

Степанова М.В., Остапенко В.А.

Содержание тяжёлых металлов в снежном покрове разного функционального назначения

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

УДК 504.05

**Содержание тяжёлых металлов в снежном покрове разного
функционального назначения**

*Степанова М.В. *, Остапенко В.А. ***

** Ярославская государственная сельскохозяйственная академия*

*** Московская ветеринарная академия имени К.И. Скрябина*

Аннотация

Снежный покров является депонирующей средой, изучение которой дает информацию о техногенном загрязнении окружающей среды в зимний период. Исследование снега проведено в 2018–2020 годах с помощью атомно-абсорбционной масс-спектрометрии спектрометром «КВАНТ-2АТ» на территориях с разной техногенной нагрузкой в Центральном федеральном округе. Осуществлялся анализ содержания водорастворимых подвижных форм металлов (цинк, медь, кадмий, свинец, железо). Для всех рассмотренных районов по величине среднего содержания микроэлементов в жидкой фазе снега, исследуемые элементы образуют следующий убывающий ряд: Fe > Zn > Cu > Pb > Cd. В результате исследований установлено, что наибольший уровень загрязнения снежного покрова химическими элементами (цинком, медью, железом, кадмием, свинцом) наблюдается в мегаполисе, наименьший в текстильном областном центре. По показателю суммарного загрязнения снега химическими веществами исследуемые территории мегаполиса характеризуются высоким, опасным, Ярославского региона – средним, умеренно опасным, областного текстильного центра – низким уровнем загрязнения. Установлено достоверное увеличение уровня содержания в талой снежной воде свинца в придорожной зоне, цинка и железа – в жилой зоне. Выявлены комплексы взаимной кумуляции металлов и синергизм накопления подвижных форм в снеге. Загрязнение депонирующей среды связано с техногенной нагрузкой этих районов и исследуемых городов.

Ключевые слова: ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, ДЕПОНИРУЮЩАЯ СРЕДА, СНЕГ, ТЕХНОГЕННАЯ НАГРУЗКА

Степанова М.В., Остапенко В.А.

Содержание тяжёлых металлов в снежном покрове разного функционального назначения

Электронный научно-производственный журнал

«АгроЭкоИнфо»

Тяжелые металлы – это признанные приобретенные загрязнители природы в Центральном федеральном округе, отражающие техногенную нагрузку на ландшафт [3, 5, 8, 9]. Снежный покров – объект исследования, который позволяет концентрированно оценить техногенное загрязнение окружающей среды за зимний период времени в условиях пониженных температур и снижения скорости химических процессов трансформации веществ, ухудшения метеорологических условий, препятствующих рассеиванию на большие расстояния поллютантов, увеличения количества выбросов предприятий [7].

Снег обладает высокой сорбционной способностью, захватывая часть загрязняющих веществ из атмосферы и аккумулируя пыль, оседающую на почву, являясь депонирующей средой. Загрязнение атмосферы от разных источников передается в снежный покров, накапливающий и сохраняющий геохимическую информацию до начала таяния снега [1, 2, 4]. При образовании и выпадении снега из-за процессов сухого и влажного вымывания концентрации тяжелых металлов оказываются на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе, повышая надежность и точность результатов анализа, так как чем выше определенные значения веществ, тем меньше, внутри- и межлабораторная ошибка [1, 6, 7, 8].

Цель данного исследования – определение содержания некоторых микроэлементов, в том числе токсичных металлов, в снеге разного назначения на территории Центрального Федерального округа.

Объекты и методы исследования

Исследование проведено в 2018-2020 годах с применением комплексного подхода – сочетание современных экологических, биохимических и статистических методов.

Отбор, транспортировка и хранение проб снежного покрова осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05–85. В каждом районе отбирались по 3 объединенных пробы снега конвертным методом в период максимального снегостояния в соответствии с унифицированными методами мониторинга фоновое загрязнение природной среды в растворенной форме на расстоянии от дороги 0-10 м и 50-100 м [5, 10]. Химический анализ выполняли по ПНД Ф 14.1:2:4.214-06. Оценку уровня химического загрязнения

Степанова М.В., Остапенко В.А.

Содержание тяжёлых металлов в снежном покрове разного функционального назначения

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

депонирующих сред проводили в соответствии с «Методическими рекомендациями по оценке загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве» № 3174-90 и ГН 2.1.7.020-94 по содержанию водорастворимых форм МЭ и ТТМ с помощью расчета коэффициентов концентрации химических вещества относительно к региональному фоновому показателю и суммарному показателю загрязнения [5].

Исследования были выполнены в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности. При расчете концентраций определяемых элементов в пробах осуществлялась метрологическая обработка результатов в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

На исследуемой территории осуществлялся анализ металлов (цинк, медь, кадмий, свинец, железо) с помощью атомно-абсорбционной масс-спектрометрии на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-2АТ».

Полученные данные обрабатывались статистически на персональном компьютере с использованием пакета STATISTICA, версия 10.0. Для проверки достоверности отличий между двумя выборками использовались критерии Стьюдента и Фишера, а между несколькими независимыми выборками по одному признаку – однофакторный дисперсионный анализ и непараметрический дисперсионный анализ с применением критерия Краскела-Уоллиса. Для выяснения взаимозависимости между двумя и более выборками применялись регрессионный анализ и коэффициент ранговой корреляции Спирмана. Для всех видов статистического анализа был принят уровень значимости 0,05.

Исследования проводили на территориях с разной техногенной нагрузкой. В Ярославской области изучался центральный микрорайон г. Углича (№ 4) – населенный пункт поселково-городского типа с преобладанием сельскохозяйственных территорий с развитым животноводством (крупный рогатый скот, птицеводство), существующими сельскохозяйственными предприятиями, а также Заволжский район г. Ярославля (№ 3) – крупного промышленного и транспортного центра, характеризующегося высокой техногенной нагрузкой на атмосферный воздух, поверхностные водные объекты и почвы, с развитым нефтеперерабатывающим, химическим, машиностроительным и теплоэнергетическим комплексом (в районе располагается мусоросжигающий завод). В

сильно урбанизированном мегаполисе – городе Москве изучались 2 точки: ул. Зоологическая (№ 1) и Большая Грузинская (№ 2). Пресненский район Центрального округа (№ 3) как наиболее индустриально развитой территории, где располагается большое количество заводов, фабрик и деловых центров. Ул. Рабфаковская Фрунзенского района г. Иваново (№ 5) – областного центра с удовлетворительной экологической ситуацией и развитой текстильной промышленностью, плохим состоянием естественных водоемов. ФОН отобран в относительно чистой территории (дер. Отрадное Угличского района Ярославской области – на расстоянии 1,5 км от ближайшей дороги). На всех территориях проводился отбор от 2 до 3 проб. Каждая анализировалась в 3-4 повторностях по 3 измерения на каждый элемент. Всего было отобрано 159 пробы для исследования количественного содержания таких микроэлементов, как цинк, медь, свинец и кадмий, железо выполнено 2653 количественных атомно-абсорбционных измерений. Для калибровки были использованы стандартные растворы металлов для железа, меди, кадмия, свинца, цинка. Ошибка (сигма) метода в целом не превышала 5%.

Результаты и их обсуждение

Изучение снежного покрова позволяет оценить пространственное распространение выбросов предприятий с учетом розы ветров, выявить источники загрязнения.

Зима в 2018 году характеризовалась теплым январем и холодными февралем и мартом, а 2019 – теплой погодой. В течение всех зим отмечались обильные снегопады. Зимний режим погоды установился в ноябре. В ноябре и декабре количество выпавших осадков было значительно ниже нормы, и неоднократно отмечался временный снежный покров. Максимальная высота снега встала в феврале и составила в 2018 году 41-71 см, 2019 – 46-68 см.

Характеристика снежного покрова проводилась по геохимическим показателям. Они учитывают распределение как отдельных металлов, участвующих в загрязнении, так и их ассоциаций, обусловленных полиэлементностью химического состава техногенных потоков, формирующих загрязнение. К таким показателям относятся коэффициент концентрации химических элементов (Кс) и суммарный показатель загрязнения (Zс) [3].

**Электронный научно-производственный журнал
«АгроЭкоИнфо»**

Для всех рассмотренных районов по величине среднего содержания микроэлементов в жидкой фазе снега, исследуемые элементы образуют следующий убывающий ряд: Fe > Zn > Cu > Pb > Cd. Полученные данные представлены в таблице №1.

Таблица 1. Содержание водорастворимых тяжелых металлов в снежном покрове территорий разной техногенной нагрузке в Центральном федеральном округе (2018-2020 годы)

Территория	Расстояние от дороги (м)	Микроэлементы, мг/л				
		Цинк М±δ	Медь М±δ	Железо М±δ	Свинец М±δ	Кадмий М±δ
1	3	4	5	6	7	8
№1	0-10	0,0331± 0,0001	0,0151± 0,0001	0,8468± 0,0004	0,0100± 0,0001	0,0001± 0,0000
	50-100	0,1906± 0,0001	0,0244± 0,0001	10,0826± 0,0003	0,0149± 0,0001	0
№2	0-10	0,1487± 0,0298	0,0399± 0,0005	0,1979± 0,0301	0,1036± 0,0244	0,0003± 0,0000
	50-100	0,0108± 0,0060	0,0239± 0,0003	0,1405± 0,0002	0,0112± 0,0001	0
Среднее	0-10	0,1198± 0,0284	0,0337± 0,0019	0,3601± 0,0492	0,0802±	0,0001± 0,0000
	50-100	0,1007± 0,0485	0,0242± 0,0001	1,1115± 0,0483	0,0131± 0,0002	0
	жилая зона	0,0872± 0,0021	0,0301± 0,0012	2,3529± 0,2465	0,0319± 0,0039	0,0002± 0,0000
№3	0-10	0,0201± 0,0004	0,0116± 0,0003	0,2976± 0,0219	0,0138± 0,0005	0,0001± 0,0000
	50-100	0,0468± 0,0016	0,0134± 0,0007	0,5689± 0,0139	0,0171± 0,0010	0,0002± 0,0000
	жилая зона	0,1808± 0,0169	0,0343± 0,0012	0,5609± 0,0249	0,0153± 0,0001	0,0001± 0,0000
№4	0-10	0,0534± 0,0043	0,0291± 0,0017	0,9009± 0,0628	0,0237± 0,0012	0,0001± 0,0000
	50-100	0,0445± 0,0002	0,0162± 0,0002	0,9820± 0,0221	0,0164± 0,0009	0,0002± 0,0000
	жилая зона	0,0837± 0,0119	0,0097± 0,0004	0,6067± 0,0778	0,0139± 0,0003	0,0001± 0,0001
№5	0-10	0,0269± 0,0001	0,0258± 0,0001	2,1575± 0,0003	0,0128± 0,0004	0
	50-100	0,0430± 0,0001	0,0341± 0,0001	0,3511± 0,0008	0,0072± 0,0002	0,0003± 0,0000
	жилая зона	0,0266± 0,0001	0,0071± 0,0001	0	0,0069± 0,0001	0
ФОН	1500	0,0045± 0,0004	0,0019± 0,0001	0,1479± 0,0002	0,0019± 0,0002	0,0001± 0,0000

Примечание: * достоверные различия ($p < 0,05$).

Среднее содержание цинка и свинца в снеге Центрального федерального округа колеблется: наибольший уровень его накопления отмечен в мегаполисе $0,1047 \pm 0,0438$ мг/л и $0,0492 \pm 0,0029$ мг/л, соответственно, наименьший – в текстильном областном центре $0,0322 \pm 0,0005$ мг/л и $0,0089 \pm 0,0006$ мг/л, соответственно (рис. 1). Также наибольшие концентрации меди и железа установлены в Москве: $0,0304 \pm 0,0034$ и $2,0802 \pm 0,0712$ мг/л, соответственно. Самый низкий уровень накопления меди отмечен в сельской территории и составляет $0,0183 \pm 0,0037$ мг/л, а железа – в крупном промышленном областном центре $0,4758 \pm 0,0369$ мг/л. Колебания кадмия в водной фазе снега практически не наблюдалось, отмечен наибольший уровень его содержания в селе $0,0005 \pm 0,0001$ мг/л.

Высокий уровень накопления ТМ в мегаполисе связан с поступлением их в атмосферный воздух вместе с выбросами предприятий. Поскольку в городе преобладают в течение года западное (16,4%), северное (15%), юго-западное (14,6%) и северо-западное (14,5%) направление ветра (рис. 2, А), то загрязнение поллютантами определяется выбросами НК Роснефть – Московский завод «Нефтепродукт», расположенный в восточной части города, Второго Московского приборостроительного завода, Заводов Физприбор и «Полиэтилен» – в юго-восточной части, нефтемаслозавода и машиностроительного завода «Маяк» – в северо-западной части, механического завода, заводов химфармпрепаратов и пластмассовых изделий – в юго-восточной части. Существенный вклад в загрязнение Пресненского района вносит Алтуфьевский мусоросжигающий завод. Также на основное количество цинка в атмосфере влияет износ шин, кадмия – дизельное топливо, железо – выбросы предприятия, свинец – выбросы автотранспорта.

Приоритетные направления ветра сельской территории (рис. 2, В) юго-западное (19,5%), южное (14,3%) и северное (14,3%). Следовательно, химическое загрязнение центрального района связано с деятельностью часового завода, расположенного на севере, птицефабрики – на юге и завода строительного оборудования, экспериментального машиностроительного и сыродельного заводов – на севере.

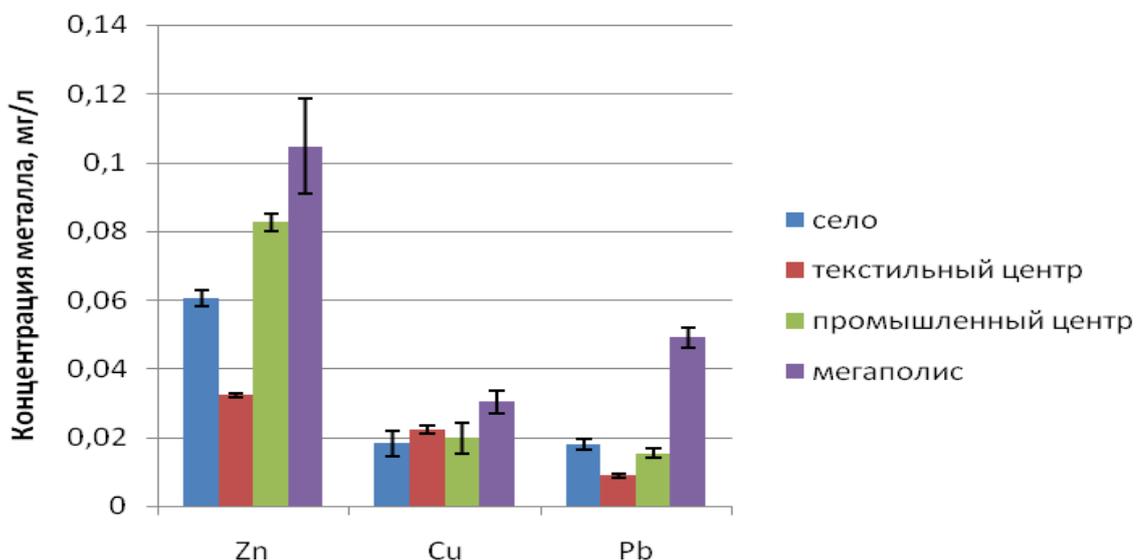


Рис. 1. Накопление цинка, меди и свинца в снеге за 2018-2020 гг. в ландшафтах разной техногенной нагрузки.

Основными загрязнителями, определяющими химическую нагрузку города Иваново, являются Ивановская ТЭЦ-2, расположенная в восточной зоне, Ивановская ТЭЦ-3 – в юго-восточной и ОАО «Ивхимпром» в северной части города, поскольку по данным розы ветров (рис. 2, Г) установлено, что приоритетные годовые направлениями ветра южное (19,9%), западное (17,2%) и северо-западное (14,9).



А

Б

По результатам непараметрического дисперсионного анализа установлено достоверное ($p=0,03$) увеличение уровня содержания в талой снежной воде свинца в придорожной зоне, что свидетельствует о его техногенном происхождении и связано с выбросами автотранспорта (рис. 3). Концентрации цинка и железа достоверно выше в жилой зоне ($p=0,0001$ и $p=0,0351$ соответственно).

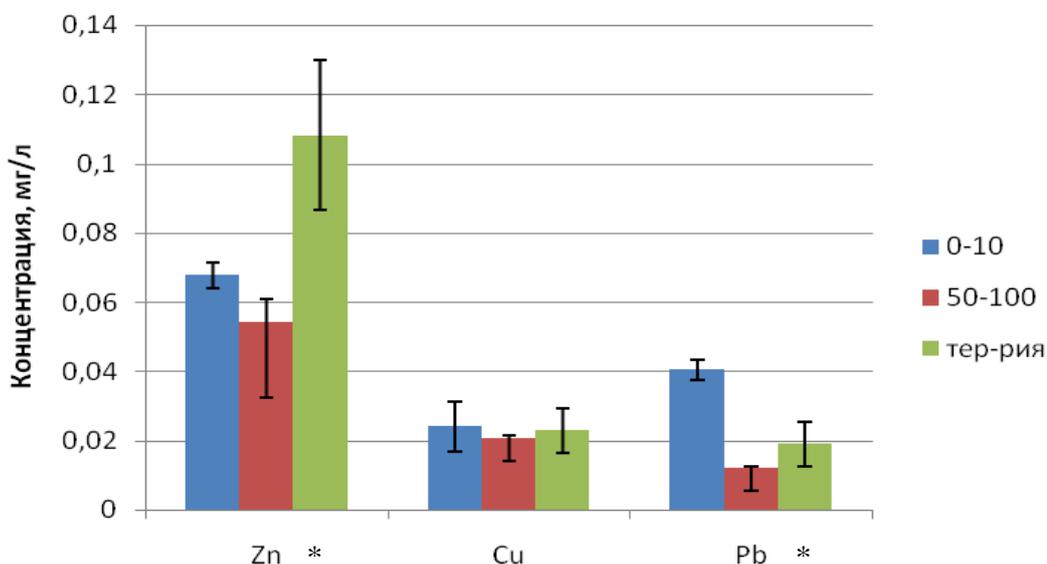


Рис. 3 Содержание цинка, меди и свинца в снежном покрове при разном удалении от дороги.

* - отличия достоверны ($p < 0,05$)

В результате исследования снежного покрова (по суммарному показателю загрязнения) (табл. 2) был выявлен абсолютный лидер по содержанию всех микроэлементов – это мегаполис, самым низким уровнем загрязнения характеризуется – район № 3.

Суммарный показатель загрязнения снежного покрова, отобранного в жилых зонах мегаполиса и села, придорожной зоне территории № 2 и на расстоянии 50-100 м района № 1, свидетельствует о высоком опасном уровне загрязнения. Придорожная зона района № 4 и 5 и на расстоянии 50-100 м от дороги в районе № 5 характеризуется средним умеренно опасным уровнем загрязнения. Данные территории могут быть использованы при выращивании технических культур без получения продуктов питания и кормов с

исключением растений – концентраторов химических веществ. Все остальные точки отбора показывают низкий уровень загрязнения территории химическими веществами. Низкий уровень загрязнения выявлен в остальных точках отбора, что дает возможность выращивать здесь любые сельскохозяйственные культуры без ограничения

Таблица 2. Расчет суммарных показателей загрязнения снежного покрова в исследуемых ландшафтах в 2018-2020 гг.

Район	Расстояние от дороги (м)	Коэффициенты концентрации микроэлементов					Суммарный показатель загрязнения
		Цинк	Медь	Железо	Свинец	Кадмий	
1	2	3	4	5	6	7	8
№ 1	0-10	7,36	7,95	5,73	5,26	1,00	23,30
	50-100	42,36	12,84	68,17	7,84	0	127,21
№ 2	0-10	33,04	21,00	1,34	54,53	3,00	108,91
	50-100	2,40	12,58	0,95	5,89	0	17,82
Среднее	0-10	26,62	17,74	2,43	42,21	1,00	86,00
	50-100	22,38	12,74	7,52	6,89	0	45,53
	жилая зона	19,38	15,84	15,91	16,79	2,00	65,83
№ 3	0-10	4,48	6,11	2,01	7,26	1,00	16,85
	50-100	10,4	7,05	3,85	9,00	2,00	28,3
	жилая зона	40,18	18,05	3,79	8,05	1,00	67,07
№ 4	0-10	11,87	15,32	6,09	12,47	1,00	42,75
	50-100	9,89	8,53	6,64	8,63	2,00	31,69
	жилая зона	18,6	5,11	4,10	7,32	1,00	32,13
№5	0-10	5,98	13,58	14,59	6,74	0	36,89
	50-100	9,56	19,95	2,37	3,79	3,00	34,67
	жилая зона	5,02	3,74	0	3,63	0	8,39
ФОН		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

На исследуемых территориях содержание цинка в снеге превышает фоновые концентрации в 2,4 – 42,4; меди – в 3,7 – 21,0; железа – в 2,0 – 68,2; свинца – в 3,6 – 54,5 и кадмия – 1,0 – 3,0 раза. Наименее вариабелен уровень кадмия, что свидетельствует о его естественном происхождении. Остальные микроэлементы наиболее вероятно поступают в атмосферу с выбросами предприятий.

В среднем за исследуемый период времени наибольший показатель загрязнения снежного покрова установлен для мегаполиса (75,23), который в основном складывается

за счет превышения фонового уровня цинка и свинца (23,27 и 25,89, соответственно). В Ярославском регионе показатель загрязнения депонирующей среды был примерно на одинаковом уровне для областного центра и сельской территории, составил 36,10 и 34,24, соответственно. Загрязнение территорий в первую очередь определяется уровнем кумуляции цинка, затем в равной степени меди и кадмия. Самый низкий суммарный показатель установлен для г. Иваново и составил 25,23, в первую очередь связанный с уровнем содержания в снеге меди.

Для проверки возможного взаимозависимого накопления металлов в снег был проведен корреляционный анализ, в ходе которого выявлена достоверная сильная прямая связь между уровнем содержания Zn и Pb ($r = 0,61$ при $p < 0,05$, соответственно), умеренная – между Cu и Zn, Pb и Cu, Cd и Fe ($r = 0,59$; $r = 0,43$; $r = 0,46$ при $p < 0,05$, соответственно), слабая – Pb и Cd ($r = 0,21$ при $p < 0,05$), что говорит о синергизме в накоплении этих металлов депонирующей средой (табл. 3).

В результате исследований установлено, что наибольший уровень загрязнения снежного покрова химическими элементами (цинком, медью, железом, кадмием, свинцом) наблюдается в мегаполисе, наименьший в текстильном областном центре. По показателю суммарного загрязнения снега химическими веществами исследуемые территории мегаполиса характеризуются высоким, опасным, Ярославского региона – средним, умеренно опасным, областного текстильного центра – низким уровнем загрязнения. Установлено достоверное увеличение уровня содержания в талой снежной воде свинца в придорожной зоне, цинка и железа – в жилой зоне ($p < 0,05$). Выявлены комплексы взаимной кумуляции металлов и синергизм накопления подвижных форм в снеге. Загрязнение депонирующей среды связано с техногенной нагрузкой этих районов и исследуемых городов.

Таблица 3. Взаимное общее накопление элементов снежным покровом по данным коэффициентов корреляции

Элемент	Цинк	Медь	Железо	Свинец	Кадмий
Цинк		0,59*	0,12	0,61*	0,14
Медь	0,59*		0,12	0,43*	-0,10
Железо	0,12	0,12		0,07	0,46*
Свинец	0,61*	0,43*	0,07		0,21*

* - данные достоверны ($p < 0,05$)

Список использованных источников

1. Боев В.М. Экология человека в малых городах и сельских населенных пунктах Восточного Оренбуржья // Гигиена и санитария. – 1994, № 8. – С. 40-42.
2. Бондаревич Е.А. Оценка техногенного загрязнения городской среды Читы по состоянию снежного покрова // Лёд и Снег. Прикладные проблемы. – 2019, Т. 59, № 3. – С. 389 – 400.
3. Гарипова С.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В. Определение содержания тяжелых металлов в жидкой фазе снега рентгенофлуоресцентным методом // Вестник СамГУ – Естественнонаучная серия. – 2011, №5 (86). – С. 129-135.
4. Ершов В.В., Исаева Л.Г., Поликарпова Н.В. Содержание тяжелых металлов в атмосферных выпадениях в окрестностях заповедника «Пасвик» // Вестник МГТУ. – 2019, Т. 22, № 1. – С. 83–89.
5. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М.: ИМГРЭ, 1990. – 79 с.
6. Напрасникова Е.В., Макарова, А.П. Снежный покров в оценке экологического состояния городской среды. – Иркутск.: Изд-во Иркутского государственного университета, 2006. – 56 с.
7. Рогулева, Н.О., Прохорова, Н.В. Эколого-геохимические особенности снежного покрова парков города Самары // Вестник СамГУ: Естественнонаучная серия. – 2007, №8(58). – С. 206-212.
8. Степанова, Н.В., Хамитова, Р.Я., Петрова, Р.С. Оценка загрязнения городской территории по содержанию тяжелых металлов в снежном покрове // Гигиена и санитария. – 2003, № 2. – С. 18-21.
9. Степанова Н.В., Валеева Э.Р., Фомина С.Ф., Камалова Ф.М., Тунакова Ю.А., Файзуллина Р.А. Тяжелые металлы: вопросы воздействия (на примере г. Казани) часть 1. Степанова Н.В. – Казань: ООО ПК «Астор и Я», 2015. – 140 с.
10. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. – М.: Агроконсалт. 2002. – 197 с.

Цитирование:

Степанова М.В., Остапенко В.А. Содержание тяжёлых металлов в снежном покрове разного функционального назначения // АгроЭкоИнфо. – 2020, №3. – http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2020/3/st_306.pdf.