
Z _p		$\frac{4,11 - 16,66}{8,75}$	$\frac{2,96 - 22,8}{8,25}$	$\frac{1,58 - 8,19}{4,58}$	$\frac{2,63 - 7,79}{5,51}$

Доля условно растворенных форм тяжелых металлов составляет около 30 % (в среднем, 11,3 %) суммарной нагрузки загрязнения снежного покрова и возрастает в ряду: транспортная (8,0 %), промышленная (9,0 %), зеленая (10,0 %), жилая (17,1 %) зоны (табл. 7). Весьма высокое количество тяжелых металлов, выпадающих в условно растворимой форме, определяет повышенную опасность проживания в жилых районах.

Таблица 7. Относительное распределение суммарной нагрузки загрязнения снежного покрова тяжелыми металлами в пылевой и условно растворенной формах в разных зонах.

Показатель нагрузки	Промышленная 11 точек	Транспортная 13 точек	Жилая 14 точек	Зеленая 10 точек	г. Николаев 47 точек
Z _p (пыль)	$\frac{59,8 - 132}{88,9}$	$\frac{36,2 - 245}{113}$	$\frac{12,5 - 79,2}{33,7}$	$\frac{20,8 - 80,1}{42,6}$	$\frac{12,5 - 245}{69,7}$
Z _p (фильтрат)	$\frac{4,11 - 16,66}{8,75}$	$\frac{2,96 - 22,8}{8,25}$	$\frac{1,58 - 8,19}{4,58}$	$\frac{2,63 - 7,79}{5,51}$	$\frac{1,58 - 22,8}{6,80}$
Z _p (фильтрат), %	$\frac{4,11 - 13,6}{9,01}$	$\frac{3,26 - 23,9}{8,0}$	$\frac{4,54 - 16,54}{10,0}$	$\frac{6,78 - 29,1}{17,1}$	$\frac{3,26 - 29,1}{11,3}$

Цинк. Биологическая роль цинка объясняется участием в синтезе разных анаболических гормонов в организме, включая инсулин, тестостерон и гормон роста. Суточная потребность организма в цинке составляет 10 – 15 мг. Избыточное поступление в организм цинковых соединений способствует дестабилизации многих функциональных процессов в организме [18].

Цинковые загрязнения выступают приоритетными загрязнителями в пределах городской агломерации. Распределение металла в жидкой и твердой фазе снежного покрова имеет четко выраженную дифференциацию по зонам городской среды с максимальными показателями в промышленной зоне. В среднем по городу диапазон концентраций цинка в пылевой фракции снежного покрова составляет 43,3 – 1083 мг × кг⁻¹ при среднем значении 128 мг × кг⁻¹ (табл. 4), загрязнение фильтрата талого снега — 0,01–0,1 мг × дм⁻³ при среднем значении 0,03 мг × дм⁻³ (табл. 5). Усредненные значения и K_c для цинковых загрязнений составляют: в твердофазных выпадениях 5,3 (табл. 3), в условно растворенных формах — 0,37 (табл. 5). Высокие уровни варьирования загрязнителя связаны с широким использованием процессов цинкования металлических изделий на многих промышленных предприятиях города.

Никель. Биологическая роль никеля в качестве микроэлемента для живых организмов очень высока. Известно, что никель принимает участие в ферментативных реакциях у животных и растений [18]. ПДК соединений никеля в воздухе составляет от 0,0002 до 0,001 мг×м⁻³ (для различных соединений) [2].

В городской черте соединения никеля содержатся преимущественно в пылевой фракции снежного покрова. Превышение над фоновыми показателями составляет 4,7 раз. Высокие содержания микроэлемента характерны для промышленной и транспортной зон с максимальными концентрациями 28,2 и 26,3 мг×кг⁻¹ соответственно (табл. 5).

В пределах жилой и зеленой зоны средние значения составляют 7,7 и 9,8 мг × кг⁻¹ соответственно.

Медь — один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Она участвует в процессе фотосинтеза и усвоении растениями азота, способствует синтезу сахара, белков, крахмала, витаминов [18].

Медь — металл сравнительно малоактивный. В сухом воздухе и кислороде при нормальных условиях медь не окисляется. В атмосфере, содержащей СО₂, пары Н₂О и др., медь покрывается патиной — зеленоватой пленкой основного карбоната, который ядовит [6]. Промышленное применение — производство электрических проводов. Из меди изготавливают теплообменники, трубопроводы. Более 30 % меди используется в сплавах.

Значительная часть медных загрязнений снега представлена условно растворенной формой. Концентрация металла в пылевых выпадениях изменяется в весьма широких пределах: от 4,3 — в жилой и рекреационной зонах до 142 мг×кг⁻¹ — в индустриальных районах (табл. 4). Общая нагрузка загрязнителя по средним значениям составляет: в пылевой фракции 0,05, в фильтрате — 0,189 кг×км⁻² × сут⁻¹.

Марганец. Наличие марганца в воздухе обусловлено производственными выбросами. Присутствие марганца в атмосфере сверх нормы (среднесуточная ПКД марганца в атмосфере — воздухе населённых мест — составляет 0,01 мг×дм⁻³) вредно влияет на организм человека, что выражается в прогрессирующем разрушении центральной нервной системы [18].

Содержание Mn в пылевой фракции снега уменьшается в ряду: промышленная (131 мг×кг⁻¹), транспортная (91,8), зеленая (60,5), жилая (58,3) (табл. 5). Наибольшее содержание условно растворенных форм марганца в снежном покрове отмечается в жилой и зеленой зоне и составляет 0,149 и 0,154 мг×дм⁻³ при средних значениях 0,096 и 0,092 мг×дм⁻³ соответственно (табл. 6). В целом содержание марганца в городской среде по показателю КС для пылевой фракции превышает фоновые значения в среднем в 4 раза, для фильтрата в 2,5 раза.

Железо. Нормирование данного металла на высоких допустимых уровнях в компонентах окружающей среды связано с высоким биологическим потенциалом использования. Ионы железа Fe²⁺ выполняют транспортные функции кислорода в составе молекулы гемоглобина [17].

Около 98 % выпадений соединений железа обусловлено твердофазными водонерастворимыми соединениями. Его содержание в пылевой фракции снежного покрова изменяется в широком диапазоне концентраций 31,6–864 мг × кг⁻¹ при среднем значении 129 мг × кг⁻¹ (табл. 3). Для условно растворимых соединений железа характерно доминирование в транспортной зоне города с максимальным показателем 0,125 мг×дм⁻³ (табл. 6). Коэффициент относительного увеличения общей нагрузки железа в ряду исследуемых элементов наименьший: в диапазоне 0,1 — 2,3 при среднем значении 0,7 (табл. 3).

Выводы

Кумулятивный эффект аэротехногенного поступления металлов в снежном покрове выражен контрастно в зональной дифференциации городских площадей. Содержание тяжелых металлов в снежном покрове на территории города значительно превышает фоновые значения. По средним значениям коэффициента концентрации тяжелых металлов в твердофазных включениях снежного покрова в пределах города сформировалась техногенная ассоциация: Zn (5,3), Ni (4,7), Cu (2,4).

Показатель общей нагрузки загрязнения снежного покрова уменьшается в ряду: Ni (10,1), Fe, Zn (6,8), Mn (4,7), Cu (1,0). Коэффициент относительного увеличения общей нагрузки значительно возрастает в транспортной зоне с максимальными показателями: Zn (186, 6), Ni (174,2), Cu (64,5). По суммарному показателю нагрузки ($Z_p < 1000$) территории города следует отнести к низкому уровню загрязнения.

Существенная часть загрязнения поступает в атмосферу г. Николаева в условно растворенной форме и содержится в фильтрате талого снега (8 — 17%) с тенденцией к увеличению доли водорастворимых форм тяжелых металлов в жилой и зеленой (до 30 %) зонах.

Такое распределение загрязнения представляет опасность ингаляционного поступления биологически доступных форм тяжелых металлов в организм жителей города.

1. Meshcheryakov P.V., Prokopovich E.V., Korkina I.N. Transformation of ecological conditions of soil and humus substance formation in the urban environment // Russian Journal of Ecology. — 2005. — V.36. — pp. 8 – 15.
2. Безуглая Э.Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 200 с.
3. Безуглая Э.Ю. Чем дышит промышленный город / Э.Ю. Безуглая, Г.Л. Расторгуева, И. В. Смирнов. — Л., 1991. — 255 с.
4. Саэт Ю.И., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Наука, 1990. 335 с.
5. Бояркина А.П. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А.П. Бояркина, В. В. Бойковский, Н.В. Васильева и др. — Томск, 1993. — 157 с.
6. Атмосфера: справочник / [под. Ред. Ю.С. Седунова]. — Л., 1991. — 510 с.
7. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. 5174 – 90.М.: ИМГРЭ, 1990. — 9 с.
8. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами / Сост. Б.А. Ревич, Ю.Е. Саэт, Р.С. Смирнова, Е.П. Сорокина — М. : ИМГРЭ, 1982. — 112 с.
9. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. — 180 с.
10. Жовинский Э.Я., Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева — К.: Наукова думка, 2002. — 213 с.
11. Андросова Н.К. Геолого-экологические исследования и картографирование (Геоэкологическое картирование): Учебное пособие. — М.: Изд-во РУДН, 2000. — 98 с.
12. Ажаев Г. С. Оценка экологического состояния г. Павлодара по данным геохимического изучения жидких и пылевых атмосферных выпадений : диссертация... кандидата геолого-минералогических наук : 25.00.36. — Павлодар, 2007. — 111 с.
13. Дікарев О.О., Ішук О.О., Долін В.В. та ін. Третій у сніговому покриві зони впливу сховища радіоактивних відходів // Збірник наукових праць ІГНА НАН та МНС України. — Київ, 2007. Вип. 14. — С. 87 – 93.
14. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. — М., 1990. от 14 августа 1995 г. № 12-04-11/454.
15. Строкина, Н.О. Эколого-геохимические особенности городской среды // Наука. Творчество: материалы молодежной научной конференции Самарского муниципального университета. — Самара, 2005. — 220 с.
16. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: справочник / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.О. Пинигина. — М. : Химия, 1989. — 368 с.
17. Коркина С.В., Акименко Я.В., Рущкий В.М. и др. Исследование выбросов подвижного состава железнодорожного транспорта по интенсивности загрязнения снежного покрова // Вестник СамГУ — Естественнонаучная серия. — Самара, 2003. Спец. Вип. 2 — С. 127 – 134.
18. Химия биогенных элементов: Учеб. Пособие / В.Г. Хухрянский, А.Я. Цыганенко, Н.В. Павленко. — 2-е изд., перераб. и доп. — К.: Выща шк., 1990. — 207 с.
19. ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством». М.: Издательство стандартов, 1985. — 12 с.

Смирнова С.М., Долін В.В. ВАЖКІ МЕТАЛИ В СНІГОВОМУ ПОКРИВІ М. МИКОЛАЄВА

Вивчено форми знаходження Zn, Ni, Cu, Mn, Fe у сніговому покриві м. Миколаєва. Розглянуто санітарно-гігієнічні та еколого-геохімічні показники забруднення. Концентрація елементів 1 та 2 класів небезпеки у 2-5 разів перевищує фонові показники. За сумарним показником навантаження територія міста відноситься до низького рівня забруднення.

Smirnova S.M., Dolin V.V. HEAVY METALS IN SNOW COVER OF MYKOLAYIV CITY

The species of Zn, Ni, Cu, Mn, Fe in snow cover of Mykolayiv city have been studied. Sanitary-hygienic and ecological-geochemical factors of contamination are discussed. The concentration of elements of 1 and 2 order of danger is between 2 and 5 times higher than background values. According to calculated integral factor of loading city area is refer to low contamination level.