

## Снежный покров как индикатор загрязнения урбанизированной территории Алтайского края

В.Е. Павлов, И.А. Суторихин, И.В. Хвостов, Г.С. Зинченко\*

*Институт водных и экологических проблем СО РАН  
656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1*

Поступила в редакцию 2.10.2008 г.

Предлагаются методы обработки мониторинговых данных содержания ряда химических элементов в аэрозоле, накопленном в снеговом покрове Алтайского края, для установления системы их реперных значений. Показано, что распределения элементов по логарифмам концентраций носят устойчивый характер, воспроизводимый из года в год в течение 5 лет наблюдений. Предложены методики расчета загрязнения снегового покрова различными элементами в отдельных локальных участках и на обширных территориях.

*Ключевые слова:* зимний аэрозоль, антропогенные загрязнения, мониторинг снегового покрова, нерастворимые частицы, элементный состав.

### Введение

Повсеместно происходящее увеличение антропогенных выбросов в окружающую среду влечет за собой необходимость систематического контроля глобальных загрязнений обширных пространств различными химическими элементами. Проведение такого мониторинга весьма актуально в связи с тем, что многочисленный ряд элементов и особенно их соединений относится к классу токсикантов. Разнообразные химические вещества, в состав которых входят свинец, ртуть, кадмий, хром, мышьяк, фтор, бром и многие другие элементы, могут оказывать серьезное негативное воздействие на живые организмы. Изучению проблемы токсичности химических элементов и их соединений посвящен обширный цикл работ, например [1–3]. Предлагаемое исследование сосредоточено на определении суммарного содержания отдельных элементов в образцах снежного покрова в Алтайском крае. При необходимости такие данные можно использовать для оценки концентраций их соединений с другими элементами, которые типичны для антропогенных выбросов в обозначенном регионе.

В последнее время в мониторинге объектов окружающей среды все чаще используются седиментационные методы изучения антропогенных выбросов в атмосферу с применением природных планшетов-накопителей аэрозоля [4]. Удобным естественным планшетом для сбора проб суммарных (сухих и влажных) атмосферных выпадений и последующей оценки пространственного распределе-

ния антропогенных выбросов является снежный покров [5].

Попадание аэрозолей из приземного слоя атмосферы в снег происходит в результате гравитационного оседания и их «вымывания» осадками. Если выпадения дождя или снега над какой-либо конкретной территорией не повлекут за собой полного осаждения субмикронной и ультрамикроскопической фракций частиц приземного слоя, то их выпадение на подстилающую поверхность произойдет через некоторое время, возможно, в другом регионе.

В течение всего зимнего периода идет процесс накопления частиц в снеге. К весне их количество становится столь весомым, что появляется возможность определения концентраций содержащихся в них химических элементов с хорошей точностью. В этом случае они будут представлять собой интегрированные величины за длительный зимний период.

Естественно, в зимних условиях процесс ветровой эрозии почв в существенной мере приглушен за счет промерзания почвы и наличия на его поверхности снежного экрана. Отсутствуют и такие механизмы поступления природных частиц в атмосферу, как выбросы пылицы растений и разрывы воздушных пузырьков на поверхности водоемов, поэтому на обжитых территориях типа юга Западной Сибири и прилегающих к ним накапливаемые в снеге вещества должны иметь в основном антропогенное происхождение [6].

С весны 2002 г. по настоящее время в лаборатории экологии атмосферы ИВЭП СО РАН проводится мониторинг элементного состава накопленных в снеге нерастворимых аэрозолей. Отбор проб осуществляется в 52 пунктах на территории Алтайского края (рис. 1).

Местоположения пунктов отбора повторяются из года в год и находятся как вблизи промышленных центров, так и на заметном отдалении от них.

\* Владимир Евгеньевич Павлов (pavlov@iwer.asu.ru); Игорь Анатольевич Суторихин (sia@iwer.asu.ru); Илья Владимирович Хвостов (mikon@iwer.asu.ru); Галина Станиславовна Зинченко (zgs@iwer.asu.ru).

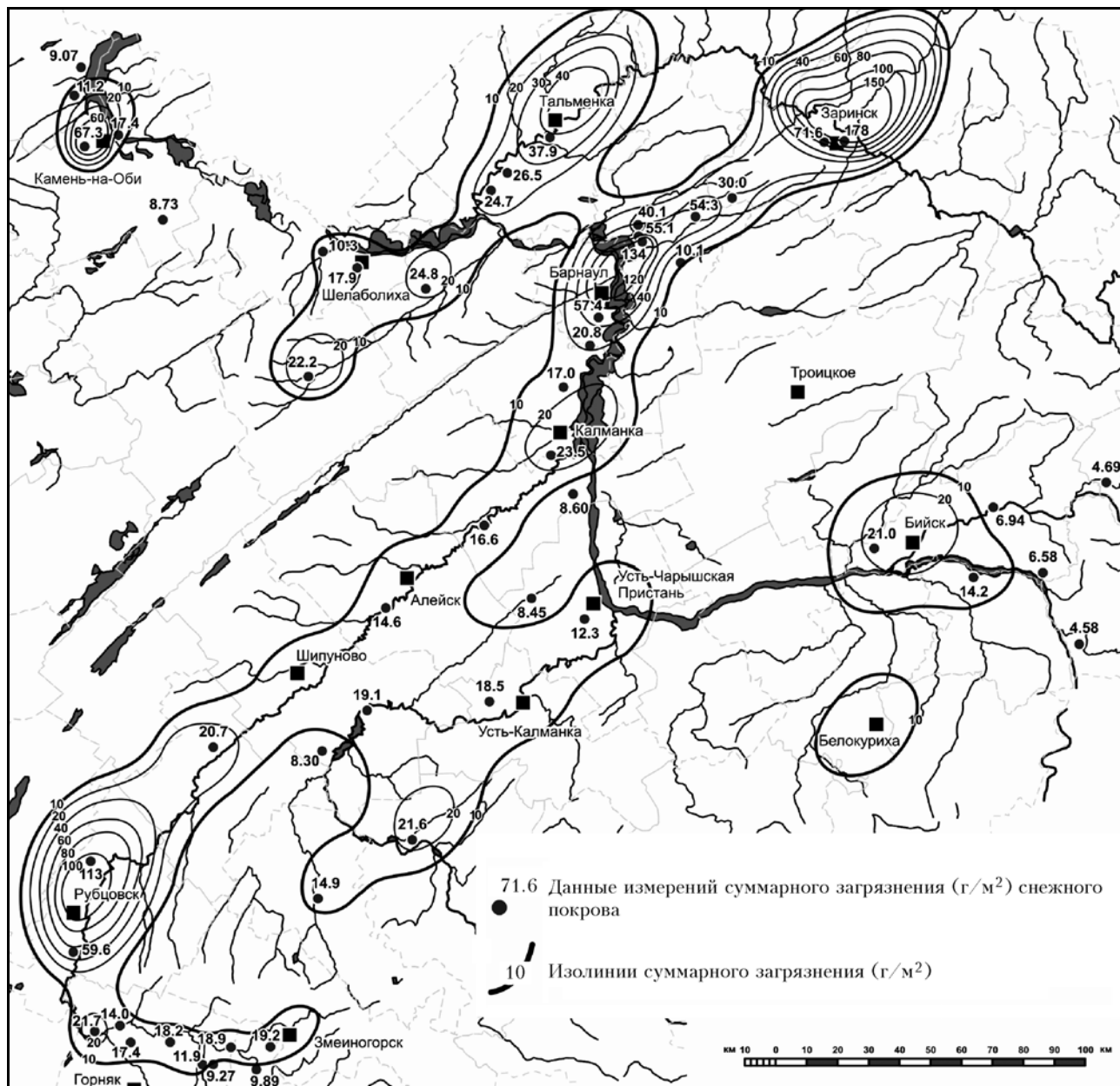


Рис. 1. Карта загрязнения снежного покрова в Алтайском крае

Такое расположение точек отбора приводит к тому, что уровень загрязнения меняется в широких пределах: от существенного на окраинах крупных промышленных центров до почти фонового в предгорных районах. Всего с 2002 по 2006 г. в Алтайском крае собрано 260 образцов.

В ИЯФ СО РАН методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) с использованием синхротронного излучения определялось содержание 28 химических элементов. Более подробно методики отбора, подготовки и анализа проб описывались нами ранее [7]. В итоге были составлены таблицы концентраций элементов, рассчитанных на 1 кг сухого вещества  $C^M$  (мг/кг), на 1 л талой воды  $C^V$

(мкг/л) и на единицу площади снежного покрова  $C^S$  (мг/м<sup>2</sup>). Полученные цифры в основном характеризуют крупную фракцию нерастворимых и малорастворимых частиц. Следует отметить, что суммарная массовая доля  $\mu$  всех 28 определявшихся элементов в сухом нерастворимом осадке снеговых проб варьирует в диапазоне  $0,1 < \mu < 15,2\%$ . Основную же массу образца составляют «легкие элементы»: O, Si, Al и др., содержание которых не определяется методом РФА СИ.

Уже предварительный анализ полученных данных показал, что концентрации каждого конкретного элемента сильно варьируют от образца к образцу. В одной и той же точке отбора, но в разные

годы величины  $C^M$  для Ca, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Se, Rb, Zr, Mo, Hg, Pb могут отличаться в 50–400 раз, т.е. на 2 порядка. Приведенная цифра характеризует максимальные вариации. В среднем же отношение  $v = C_{\max}^M / C_{\min}^M$  максимальной и минимальной концентраций, наблюдаемых в одном конкретном пункте отбора, но в разные годы, составляет  $3 < v < 22$ . Такие же значительные вариации концентраций  $C^V$  элементов наблюдаются как вблизи городов, так и на существенном удалении от них. Вариации концентраций  $C^V$  и  $C^S$  еще более значимы.

Приходится констатировать, что загрязненность снегового покрова аэрозолями носит явно выраженный «пятнистый» характер [8]. При такой изменчивости элементного состава образцов количественная интерпретация мониторинговых данных представляется возможной только при условии применения статистического подхода.

Статистический анализ показывает, что концентрации как отдельных элементов, так и суммарного загрязнения распределены по логарифмически нормальному закону, что определяет необходимость использования в дальнейших расчетах среднегеометрических величин концентраций [9]. В связи с этим приходится рассматривать только 10 элементов: Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br и Pb, содержание которых удалось определить применяемым методом РФА СИ более чем в 90% образцов.

Ранее, на основе данных мониторинга за 2002–2004 гг., нами уже отмечалась устойчивость во времени среднего элементного состава аэрозольных накоплений на территории Алтайского края [7]. Была установлена линейная связь между средними для всей территории логарифмами концентраций элементов в образцах, отобранных в разные годы. Оказалось, что этот вывод справедлив и для последующих двух сезонов 2005 и 2006 гг. В качестве примера на рис. 2 сопоставлены средние значения  $\lg C^M$  по данным за 2002 и 2006 гг.

В табл. 1 представлены параметры, попарно связывающие элементный состав аэрозольных накоплений с 2002 по 2006 г.

Среднее значение коэффициента линейной корреляции  $r$  равно  $0,98 \pm 0,01$ , что свидетельствует

об очень сильной связи  $y = kx + b$  логарифмов концентраций элементов в разные зимы. Тангенсы углов наклона  $k$  близки к единице: среднее значение  $k = 0,97 \pm 0,04$ . Следовательно, не только логарифмы, но и непосредственно сами среднегеометрические концентрации в пределах среднеквадратического разброса практически линейно связаны между собой.

Сходный результат получается и при сопоставлении логарифмов концентраций  $C^M$ :  $r = 0,98 \pm 0,01$ ,  $k = 0,96 \pm 0,05$  и  $b = 0,11 \pm 0,07$ . Близкие к нулю, преимущественно положительные значения параметра  $b$  свидетельствуют о слабой тенденции ежегодного роста концентраций  $C^V$  и  $C^M$  рассматриваемых 10 элементов в снеговом покрове.

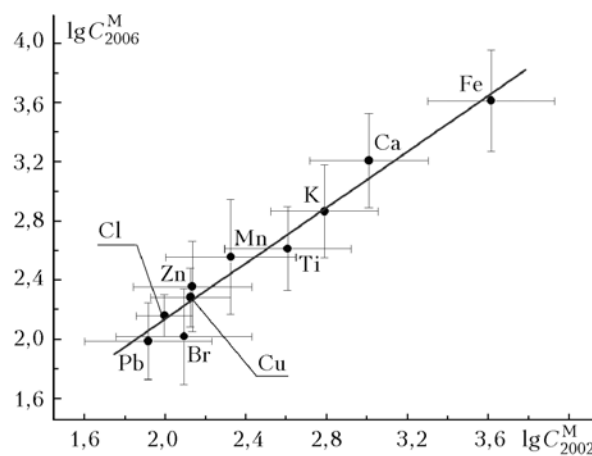


Рис. 2. Сопоставление средних значений  $\lg C^M$  по данным за 2002 и 2006 гг.

Столь значимые коэффициенты корреляции для средних логарифмов концентраций элементов в снеге отмечаются только в том случае, когда в анализе используется большое число экспериментальных данных, относящихся ко всей территории Алтайского края. При этом математические ожидания для логарифмов концентраций  $a$  становятся устойчивыми при переходе от одного зимнего сезона к другому, а индивидуальные особенности элементного состава

Таблица 1

Параметры линейной связи элементного состава аэрозольных накоплений в снеговом покрове Алтайского края

Сезон (гг. *)	Параметры для $\lg C^M$			Параметры для $\lg C^V$		
	$r$	$k$	$b$	$r$	$k$	$b$
2002–2003	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,4$	$0,98 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,4$
2002–2004	$0,98 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,4$	$0,98 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,4$
2002–2005	$0,97 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,4$	$0,97 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,4$
2002–2006	$0,98 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,4$	$0,98 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,5$
2003–2004	$0,98 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,4$	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,5$
2003–2005	$0,98 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,4$	$0,98 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,5$
2003–2006	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,4$	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,6$
2004–2005	$1,00 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,4$	$1,00 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,5$
2004–2006	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,4$	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,6$
2005–2006	$0,98 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,4$	$0,99 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,6$

\* Указаны годы весеннего отбора сопоставляемых образцов.

отдельных проб проявляют себя в увеличении среднеквадратических отклонений  $\sigma$ . Величины  $a$  и  $\sigma$ , рассчитанные по пятилетним экспериментальным данным в соответствии с ГОСТ 11.009-79 [10], приведены в табл. 2.

Таблица 2  
**Параметры распределений концентраций элементов  
 в зимнем аэрозоле в Алтайском крае**

Элемент	Параметр					
	для $C^M$		для $C^V$		для $C^S$	
	$a$	$\sigma$	$a$	$\sigma$	$a$	$\sigma$
Cl	2,06	0,29	1,59	0,61	0,43	0,66
K	2,77	0,55	2,29	0,83	1,14	0,88
Ca	3,06	0,59	2,58	0,88	1,42	0,93
Ti	2,45	0,56	1,98	0,79	0,83	0,83
Mn	2,41	0,65	1,93	0,88	0,78	0,92
Fe	3,53	0,64	3,06	0,90	1,90	0,95
Cu	2,12	0,39	1,64	0,69	0,49	0,73
Zn	2,19	0,60	1,71	0,80	0,55	0,86
Br	2,02	0,61	1,54	0,86	0,38	0,88
Pb	1,91	0,55	1,44	0,83	0,28	0,85

Они характеризуют устойчивое распределение 10 элементов по концентрациям в нерастворимом остатке веществ, накапливаемых в снеговом покрове Алтайского края на площади в десятки тысяч км<sup>2</sup>. Величина концентрации  $C$  и границы ее доверительного интервала связаны с параметрами  $a$  и  $\sigma$  следующими простыми соотношениями:  $\bar{C} = 10^a$  и  $10^{a-\sigma} < C \leq 10^{a+\sigma}$ .

При проведении мониторинга объектов окружающей среды принято представлять пространственное распределение загрязняющих веществ в виде картосхем. Их последующий анализ, как правило, состоит в оконтуривании территорий с примерно одинаковым содержанием загрязняющих веществ и, что особенно важно, в выявлении участков с повышенным содержанием токсикантов. Поле суммарного загрязнения  $C^S$  (г/м<sup>2</sup>) обширной территории Алтайского края (см. рис. 1), осредненное за 2002–2006 гг., восстановлено с учетом зимних роз ветров, рассчитанных по данным наблюдений соответствующих метеостанций. Выстраивая подобные пространственные распределения концентраций, можно определить количество находящихся в снеге загрязняющих веществ на обширных пространствах.

Представление изолиний концентраций в цифровом формате и использование специализированных программных средств дали возможность вычислить интегральное загрязнение по любому участку внутри охваченных изолиниями территорий. Площади, ограниченные замкнутыми контурами, определялись численно с учетом масштаба исходной карты. Для интегрирования концентрации использовался сеточный метод.

Исследуемая область разбивалась на элементарные квадратные участки со стороной  $l$ . Параметр  $l$ , часто называемый мелкостью разбиения, влияет на точность определения площади. В данном случае мелкость разбиения соответствует величине погрешности в определении площади не более 0,1%. Предполагалось, что значение концентрации между изолиниями изменяется линейно. В расчетах эта величина для всей области между двумя соседними изолиниями принималась одинаковой и равной полусумме концентраций. Описанная методика позволила оценить антропогенное загрязнение наиболее урбанизированной территории Алтайского края.

Загрязнение на всей выделенной территории вычислялось как сумма по отдельным участкам. Проведенное таким образом пространственное интегрирование на оконтуренных площадях (27000 км<sup>2</sup>) дает следующий результат: 790 тыс. т сухого нерастворимого осадка в среднем за один сезон. Эта цифра является оценочной, так как имеются источники с неопределенными погрешностями: осреднение данных за пять сезонов, ошибки при построении изолиний, погрешности оцифровки и численного интегрирования.

Аналогичным образом были получены локальные оценки для окрестностей городов: Барнаула (93 тыс. т на 1550 км<sup>2</sup>), Заринска (180 тыс. т на 2360 км<sup>2</sup>), Рубцовска (140 тыс. т на 2550 км<sup>2</sup>), Камня-на-Оби (18 тыс. т на 570 км<sup>2</sup>) и Бийска (35 тыс. т на 2060 км<sup>2</sup>). В качестве границ зон городского загрязнения приняты изолинии концентрации 20 г/м<sup>2</sup>.

Предложенная система распределения элементов по концентрациям в нерастворимом осадке (см. табл. 2) вместе с приведенными оценками позволяет выполнить расчеты антропогенного загрязнения наиболее урбанизированной территории Алтайского края отдельными элементами. Поэлементное загрязнение на выделенных территориях для хлора, калия, кальция, титана, марганца, железа, меди, цинка, брома и свинца рассчитано с применением величин среднегеометрических значений концентраций. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Для остальных химических элементов, обозначенных звездочкой, был использован прием перехода от среднегеометрических величин к среднеарифметическим [11]. Приведенные в табл. 3 цифры характеризуют в основном крупную фракцию нерастворимых и малорастворимых аэрозольных частиц преимущественно антропогенного происхождения, накапливаемых в снежном покрове в среднем в течение одного зимнего сезона.

Суммарная площадь окрестностей пяти указанных городов составляет 1/3 всей площади исследованной территории, однако именно на ней сосредоточено около 60% аэрозольных накоплений. Безусловно, огромное влияние на процессы переноса и осаждения частиц оказывают метеоусловия, в частности скорость и направление ветра, которые вносят свою специфику для каждого зимнего сезона.

**Количество загрязняющих элементов (т),  
накапливаемых в снеге за один сезон в окрестностях крупных промышленных центров Алтайского края**

Элемент	Барнаул (1550 км <sup>2</sup> )	Заринск (2360 км <sup>2</sup> )	Рубцовск (2550 км <sup>2</sup> )	Камень-на-Оби (570 км <sup>2</sup> )	Бийск (2060 км <sup>2</sup> )	Весь регион (27 000 км <sup>2</sup> )
Cl	10	20	16	2,0	3,9	87
K	56	110	86	10	20	450
Ca	110	190	160	19	36	810
Ti	23	46	37	4,2	8,7	190
Cr*	11	20	16	2,1	3,9	88
Mn	22	41	35	4,3	7,9	180
Fe	320	580	460	58	110	2 400
Co*	3,3	6,3	4,9	0,64	1,1	27
Ni*	3,5	6,7	5,2	0,69	1,3	29
Cu	11	22	17	2,2	4,2	94
Zn	13	25	21	2,5	5,1	110
Ga*	1,0	1,9	1,5	0,19	0,37	8,2
Ge*	0,61	1,2	1,0	0,12	0,23	5,3
As*	1,9	3,7	2,9	0,37	0,71	16
Se*	0,83	1,5	1,2	0,16	0,31	6,8
Br	10	21	16	2,1	3,6	87
Rb*	1,4	2,8	2,2	0,29	0,51	12
Sr*	3,5	6,7	5,6	0,70	1,4	30
Y*	0,65	1,2	1,0	0,13	0,24	5,3
Zr*	2,5	4,7	3,9	0,49	0,95	21
Nb*	0,56	1,1	0,87	0,11	0,21	4,8
Mo*	1,3	2,7	2,1	0,25	0,47	11
W*	2,6	5,1	4,2	0,54	1,1	23
Hg*	1,2	2,4	1,9	0,23	0,44	10
Pb	7,5	14	11	1,4	2,6	59
Bi*	0,52	0,92	0,80	0,10	0,19	4,2
Th*	0,65	1,3	1,0	0,12	0,24	5,5
U*	0,73	1,5	1,2	0,14	0,27	6,3

1. *Химия тяжелых металлов в почвах*. М.: Изд-во МГУ, 1985. 204 с.
2. *Авцын П.А., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 496 с.
3. *Панин М.С.* Эколого-биогеохимическая оценка техногенных ландшафтов Восточного Казахстана. Алматы: Изд-во «Эверо», 2000. 338 с.
4. *Аэрозоли Сибири* / Под ред. К.П. Куценого. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 547 с.
5. *Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снеговом покрове и почве* // Экология. 1991. № 9. С. 13–23.
6. *Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В.* Аэрозоли в природных планшетах Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.
7. *Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В., Зинченко Г.С.* Элементный состав аэрозоля, накапливаемого в снеговом покрове Алтайского края // Оптика атмосф. и океана. 2006. Т. 19. № 6. С. 513–517.
8. *Бородулин А.И.* Определение среднего значения и дисперсии площади «пятен» аэрозольных отложений на подстилающей поверхности // Метеорол. и гидрол. 1994. № 6. С. 31–38.
9. *Павлов В.Е., Суторихин И.А., Хвостов И.В.* Мезомасштабная устойчивость в распределении ряда химических элементов по концентрациям в снеговом покрове Алтайского края // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 4. С. 544–547.
10. *ГОСТ 11.009-79.* Правила определения оценок и доверительных границ для параметров логарифмически нормального распределения. М.: Изд-во стандартов, 1980. 28 с.
11. *Ковальская Г.А., Павлов В.Е., Карбышев С.Ф.* Элементный состав взвешенного вещества в воде Иртыша // Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби. Томск: изд-во «РАСКО», 2002. С. 51–59.

*V.E. Pavlov, I.A. Sutorikhin, I.V. Khvostov, G.S. Zinchenko. Snow cover as indicator of urban territory pollution in Altai Krai.*

Methods for the processing of monitoring data on the concentration of chemical elements in winter aerosol in Altai Krai to determine their reference values are proposed. It is shown that the distribution of elements within the concentration logarithms is steady and recurs yearly during a 5-year period of observations. Methods for estimation of snow cover pollution by different elements in local sites and vast territories are proposed.