

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МИКРОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА АНГАРСКА

К.С.Голохваст¹, Н.В.Ефимова², Т.А.Елфимова², В.В.Чайка¹,
П.А.Никифоров¹, Л.Г.Лисецкая², Т.Ю.Романова³, А.А.Карабцов³

¹Дальневосточный федеральный университет Минобрнауки РФ, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

²Восточно-Сибирский научный центр экологии человека Сибирского отделения РАН,
665827, г. Ангарск, 12а микрорайон, 3

³Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159

РЕЗЮМЕ

В работе приведены результаты исследования снежного покрова в зоне влияния промышленного узла города Ангарска методами лазерной гранулометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в зимний сезон 2013-2014 гг. Пробы были отобраны в 11 точках, удаленных от градообразующих предприятий на расстояние до 80 км. Выявлено распределение Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb и микроразмерных частиц. Показано, что в 4 точках из 11 исследованных мест отбора проб обнаружены микрочастицы взвесей, имеющих малый средний арифметический диаметр (от 11,54 до 41,79 мкм) с большой площадью удельной поверхности (до 15783,76 см²/см³) и представляющих потенциальную опасность для здоровья человека. Продемонстрировано, что в 8 из 11 точек отбора проб выявляется повышенное содержание тяжелых металлов (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba).

Ключевые слова: снежный покров, тяжелые металлы, токсичность, масс-спектрометрия, антропогенная нагрузка.

SUMMARY

DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND MICRODIMENSIONAL PARTICLES IN SNOW COVER IN THE ZONE OF INFLUENCE OF THE INDUSTRIAL HUB OF ANGARSK

K.S.Golokhvast¹, N.V.Efimova², T.A.Elifimova²,
V.V.Chaika¹, P.A.Nikiforov¹, L.G.Lisetskaya²,
T.Yu.Romanova³, A.A.Karabtsov³

¹Far Eastern Federal University, 8 Sukhanova Str.,
Vladivostok, 690950, Russian Federation

²East-Siberian Scientific Center of Human Ecology of
Siberian Branch RAMS, 3 Mkr 12a, Angarsk, 665827,
Russian Federation

³Far Eastern Geological Institute of Far Eastern Branch
RAS, 159 100-letiya Vladivostoka Ave., Vladivostok,
690022, Russian Federation

The results of the study of the snow cover in a zone of influence of an industrial hub of the city of Angarsk by methods of laser granulometry and mass spectrometry of high definition with inductively connected plasma during the winter season of 2013-2014 are given. The samples were taken in 11 points remote from

the city-forming enterprises on the distance to 80 km. The distribution of Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb and microdimensional particles was revealed. It was shown that in 4 points from 11 investigated, microparticles of the suspensions having small average arithmetic diameter (from 11.54 – 41.79 microns) with a big area of specific surface (to 15783.76 cm²/cm³) and representing potential health hazard for the person were found. It is shown that in 8 of 11 points the increased content of heavy metals (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba) was revealed.

Key words: snow cover, heavy metals, toxicity, mass spectrometry, anthropogenous loading.

Одной из тенденций XX и XXI века является возрастание в России и мире доли городского населения. Урбанизированная среда характеризуется высоким уровнем антропогенной нагрузки, о чем свидетельствуют как данные государственных систем мониторинга окружающей среды, так и целевые исследования. Безусловно, на первом месте по экологической значимости стоит загрязнение атмосферного воздуха, который является не только контактирующей, но и транспортирующей средой. Распространение примесей, поступающих из «высоких» источников, возможно на большие расстояния, что способствует формированию очагов вторичного загрязнения в удаленных объектах лито- и гидросферы. В Директиве International Plant Protection Convention (IPPC) отмечено, что вклад небольших установок для сжигания в общие выбросы Европейского Союза ключевых загрязнителей воздуха (SO₂, NO_x и твердых частиц) оценивается как весьма значительный [2], что требует новых стратегий по сокращению выбросов на территориях размещения мелких установок по производству тепла. Однако регулярного наблюдения и исследований по изучению химической нагрузки на территориях, расположенные вне городской застройки, практически нет. Оценка загрязнения атмосферы значительных территорий по составу его снежного покрова является одной из самых удобных и достоверных методик, позволяющих исследовать как твердые частицы взвесей, так и растворенную форму соединений.

Цель данной работы – комплексное исследование твердых (микрочастиц) и растворимых компонентов загрязнения снежного покрова в районе промышленного узла Ангарска, как одного из крупных промышленных центров России.

Материалы и методы исследования

Ангарск – город с населением более чем 230 тыс. человек (2013 г.), является крупным промышленным узлом, протянувшимся вдоль Ангары на 30 км. На промплощадке нефтехимической компании (АНХК) расположены заводы полимеров, катализаторов и органического синтеза, бытовой химии, азотно-туковый, с севера к данным предприятиям прилегает цементно-горный комбинат, с юго-востока – ТЭЦ-9 и юга – ТЭЦ-10, в юго-восточном направлении от селитебной зоны размещен электролизно-химический комбинат (АЭХК).

Пробы снега собирались на 11 станциях в г. Ангарск и п. Раздолье (табл. 1). Отбор проб в г. Ангарске проводили по двум районам: центральный район (рис. 1) и прилегающие к промышленной площадке жилые поселки Майск и Китой с преимущественно одноэтажной застройкой середины прошлого века (рис. 2). В качестве территории сравнения рассматривается с. Раздолье, удаленное от Ангарска на 80 км, в котором проживают 1700 человек (рис. 3). Промышленные предприятия со значительными выбросами на территории п. Раздолье отсутствуют. Основное влияние на

состояние атмосферного воздуха поселка оказывают предприятия сельскохозяйственного комплекса, 2 котельные и печное отопление жилого сектора.

Снеговые пробы отбирали методом «конвертов» в момент снегопадов зимой 2013-2014 гг., чтобы исключить вторичное загрязнение антропогенными аэрозолями был собран верхний слой (5-10 см) только что выпавшего снега. Пробу помещали в стерильные контейнеры объемом 3 л. После того, как снег в контейнерах растаивал, жидкость взбалтывали и из каждой пробы ($n=5$) набирали 60 мл в кювету и анализировали на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTech (Fritsch, Германия) для определения морфометрических параметров частиц. 10 мл жидкости из каждого образца фильтровали через фильтр (диаметр пор 0,45 мкм) и анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element XR (Thermo Scientific). Измерения проводились с использованием методики ЦВ 3.18.05-2005. Статистическую обработку данных проводили с применением программы «Statistica v.6.0» общепринятыми методами параметрической и непараметрической статистики.

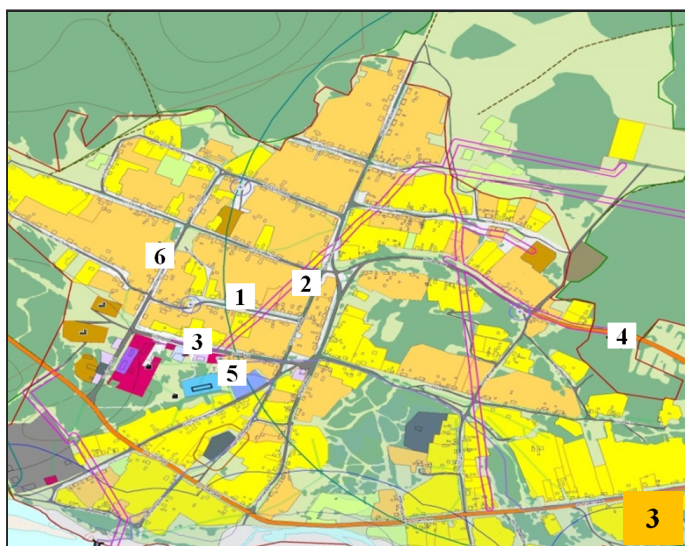
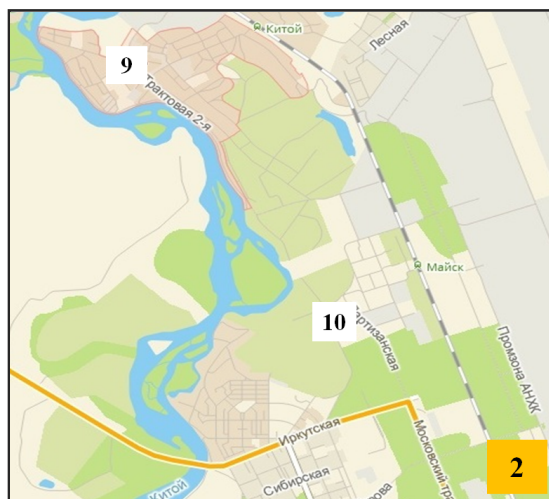
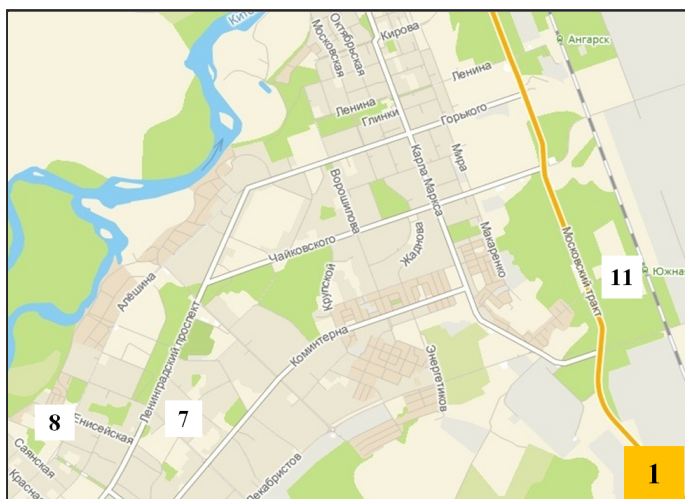


Рис. 1. Места отбора проб в г. Ангарске (центральный район).

Рис. 2. Места отбора проб в г. Ангарске (микрорайоны Майск и Китой).

Рис. 3. Места отбора проб в п. Раздолье.

Примечание: расшифровка станций отбора приведена в табл. 1.

Таблица 1

Станции отбора снеговых проб в районе промышленного узла г. Ангарска

№	Наименование	Описание	Вид
1	п. Раздолье	310 м от дороги, 200 м от котельной	Селитебная зона
2	п. Раздолье	400 м от дороги, 295 м от котельной	Селитебная зона
3	п. Раздолье	185 м от дороги, 85 м от котельной	Селитебная зона
4	за пределами п. Раздолье	50 км от Ангарска, 5 км от Раздолья, 200 м от автодороги Ангарск-Раздолье	Фоновая точка
5	п. Раздолье	200 м от дороги, 120 м от котельной	Селитебная зона, пришкольный участок
6	п. Раздолье	260 м от дороги, 225 м от котельной	Селитебная зона
7	г. Ангарск (центральный район)	6 км от АНХК, 5,2 км от ТЭЦ-9; 9,8 км от ТЭЦ-10; АЭХК – 2,6 км	Селитебная зона, пришкольный участок школы №7
8	г. Ангарск (центральный район)	7 км от АНХК, 6,2 км от ТЭЦ-9; 10,5 км от ТЭЦ-10; АЭХК – 3,2 км	Селитебная зона, пришкольный участок гимназии №1
9	г. Ангарск, микрорайон Китой	3 км от АНХК (завод бытовой химии, завод полимеров); цементный завод – 2,5 км	Селитебная зона, пришкольный участок
10	г. Ангарск, микрорайон Майск	1,5 км от АНХК (завод бытовой химии, завод полимеров); 5,7 км от ТЭЦ-9	Граница селитебной зоны и санитарно-защитной зоны АНХК
11	г. Ангарск (центральный район), ж/д станция Южная	2 км от промплощадки АНХК (нефтеперерабатывающий завод); 670 м от ТЭЦ-9	Граница селитебной зоны и санитарно-защитной зоны АНХК

Результаты исследования

Средний размер частиц является одним из основных критериев медико-экологической опасности. Результаты лазерной гранулометрии сведены в таблицу 2. На 4 станциях отбора (№3, 5, 6 и 7) из исследованных 11-ти, наблюдаются частицы взвесей с потенциально опасными размерами (около 10-30 мкм) и высокой площадью поверхности (от 3043,12 до 15783,76 см²/см³).

Самые малые диаметры частиц взвесей обнаружены в пробах снега, отобранных в п. Раздолье в точке 5 (рис. 4), расположенной на пришкольном участке, и точке 3 (на территории частного домохозяйства). Отметим, что эти точки удалены от основного стационарного источника выбросов (котельной с высотой трубы 20 м) на 120 и 85 м, соответственно. На расстояниях, превышающих 10 высот трубы (№1, 2, 6), размеры частиц значительно больше.

Другим экологически важным критерием, после среднего размера частиц, является площадь удельной поверхности, так как это характеризует способность частиц сорбировать на своей поверхности токсичные соединения [1]. В районе №6 были обнаружены частицы с высокой удельной поверхностью (15783,76 см²/см³), что обусловлено наличием в пробах небольшой (5%) доли сверхмалых частиц с размером 110-250 нм (рис. 5). Эти частицы, практически наноразмерного диаметра, очевидно, имеют техногенную природу. Данная станция отбора проб находится на окраине п. Раздолье (ул. Советская), где располагаются пилорамы, а также проходят грузовые автомобили с угольного разреза.

Несмотря на наличие на станциях отбора в Ангар-

ске потенциально опасных размерных форм частиц, большинство районов все же характеризуются относительно крупными частицами (рис. 6 А, Б). Однако размер частиц на станции отбора №7 характеризуется малыми размерами – 34,78 мкм. Данная точка удалена от основных источников загрязнения на 2,6-9,8 км и закрыта от автодороги высотными домами и небольшим лесным массивом.

Результаты масс-спектрометрии для удобства восприятия сведены в таблицу 3.

В целом, как видно из таблицы 3, содержания растворенных элементов в снеговой воде в разных районах распределены равномерно. Наименьшие концентрации большинства рассмотренных элементов зарегистрированы в пробах, отобранных на фоновой точке, вне селитебных зон и в точке №5. Стоит отметить превышение средних значений некоторых элементов в точках, отобранных в жилой зоне сельского населенного пункта: №1 (Ni), №2 (Fe, Mn, Ni, Zn, Ba), №3 (Al, Cr, Ba), №6 (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn). В точке №7 г. Ангарска выявлены более высокие концентрации по 8 элементам (Al, Fe, As, Ni, Cu, Zn, Ba). В прочих точках, отобранных в непосредственной близости к промышленным источникам Ангарска, количество ингредиентов, превышающих средние концентрации, меньше (3-5). Так в точке №8 приоритетными являются примеси Al, Mn, Ni, Zn, Ba; в точке №9 – Mn, Ni, Zn, Ba; №10 – Mn, Ni, Cu, Zn, Ba; №11 – Mn, Ni, Zn, Ba. Большой спектр веществ находящихся в снеговой воде проб №7-11, вероятно, обусловлен формированием промышленной агломерации г. Ангарска.

Несомненно, без электронной микроскопии невозможно сделать более серьезные выводы о составе и форме нахождения элементов в частицах взвесей. Эти

результаты будут опубликованы позднее.

Обсуждение результатов исследования

Во многих исследованиях подтверждена связь загрязнения PM_{2,5} с показателями смертности и заболеваемости по классам болезней органов кровообращения и дыхания [3–7]. С точки зрения гранулометрии, взвеси в 3 районах из 11 представляют потенциальную опасность для здоровья человека. Частицы взвесей в этих районах имеют малый средний арифметический диаметр, а, следовательно, могут легко проникать и оставаться в дыхательной системе, и характеризуются высокой удельной поверхностью и могут сорбировать на своей поверхности токсичные вещества. Конечно, не зная качественного состава этих частиц нельзя сделать более обоснованное заключение об опасности токсического воздействия.

Проведенное исследование позволило выявить высокие содержания токсичных металлов в снеговых пробах, отобранных в точках №2, 3, 6-11. Возможно, в районах №2, 3 и 6 (п. Раздолье) это обусловлено осо-

бенностями воздушного переноса и действием главенствующих направлений ветра, которые способствуют переносу токсичных металлов с угольного разреза и дыма, образующегося при отоплении частного сектора. Районы №7-11 расположены в г. Ангарске и наличие в пробах токсичных металлов вполне может объясняться как выбросами промышленных производств, так и воздействием на атмосферный воздух плотного автомобильного трафика. Вероятно, на территориях промышленных узлов следует учитывать опыт Еврокомиссии, в документах которой [2] определен лимит выбросов для крупнейших источников эмиссии (целлюлозно-бумажного производства, нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов, производства большого объема органических химических веществ и крупных установок сжигания – ТЭЦ) для создания условий по снижению общей химической нагрузки на экосистему и человека в условиях дополнительного воздействия малых установок по сжиганию топлива.

Таблица 2

Физические параметры частиц взвеси, содержащихся в снеге в различных районах промышленного узла Ангарска

Параметры	Районы										
	Сельская территория (п. Раздолье)						Ангарск, селитебная зона			Ангарск, граница СЗЗ	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Средний арифметич. диаметр, мкм	533,98	379,53	41,79	333,83	11,54	662,12	34,78	911,01	525,49	932,7	881,07
Мода	554	642,69	74,63	273,65	11,66	931,58	14,04	1003,38	514,36	1003,38	864,92
Медиана	529,35	297,64	23,82	279,77	11,76	875,36	13,74	962,31	519,96	946,17	885,24
Удельная поверхность, см ² /см ³	115,54	559,76	3043,12	946,47	5590,02	15783,76	7969,24	227,95	116,51	77,62	72,16

Таблица 3

Средние концентрации (в мкг/л, ppb) токсичных металлов в снеговых пробах на станциях отбора проб г. Ангарск*

№	Al ²⁷	Cr ⁵²	Mn ⁵⁵	Fe ⁵⁶	Ni ⁶⁰	Cu ⁶³	Zn ⁶⁶	As ⁷⁵	Cd ¹¹²	Ba ¹³⁸	Pb ²⁰⁷
1	1,84±0,55	0,48±0,24	4,06±1,22	1,00±0,3	1,49±0,45	1,26±0,50	5,55±2,22	0,26±0,13	0,014±0,007	1,68±0,5	0,06±0,28
2	3,28±0,98	0,32±0,16	23,03±6,09	89,5±26,85	1,92±0,58	4,36±1,75	13,58±5,43	0,42±0,21	0,03±0,01	17,83±5,35	0,23±0,11
3	30,5±9,15	1,86±0,56	0,45±0,22	0,72±0,22	0,24±0,12	0,68±0,27	1,56±0,62	0,1±0,05	0,03±0,01	68,61±20,58	0,031±0,001
4	3,29±0,98	0,19±0,09	1,37±0,68	1,45±0,44	0,76±0,38	1,99±0,79	7,78±3,11	0,12±0,06	0,05±0,02	2,88±0,86	0,09±0,04
5	1,97±0,59	0,22±0,11	0,34±0,17	1,75±0,53	0,89±0,45	1,60±0,64	6,21±2,48	0,25±0,12	0,03±0,01	5,12±1,54	0,03±0,16
6	8,89±2,66	0,49±0,25	81,7±24,51	194±58	3,00±1,5	9,90±3,96	28,56±11,42	0,53±0,26	0,05±0,03	8,93±2,68	0,68±0,34
7	90,5±22,6	0,57±0,28	20,2±2,20	60,6±18,18	3,53±1,06	15,59±6,23	19,77±7,91	1,91±0,39	0,05±0,03	13,61±4,08	0,83±0,42
8	156±39	0,29±0,15	16,2±4,86	5,07±1,52	2,28±0,68	2,71±1,08	23,53±9,41	0,70±0,35	0,08±0,04	16,43±4,93	0,06±0,28
9	2,89±0,86	0,35±0,18	11,3±3,39	0,70±0,21	2,67±0,80	1,82±0,73	20,75±8,3	0,36±0,18	0,16±0,08	14,50±4,35	0,06±0,03
10	6,85±2,06	0,54±0,27	11,9±3,57	4,00±1,20	3,41±1,02	7,78±2,33	26,10±10,44	0,29±0,15	0,07±0,03	10,30±3,09	0,17±0,85
11	11,2±3,45	0,04±0,02	22,4±11,2	0,74±0,22	4,54±1,36	2,68±1,07	20,64±8,26	0,07±0,03	0,13±0,06	21,46±6,43	0,06±0,03

Примечание: * – погрешность выполненных анализов оценена по величине среднеквадратичного отклонения, значение которого при определении приведенных в таблице элементов не превышает 1-5%.

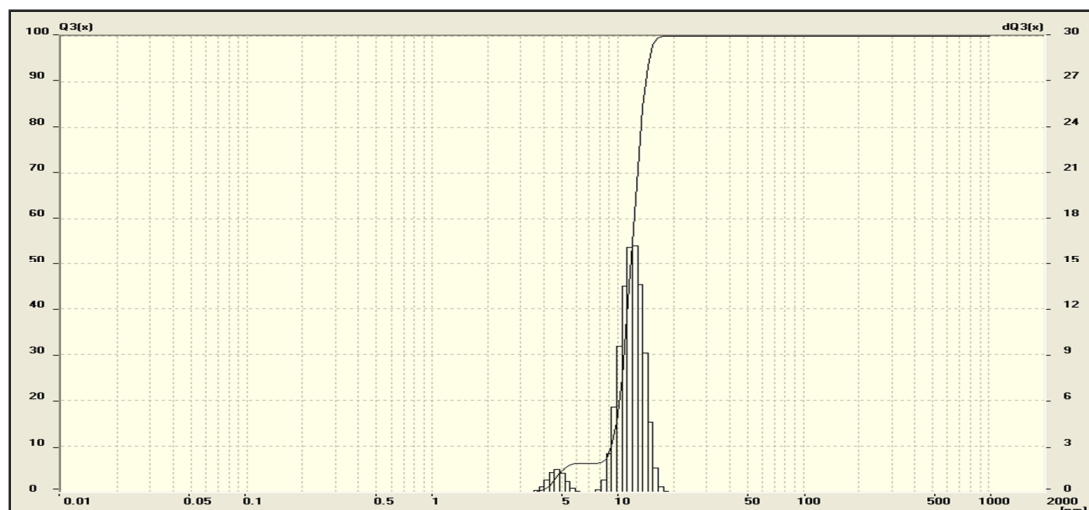


Рис. 4. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси (станция отбора №5).

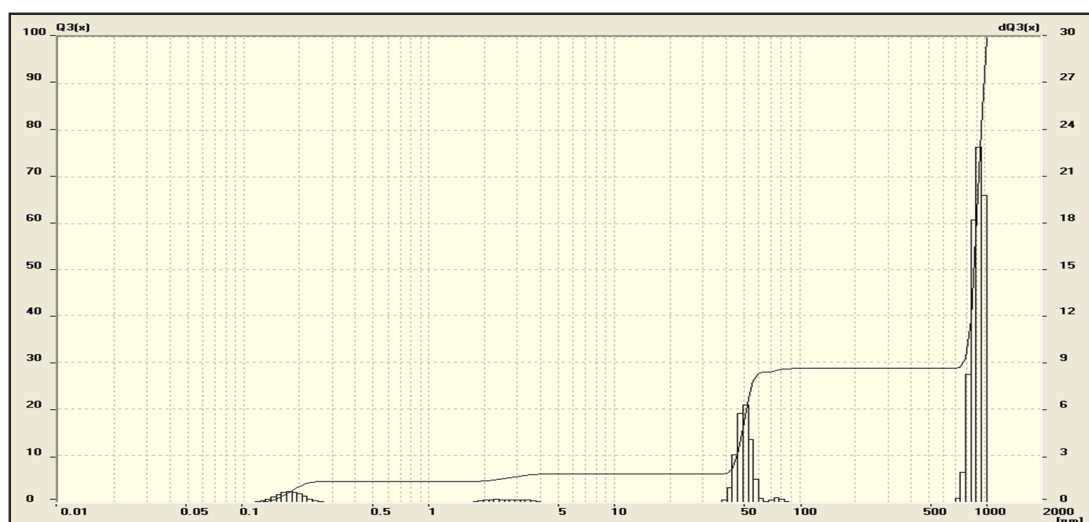
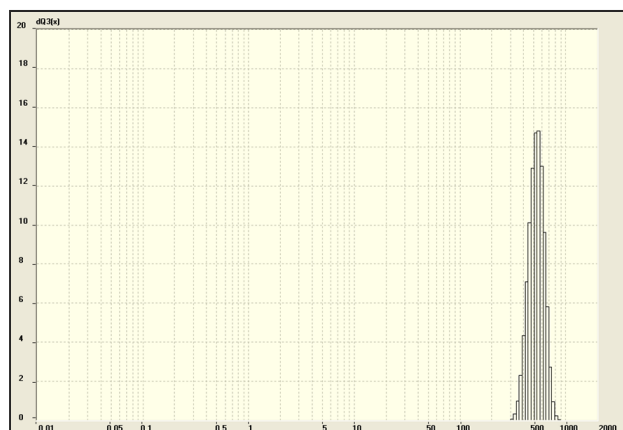
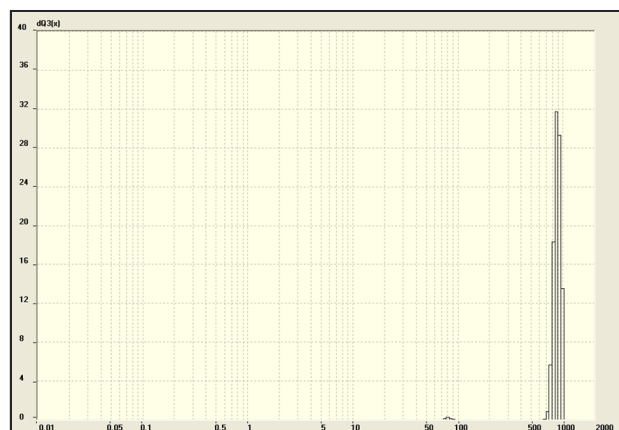


Рис. 5. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси (станция отбора №6).



А



Б

Рис. 6. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов №1 (А) и №11 (Б).

Заключение

В целом, исходя из приведенных выше данных, следует, что Ангарск является городом с высокой техногенной нагрузкой на экосистему, в большей части обусловленной эмиссией токсикантов из источников химической промышленности и теплоэнергетики. В зоне непосредственной близости к промышленному узлу формируются очаги загрязнения, связанные как с

переносом паро-газовых выбросов из промышленных источников, так и воздействием примесей, образующихся при сгорании топлива в котельных и топках частных домов.

Работа выполнена при поддержке Научного Фонда ДВФУ, Гранта Президента для молодых ученых МК-1547.2013.5, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Реализация

комплекса мер по поддержке и развитию ЦКП "Межведомственный центр аналитического контроля состояния окружающей среды" ДВФУ» (№14.594.21.0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ природы адсорбированных слоев атмосферных аэрозолей / В.П.Иванов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №5. С.449–452.

2. Assessment of the benefits and costs of the potential application of the IPPC Directive (96/61/EC) to industrial combustion installations with 20-50 MW rated thermal input. Report for the European Commission, AEA Technology, October 2007. URL: http://www.cafe-cba.org/assets/ippc_ec_thermal_input.pdf (дата обращения: 14.08.2014).

3. Long-term exposure to traffic-related air pollution and the risk of coronary heart disease hospitalization and mortality / W.Q.Gan [et al.] // *Environ. Health Perspect.* 2011. Vol.119, №4. P.501–507.

4. Air Pollution Exposure and Lung Function in Children: The ESCAPE Project / U.Gehring [et al.] // *Environ. Health Perspect.* 2013. Vol.121, №11-12. P.1357–1364.

5. Long-term effects of ambient air pollution on lung function: a review / T.Götschi [et al.] // *Epidemiology.* 2008. Vol.19, №5. P.690–701.

6. Risk of nonaccidental and cardiovascular mortality in relation to long-term exposure to low concentrations of fine particulate matter: a Canadian national-level cohort study / D.L.Crouse [et al.] // *Environ. Health Perspect.* 2012. Vol.120, №5. P.708–714.

7. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease / C.A.Pope 3rd // *Circulation.* 2004. Vol.109, №1. P.71–77.

REFERENCES

1. Ivanov V.P., Trukhan S.N., Kochubey D.I., Kut-

senogiy K.P., Makarov V.I. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* 2006; 5:449–452.

2. Assessment of the benefits and costs of the potential application of the IPPC Directive (96/61/EC) to industrial combustion installations with 20-50 MW rated thermal input. Report for the European Commission, AEA Technology, October 2007. Available at: http://www.cafe-cba.org/assets/ippc_ec_thermal_input.pdf

3. Gan W.Q., Koehoorn M., Davies H.W., Demers P.A., Tamburic L., Brauer M. Long-term exposure to traffic-related air pollution and the risk of coronary heart disease hospitalization and mortality. *Environ. Health Perspect.* 2011; 119(4):501–507.

4. Gehring U., Gruziova O., Agius R.M., Beelen R., Custovic A., Cyrys J., Eeftens M., Flexeder C., Fuertes E., Heinrich J., Hoffmann B., de Jongste J.C., Kerkhof M., Klümper C., Korek M., Mölter A., Schultz E.S., Simpson A., Sugiri D., Svartengren M., von Berg A., Wijga A.H., Pershagen G., Brunekreef B. Air Pollution Exposure and Lung Function in Children: The ESCAPE Project. *Environ. Health Perspect.* 2013; 121(11-12):1357–1364.

5. Götschi T., Heinrich J., Sunyer J., Künzli N. Long-term effects of ambient air pollution on lung function: a review. *Epidemiology* 2008; 19(5):690–701.

6. Crouse D.L., Peters P.A., van Donkelaar A., Goldberg M.S., Villeneuve P.J., Brion O., Khan S., Atari D.O., Jerrett M., Pope C.A., Brauer M., Brook J.R., Martin R.V., Stieb D., Burnett R.T. Risk of nonaccidental and cardiovascular mortality in relation to long-term exposure to low concentrations of fine particulate matter: a Canadian national-level cohort study. *Environ. Health Perspect.* 2012; 120(5):708–714.

7. Pope C.A. 3rd, Burnett R.T., Thurston G.D., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Godleski J.J. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. *Circulation* 2004; 109(1):71–77.

Поступила 08.10.2014

Контактная информация

Кирилл Сергеевич Голохваст,

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник,

доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии,

директор Научно-образовательного центра по направлению нанотехнологии,

Дальневосточный федеральный университет,

690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

E-mail: droopy@mail.ru

Correspondence should be addressed to

Kirill S. Golokhvast,

PhD, Senior staff scientist,

Associate Professor of Department of Petroleum Engineering and Petrochemicals,

Director of Nanotechnology Research & Education Center,

Far Eastern Federal University,

8 Sukhanova Str., Vladivostok, 690950, Russian Federation.

E-mail: droopy@mail.ru