

РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 574.2

DOI: 10.18384/2310-7189-2015-5-49-56

Петренко Д.Б.^{1,2}, Малинова А.С.¹, Дубровская А.М.¹, Васильев Н.В.¹

¹Московский государственный областной университет

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва

КОМПЛЕКСНАЯ ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ Г. МЫТИЩИ (МОСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ) ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА СНЕГА*

Аннотация. Представлены результаты оценки содержания водорастворимых солей, фторид-иона, нефтепродуктов и металлов в воздухе г. Мытищи по данным анализа снегового покрова. Установлено, что воздушная среда на территории г. Мытищи существенно загрязнена марганцем, никелем, железом и в меньшей степени другими металлами. Также высока степень загрязненности воздушной среды г. Мытищи нефтепродуктами. Общее содержание растворимых солей и фторид-иона в снежном покрове значительно превышают фоновые значения. *Ключевые слова:* загрязнение воздушной среды, г. Мытищи, пробы снега, техногенные загрязнители.

D. Petrenko^{1,2}, A. Malinova¹, A. Dubrovskaya¹, N. Vasiliev¹

¹Moscow State Regional University

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

INTEGRATED ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF AIR POLLUTION IN MYTISHCHI (MOSCOW REGION) ACCORDING TO SNOW ANALYSIS

Abstract. We report the results of the estimates of the content of water-soluble salts, fluoride ion, oil products and metals in the air of the city of Mytishchi based on the analysis of snow cover. It is found that the air environment in the territory of Mytishchi is significantly con-

© Петренко Д.Б., Малинова А.С., Дубровская А.М., Васильев Н.В., 2015.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Московской области: Закон Московской области № 29/105-П от 13.11.2014 г.

taminated with manganese, nickel and iron and, to a lesser degree, with other metals. The total soluble salt content and the content of the fluoride ion in the snowpack significantly exceed background levels.

Key words: air pollution, Mytishchi, samples of snow, man-made pollutants.

В процессе переноса и локализации загрязнителей различных типов атмосфера является активной транспортирующей средой. При мониторинге загрязнения атмосферного воздуха достаточно часто используются так называемые природные планшеты, к которым относится снежный покров в качестве депонирующей среды техногенных загрязнений [1; 2; 11]. Ранее на примере участков, прилегающих к крупным автомагистралям Московского региона, было отмечено [8; 9], что автотранспорт служит серьезным источником загрязнения почв и атмосферного воздуха в г. Мытищи и его пригородах. Необходимо отметить, что экологическая ситуация в г. Мытищи находится под влиянием Московского мегаполиса и особенно существенно это влияние проявляется при южных ветрах. В самих Мытищах достаточно развиты промышленность и существуют постоянно действующие источники экологических проблем, в том числе автомобильные дороги, самые значимые среди которых – МКАД, Ярославское и Волковское шоссе. Целью настоящей работы состояла в оценке загрязненности воздуха по содержанию водорастворимых солей, фторид-иона, нефтепродуктов и металлов, путем исследования снега в г. Мытищи и пригородах.

Экспериментальная часть

Отбор и подготовка проб. Отбор и подготовка проб снега¹ осуществлялись в феврале 2015 г (в конце снегового периода). Керны снега отбирались с площади 25×25 см на всю толщину снежного покрова без тонкого (2-3 см) приземного слоя, чтобы исключить попадание в пробу частиц почвы. Выделенный и маркированный снеговой блок перенесли в лабораторию. Высота снежного покрова составляла в среднем около 20 см. Схема отбора проб составлялась на основе имеющихся данных о загрязнении атмосферного воздуха [7] таким образом, чтобы, по возможности, охватить зоны с наиболее сложной экологической обстановкой на всей территории города Мытищи и прилегающих территорий (табл. 1).

При пробоподготовке первоначально производилась фильтрация отобранных проб через фильтр «синяя лента», предварительно промытый 50 см³ этой же пробы. Для определения металлов пробы консервировали азотной кислотой (1 см³ кислоты на 50 см³ пробы). Для консервации использовали азотную кислоту (квалификации «осч»), дополнительно очищенную изотермической перегонкой. Для выполнения остальных анализов пробы не консервировали.

¹ В соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков» (Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 марта 1985 г. № 774 дата введения установлена с 01 июля 1986 г.).

Таблица 1

Координаты точек отбора проб

№	Адрес	Координаты	№	Адрес	Координаты
1	Веры Волошиной ул, 24	55°53'46" с.ш. 37°42'57" в.д.	5	Силикатная ул, 19а	55°55'56" с.ш. 37°46'39" в.д.
2	ул. Борисовка, 8	55°54'46" с.ш. 37°42'24" в.д.	6	Осташковское шоссе	55°56'33" с.ш. 37°39'16" в.д.
3	Волковское шоссе, 12.	55°55'45" с.ш. 37°43'15" в.д.	7	Ярославское шоссе, 1а	55°54'10" с.ш. 37°45'31" в.д.
4	Станционная ул., станция «Мытищи»	55°54'53" с.ш. 37°45'26" в.д.	8	д. Манюхино	56°01'08" с.ш. 37°43'45" в.д.

Определение массовой концентрации нефтепродуктов. Определение массовой концентрации нефтепродуктов осуществляли люминесцентно-хроматографическим методом на спектрофлуориметре Флюорат-02-панорама [4, с. 315]. Исследуемые пробы объемом 200 см³ подкисляли 1 см³ серной кислоты (1:1). Экстрагировали нефтепродукты 15 см³ хлороформа (ч.д.а.) при встряхивании в течение 5 мин. Хлороформный экстракт сушили над 3 г прокаленного безводного сульфата натрия (х.ч.). Обезвоженный экстракт фильтровали через обезжиренный бумажный фильтр, промывая осадок на фильтре хлороформом. Растворитель удаляли на воздухе, в вытяжном шкафу в течение двух суток. Затем к пробе добавляли 3 см³ гептана и количественно переносили ее на хроматографическую колонку (внутренний диаметр 0,7 см, высота слоя сорбента 4 см), заполненную оксидом алюминия, квалификации «для хроматографии, II степени активности», пропитанным гептаном. После перенесения экстракта на колонку ее промывали 2 раза по 10 см³ гептана. Элюат собирали в мерную пробирку, фиксировали его объем и измеряли в

нем концентрацию нефтепродуктов на спектрофлуориметре. Растворы для градуировки прибора готовили из государственного стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане (ГСО 7950-2001, 1 мг/см³).

Определение фторид-иона. Определение фторид-иона проводили ионометрическим методом¹. Для выполнения измерений использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода «ЭВЛ-1МЗ.1». К исследуемым пробам объемом 5 см³ добавляли 1 см³ буферного раствора состава (г/дм³): NaCl – 58.50; Na₃C₆H₅O₇ · 5H₂O (цитрат натрия) – 3.60; CH₃COONa·3H₂O – 102.00; CH₃COOH – 15.00, погружали электроды в полученный раствор и через 5 мин. измеряли электродный потенциал рН-метр/иономером «Эксперт-001». Для градуировки прибора использовали растворы фторида натрия с концен-

¹ См.: ГОСТ 4386-89 «Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов» (утвержден и введен в действие Постановлением Госкомитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.11.89 г. № 3473).

трациями фторид-иона в диапазоне 0,03-0,5 мг/дм³.

Определение содержания водорастворимых солей. Содержание водорастворимых солей определяли кондуктометрическим методом с помощью кондуктомера «DIST 3» (HANNA, Германия). Для определения концентрации водорастворимых солей (выраженной в мг/дм³) измеренное значение удельной электропроводности пробы (мкСм/см) умножали на коэффициент пересчета 0,64 [13]. Правильность измерения удельной электропроводности контролировали по 0,01 М раствору хлорида калия [10, с. 119].

Определение концентраций металлов. Определение концентраций металлов в пробах проводили методом масс-спектрометрии с ионизаци-

ей в индуктивно-связанной плазме на квадрупольном масс-спектрометре «X^{II} ICP-MS» (Thermo Scientific, США). Для градуировки масс-спектрометра использовали многоэлементный стандартный растворы ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B (High purity Standards) с концентрацией по каждому элементу 10 мкг/см³. Анализ вели по следующим изотопам: ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ³⁹K, ⁴⁴Ca, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ²⁰⁹Bi, ²⁰⁸Pb. В качестве внутреннего стандарта использовали ¹¹⁵In.

Результаты и их обсуждение

Содержание водорастворимых солей и фторид-иона в пробах водной фазы снега г. Мытищи. В табл. 2 приведены результаты анализа проб талого снега на содержание водорастворимых солей и фторид-иона.

Таблица 2

Содержание водорастворимых солей и фторид-иона в пробах талого снега г. Мытищи, мг/л

Номер точки отбора проб	Место отбора проб	Содержание растворимых солей, мг/дм ³	Содержание фторид иона, мг/дм ³
1	ул. Веры Волошиной, 24	188	0,13
2	ул. Борисовка, 8	248	0,10
3	Волковское шоссе, 12.	134	0,05
4	Станционная ул., станция «Мытищи»	110	0,05
5	Силикатная ул, 19а	27	0,04
6	Осташковское шоссе	113	0,05
7	Ярославское шоссе, 1а	53	0,04
8	д. Манюхино	158	0,11

В сравнении с фоновым содержанием фторид-иона в атмосферных осадках, составляющем 0,012 мг/дм³ [14] содержание фторид-иона в снежном

покрове г. Мытищи оказывается довольно значительным и приближается к содержаниям фторид-иона в снеге территорий, прилегающих к мощным

источникам фторидного загрязнения. Так, например, содержание фтора в дождевой воде и талом снеге на территории г. Братска вблизи крупного источника загрязнения окружающей среды фтором – Братского алюминиевого завода, находится в интервале 0,05-1,2 мг/л, а в 90% случаев составляет 0,10-0,30 мг/л [12].

Содержание водорастворимых солей в пробах снега существенно превышает фоновое значение, составляющее 9,5 мг/дм³ определенное на территории Подмосковной Мещеры в 45-50 км к

востоку от Москвы [6]. Повышенное содержание водорастворимых солей в точке 1 и 2 (ул. Веры Волошиной 24 и ТЭЦ 27, ул. Борисовка) относительно других точек пробоотбора можно объяснить активным применением противогололедных реагентов на этих территориях.

Содержание нефтепродуктов в пробах талого снега г. Мытищи. В табл. 3 приведены результаты анализа проб талого снега на содержание нефтепродуктов.

Таблица 3

Содержание нефтепродуктов в пробах талого снега г. Мытищи, мг/дм³

Номер точки отбора проб	Место отбора проб	Содержание нефтепродуктов, мг/л
1	ул. Веры Волошиной, 24	0,91
2	ул. Борисовка, 8	не обнаружено
3	Волковское шоссе, 12.	не обнаружено
4	Станционная ул., станция «Мытищи»	0,91
5	Силикатная ул, 19а	0,22
6	Осташковское шоссе	0,32
7	Ярославское шоссе, 1а	2,68
8	д. Манюхино	0,62
ПДК	–	0,3
Среднее содержание нефтепродуктов в талом снеге на Урале [3]	–	0,2

На точках 2 (ТЭЦ-27, ул. Борисовка) и 3 (Волковское шоссе) следов нефтепродуктов не было обнаружено, на точке 5 (Силикатная ул, 19а) установлены значения ниже уровня ПДК. Для точек 1 (ул. Веры Волошиной 24) и 4 (ул. Станционная) превышение составило 3 ПДК. На территориях, примыкающих к Осташковскому шоссе (точка 6) получены значения близкие к ПДК, для точки 8 (д. Манюхино) пре-

вышение ПДК в 2 раза. Уровень превышения содержания нефтепродуктов для территории, прилегающей к Ярославскому шоссе (точка 7), составил 8,6 раз, что, по-видимому, является результатом активных выбросов автомобильного транспорта.

Полученные данные по загрязнению снега нефтепродуктами можно сопоставить с данными по загрязнению снега на Урале [3], где работа про-

водилась с целью определения загрязнения снега ракетной техникой, и при этом был сделан вывод об отсутствии такого загрязнения для ряда территорий Урала. Средняя концентрация нефтепродуктов в этом регионе составляла 0,2 мг/дм³, и несущественно менялась во времени, в связи с этим это значение принято за фоновое. Значения, найденные нами для г. Мытищи (табл. 3), существенно превышают значение 0,2 мг/ дм³, а также и значение ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-быто-

вого водопользования, и вследствие этого следует считать загрязненность нефтепродуктами воздушной среды в г. Мытищи высокой.

Содержание металлов в снежном покрове г. Мытищи. В табл. 4-5 представлены результаты определения металлов в пробах талой воды г. Мытищи в сравнении с ПДК для водных объектов хозяйственно питьевого и культурно-бытового водопользования¹ и данными о содержании металлов в снеге центральной части г. С. Петербурга [5].

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в пробах талого снега г. Мытищи, мкг/дм³

Номер точки отбора проб	Mn	Ni	Cr	V	Cu	Zn	Bi	Pb
1	40,8	32,0	1,2	0,9	29,4	66,6	0,13	9,6
2	57,3	17,1	1,5	0,7	24,0	52,1	0,05	7,8
3	15,0	9,7	0,9	0,4	9,4	19,4	0,01	0,9
4	37,9	13,6	1,0	2,5	18,1	39,3	0,04	8,6
5	112,7	16,7	0,4	0,4	21,0	54,4	0,08	10,6
6	29,5	59,3	0,7	1,5	20,2	62,4	0,04	8,5
7	53,1	45,1	0,8	0,7	22,3	78,7	0,03	2,4
8	135,6	25,7	1,1	1,0	26,2	74,7	0,11	10,8
ПДК	10	20	500	100	1000	1000	100	10
Содержание в снеге г. С.-Петербург. [5]	-	3,0	4,1	1,3	25,7	61,7	6,7	6,2

Из полученных данных следует, что талые воды не содержат существенных (в 5 и более раз) превышений свинца в сравнении с ПДК. Вместе с тем, на территории д. Манюхино (точка 8)

¹ См.: ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (введены в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30 апреля 2003 г. № 78 с 15 июня 2003 г.)

и Силикатной ул. (точка 5) содержания свинца приближены к значениям ПДК. В остальных пунктах наблюдений уровни содержания свинца не превысили ПДК. Превышение уровня содержания Mn в точке 1 (ул. Веры Волошиной 24) составил 4 ПДК, в точке 2 (ул. Борисовка, ТЭЦ 27) и в точке 7 (Ярославское шоссе, 1а) – 5,7 ПДК и 5,3 ПДК соответственно. В точках 4 и 6 (ул. Странционная и Осташковское шоссе) превышение предельно допустимых концентраций составило 3,7

и 2,9 раз. В точках наблюдения 3 и 5 (Волковское шоссе и Силикатная ул, 19а) и 8 (д. Манюхино) получены значения, близкие ПДК.

Получены данные по ряду элементов, концентрации которых в талых водах не превышают существенно

ПДК (табл. 5), и экологическую обстановку в их отношении можно характеризовать как благоприятную. Вместе с тем следует отметить, что относительно фоновых значений концентрации этих элементов существенно повышены.

Таблица 5

Содержание металлов в пробах талого снега г. Мытищи, мг/дм³

Номер точки отбора проб	Na	Mg	K	Ca	Sr	Ba	Al	Fe
1	13,2	3,6	1,8	11,6	0,28	0,10	0,30	0,43
2	7,3	3,8	3,2	14,3	0,28	0,10	0,23	0,34
3	5,1	3,4	1,4	4,6	0,09	0,04	0,02	0,05
4	3,7	3,4	1,1	7,9	0,16	0,07	0,50	0,26
5	3,4	3,7	0,9	4,7	0,13	0,11	0,20	0,23
6	2,9	3,7	1,1	6,6	0,14	0,06	0,15	0,19
7	13,7	2,4	2,0	2,2	0,05	0,03	0,09	0,04
8	5,6	4,5	2,7	10,9	0,21	0,16	0,28	0,37
ПДК	200	50	-	130	7	0,7	0,2	0,3
Содержание в снеге г. С.-Петербург [5]	-	-	-	-	-	-	-	0,0172
Фоновое содержание на территории Подмосковья [6]	0,74	0,13	0,30	1,4	-	-	-	0,18

Выводы. Таким образом, судя по изученному в работе талому снегу, воздушная среда на территории г. Мытищи существенно загрязнена марганцем, никелем и менее существенно – другими видами металлов (Fe, Al, Pb). При этом отмечается отсутствие загрязнения другими металлами (щелочные, щелочно-земельные металлы, большинство цветных металлов), однако уровень содержания Na, Mg, K, Ca относительно фонового значения повышен. Содержание фторид-иона в снежном покрове относительно ПДК является невысоким, однако при этом существенно превышает фоновые значения. Содержание водорастворимых солей в пробах существенно превы-

шают фоновые значения, что, по всей видимости, обусловлено применением противогололедных реагентов. В целом полученные данные позволяют сделать заключение о невысокой минеральной (неорганической) составляющей примесей в воздухе г. Мытищи в зимний период, а наличие существенного превышения ПДК по нефтепродуктам характеризует воздух как сильно загрязненный по продуктам органической природы.

Авторы выражают благодарность инициатору химико-экологического исследования воздуха г. Мытищи депутату Московской областной думы С.И. Зининой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бояркина А.П. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А.П. Бояркина, В.В. Бойковский, Н.В. Васильева и др. – Томск: ТГУ, 1993. – 157 с.
2. Винокуров С.Ф. Распределение редкоземельных элементов в пробах снега – чувствительный показатель загрязнения окружающей среды / С.Ф. Винокуров, Д.Б. Петренко, В.А. Сычкова и др. // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 456 (№ 3). – С. 320-325.
3. Кузнецова И.А., Черная Л.Ф. Ракеты летят через Урал // Вестник Уральского отделения РАН. – 2011. – № 1. – С. 41-50.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
5. Нестеров Е.М., Зарина Л.М., Пискунова М.А. Мониторинг поведения тяжелых металлов в снежном и почвенном покровах центральной части Санкт-Петербурга // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2009. № 1. с. 27-34.
6. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Власов Д.В. Мониторинг засоления снега и почв восточного округа Москвы противогололедными смесями // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11. – С. 340-347.
7. Определение неорганических фторидов в атмосферном воздухе г. Мытищи (Московская область) / Д.Б. Петренко, Д.Ю. Марченко, И.С. Нестеров и др. // IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика 2014» (г. Калининград, 22-28 июня 2014 г.): тезисы докладов. – Калининград: Изд-во БГАРФ, 2014. – С. 177.
8. Петренко Д.Б. Фтор в почвах придорожных территорий Московской области / Д.Б. Петренко, И.С. Нестеров, Ю.Н. Якунина и др. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 4. с. 75-79.
9. Петренко Д.Б. Фтор в растениях придорожных территорий Московской области (на примере Ярославского шоссе, г. Мытищи) / Д.Б. Петренко, Н.Г. Новикова, В.Ю. Дмитриева и др. // Вестник МГОУ. – 2014. – № 5. – С. 48-54.
10. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин – 10-е изд. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
11. Геохимия окружающей среды / Ю.И. Сагет, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – М.: Наука, 1990. – 335 с.
12. Распределение фторсодержащих выбросов в осадках дождя и снега / Н.И. Янченко, А.Н. Баранов, О.Л. Яскина и др. // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – № 4. – С. 163-166.
13. Atekwana E.A. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon / Elliot A. Atekwana, R.S. Rowe, Estella A. Atekwana et al. // Journal of Applied Geophysics. – 2004. – Vol. 56 (№ 4). – P. 281-294.
14. Mahadevan T.N., Meenakshy V., Mishra U.C. Fluoride cycling in nature through precipitation // Atmospheric Environment. – 1986. – Vol. 20. – P. 1745-1749.