



## ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕДИ В АТМОСФЕРЕ Г. ТЮМЕНИ

**Е.В. Крестьянникова, А.В. Долгушин, Н.С. Ларина**

**Институт химии Тюменского государственного университета**

Обсуждаются результаты анализа снеговой воды (94 пробы), отобранной на территории г. Тюмени. Установлены закономерности распределения водорастворимой (наиболее токсичной) формы меди на территории города. Полученная информация, представленная в виде карт-схем, позволила выделить районы с разной степенью нагрузки по данному показателю. Предложена методика оценки фоновых концентраций, так как ранее предлагаемый метод в современных условиях оказался неприменимым.

*Ключевые слова: атмосферное загрязнение, тяжелые металлы, водорастворимая форма меди, снегосъемка, урбанизированные территории, фоновые концентрации*

## Features of the Migration of Water-Soluble Forms of Copper in the Atmosphere of the City of Tyumen

**E.V. Krestyannikova, A.V. Dolgushin, N.S. Larina**

**Tyumen State University, 625003 Tyumen, Russia**

The results of the analysis of melt water (94 samples), taken on the territory of the city of Tyumen, are discussed. The patterns of distribution of the water-soluble (most toxic) form of copper in the city are established. The information obtained, presented in the form of maps, allowed us to identify areas with varying degrees of load on this indicator. A method for estimating background concentrations is proposed, since previously proposed method in modern conditions was not applicable.

*Key words: atmospheric pollution; heavy metals; water soluble form of copper; snow shooting; urban areas; background concentrations*

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-05-42-46

**В** связи с быстро растущими темпами производства, постоянно увеличивающимся потоком транспорта, высокими темпами строительства воздействие на окружающую среду многократно увеличивается из года в год. Особенно актуальна эта проблема для урбанизированных территорий, к числу которых относятся и территория города Тюмени. Исторической особенностью города является то, что некоторые предприятия долгое время располагались или до сих пор располагаются в черте города, вблизи жилых домов (например, станко-

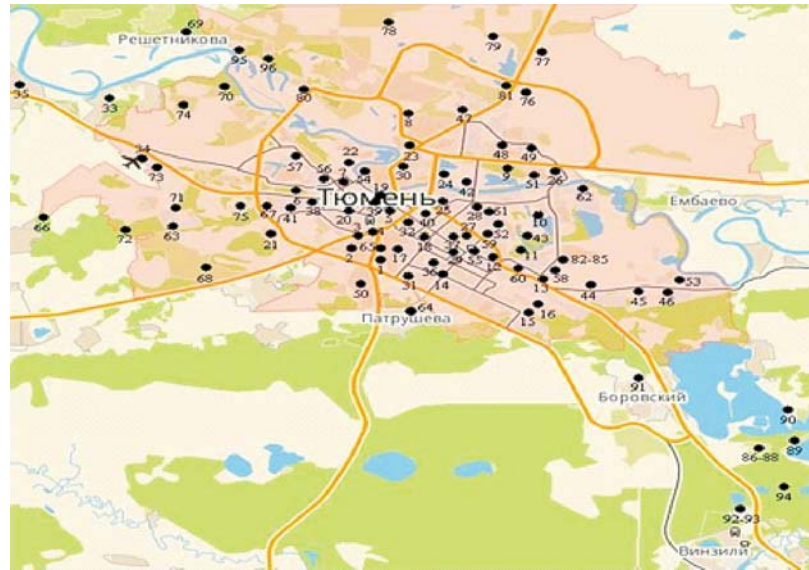
строительный завод, металлургический завод, комбинат железобетонных изделий, аккумуляторный завод и др.). В общей сложности около 850 предприятий оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Вынос большей части предприятий за территорию города позволил снизить техногенную нагрузку в центральной части города, но общий рост количества предприятий в окрестностях города все больше становится источником загрязнения атмосферы на окраинах. Кроме того, существенный вклад в загрязнение атмосферного воздуха

вносит автотранспорт. В Тюменской области в 2015 г. эксплуатировались 567308 машин. В целом за 2015 г. от автотранспорта в атмосферный воздух поступило более 183,2 тыс. т загрязняющих веществ, более половины из которых приходилось на г. Тюмень [1]. Высокий уровень техногенного загрязнения атмосферы остро ставит проблему выявления основных видов загрязнителей и их источников, установление зоны их влияния и выявление наиболее экологически благоприятных для проживания районов города.

Тяжелые металлы (ТМ), миграционные потоки которых не ограничиваются одной определенной сферой экосистемы, а охватывают все ее компоненты, включая атмосферу, почву, биоту и водные объекты, являются одним из важнейших поллютантов. В процессе изучения антропогенного загрязнения атмосферы важно верно определить пути, механизмы и форму поступления поллютантов [2, 3]. Поскольку атмосфера является наиболее динамичной и многокомпонентной средой, состав которой определить достаточно сложно, возникает проблема поиска объектов мониторинга, позволяющим получать интегральную и репрезентативную информацию. Идеальным источником информации для интегральной оценки загрязнения атмосферы в зимний период является снежный покров [4, 5]. Снеговое апробирование исключает случайные показатели, неизбежные при разовых отборах проб воздуха и дождевых осадков, и в отличие от литогеохимического опробования, позволяет фиксировать негативное воздействие на окружающую среду сезонных выбросов значительной группы загрязняющих веществ. Эта особенность снегового геохимического обследования делает его приоритетным видом мониторинга, а незначительные затраты на его проведение создают реальную предпосылку для его регулярного проведения [6].

В настоящее время при мониторинге снежного покрова обычно исследуют две фазы — жидкую (водорастворимые соединения) и твердую (пыль). Фазовый анализ позволяет получить информацию о пространственном распределении наиболее подвижных водорастворимых форм химических элементов и форм, связанных с минеральными и органоминеральными носителями. Техногенные ореолы этих форм нахождения имеют разные площадь, контрастность и элементный состав. Подвижные формы ТМ обычно составляют не более 10 % общего количества мигрирующих форм [7, 8], однако являются наиболее токсичной формой металлов, так как легко усваиваются растениями и организмами [9].

Данная статья посвящена изучению особенностей распреде-



**Рис. 1. Места отбора проб снега в 2015 г. на территории г. Тюмени и прилегающих окрестностей (1–94)**

**Fig. 1. Sampling sites for snow in 2015 in the territory of Tyumen and adjacent neighborhoods (1–94)**

ления в снежном покрове водорастворимых форм меди на территории города Тюмени. Актуальность таких исследований не вызывает сомнений как с точки зрения информированности населения, так и с позиций оценки рисков для здоровья населения и регулирования этих процессов.

### *Объекты и методы исследования*

Отбор проб снега проводился перед началом таяния на всю глубину снежного покрова с помощью весового снегомера ВС-43 (Россия). В пределах города и прилегающих окрестностей отбор снега (94 пробы) проводился в конце марта 2015 г. на участках с ненарушенным снежным покровом у промышленных предприятий, тепловых электростанций и т.п., в жилых кварталах города, парках, скверах, садах не ближе 50 м от дорог (рис. 1).

Определение параметров загрязнения проводилось путем анализа одной сборной пробы, полученной усреднением трех проб в каждой точке наблюдения. Пробы снега растапливали при комнатной температуре и хранили в пластиковых бутылках. Предварительная обработка проб снега заключалась в фильтровании, после чего отфильтрованная талая вода (фильтрат) и взвешенное вещество на фильтрах подвергались дальнейшей обработке и анализу [10, 11].

Макро- и микрокомпонентный состав снежного покрова различался по климатическим зонам, на его состав влияли как природные, так и антропогенные факторы. Для выявления антропогенной составляющей в общем количестве загрязняющих веществ, поступающих на поверхность земли, необходимо было определить фоновые концентрации, формирующиеся в результате естественных природных процессов. Поэтому при проведении мониторинговых исследований по химическому составу снежного покрова обычно рекомендуют отбирать фоновую пробу на значительном удалении (не менее 20 км) от урбанизированных территорий и вдали от автотрасс [8]. В качестве фоновой точки был выбран участок, расположенный в лесном массиве на расстоянии 24 км от города по Ирбитскому тракту.

Определение меди в талой воде (водорастворимая форма) проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрофотометре "СПИРАЛЬ-17" (Россия). Построение картосхем распределения исследованных показателей производилось с использованием моделирующей программы Surfer 9.0 на основе карты с сайта [www.geonap.ru](http://www.geonap.ru).

### *Результаты и обсуждение*

Результаты определения содержания водорастворимой формы меди в снеговых осадках по-

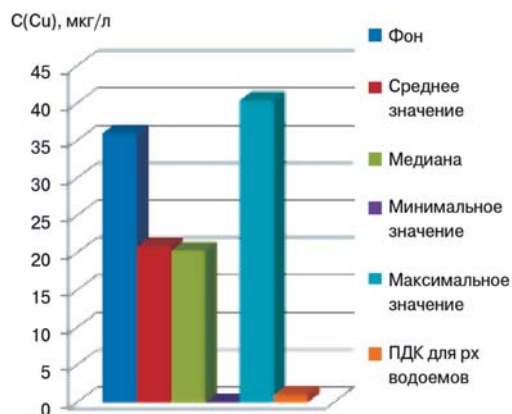


Рис. 2. Содержание водорастворимой формы меди (C(Cu)) в снеговой воде в г. Тюмени в 2015 г.

Fig. 2. Content of water-soluble form of copper (C(Cu)) in snow melt in the city of Tyumen in 2015

казали, что интервал изменения концентраций очень значителен — от значений ниже 0,2 мг/л до 40,4 мг/л. При этом среднее и медианное значения концентраций различаются в пределах погрешности измерения (рис. 2). Средние значения концентрации водорастворимой формы меди превышают ПДК для вод рыбохозяйственного назначения ( $ПДК_{р-х} = 1$  мг/л) почти в 20 раз, но не превышают ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения ( $ПДК_{х-б} = 1000$  мг/л). При этом было обнаружено, что содержание водорастворимой меди на фоновом участке значительно превышает среднее и медианное значения данного показателя, в то время как в ряде районов на территории города содержание водорастворимой формы меди находится на уровне предела обнаружения метода. Отсюда следует, что проблема

установления фоновых концентраций, с которой часто сталкиваются при использовании снегосъемки [6, 7, 12, 13], не может быть решена отбором проб на значительном расстоянии от города в связи со сложностью современной городской структуры и, в частности, с выносом или строительством предприятий за границами городской территории.

Для решения данной проблемы после анализа всех отобранных проб была выбрана группа точек с относительно низким содержанием меди, усредненное значение этой выборки может быть принято за среднюю фоновую концентрацию ( $C_{сф} = 1,5$  мг/л) для данного показателя (рис. 3). Было установлено, что содержание водорастворимой формы меди не связано с кислотностью осадков, что может свидетельствовать о преобладании данной формы металла в выбросах в атмосферу.

При всей условности такого подхода он позволяет перейти от абсолютных концентраций поллютанта в снеге к относительным и проводить сравнение показателей, полученных в разные годы, с учетом изменяющихся климатических факторов (количества осадков в зимний период, времени снегонакопления, частоты выпадения осадков, преобладающей розы ветров, количества штилей и многих других факторов). При переходе к относительным содержаниям обычно используют отношение концентрации в точках наблюдения к фоновому значению или усред-

ненным показателям (среднее или медианное значение).

Для более наглядного представления распределения водорастворимой формы меди по территории города были построены карты-схемы в абсолютных и относительных (относительно фона и среднего) концентрациях (рис. 4). Сопоставление карт свидетельствует о сходстве ореолов рассеяния водорастворимой формы меди, но различается степень контрастности.

Преобладание сине-фиолетовой окраски вокруг города свидетельствует о наличии буферной зоны между городом и окрестностями, однако степень ее распространенности неоднородна, а в некоторых направлениях вообще отсутствует. Вероятно, здесь сказывается влияние лесных массивов, которые являются естественным препятствием на пути распространения загрязнений с территории города в пригородные территории и не дают попадать загрязнениям из промышленной зоны на жилые зоны города. В ряде случаев на таких территориях загрязнение водорастворимой формой меди достигает максимума, который наблюдается в центральной части города, а порой и превышает ее (район п. Винзили).

В целом, из 94 проб, отобранных в 2015 г., ПДК для вод рыбохозяйственного назначения  $ПДК_{р-х}$  не превышено лишь в 4 точках (4,2 % всех проб). На остальной территории наблюдается превышение  $ПДК_{р-х}$  в несколько раз, что свидетельствует о существенном загрязнении водорастворимой формой меди снежного покрова города Тюмени, с учетом поступления талых вод в весенний период в р. Тура и другие водные объекты.

Районами с низкой концентрацией водорастворимой формы меди являются район ул. Пирогова, д. Патрушево, ул. Садовая, 5 ( $<0,1$  мг/л), ул. Республики, 207 (0,23 мг/л) и парк им. Гагарина (0,44 мг/л).

По данным исследования можно выделить несколько районов, где наблюдается максимальное концентрирование водорастворимых форм меди. В 2015 г. такими были район р. Муллаши (40,2 мг/л), поселок Винзили (40,2 мг/л),

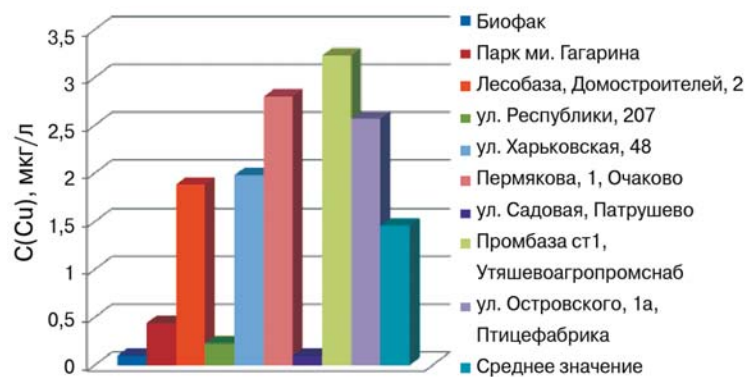


Рис. 3. Минимальное содержание водорастворимой меди (C(Cu)) и среднее фоновое значение в 2015 г.

Fig. 3. The minimum content of water-soluble copper (C(Cu)) and the average background value in 2015

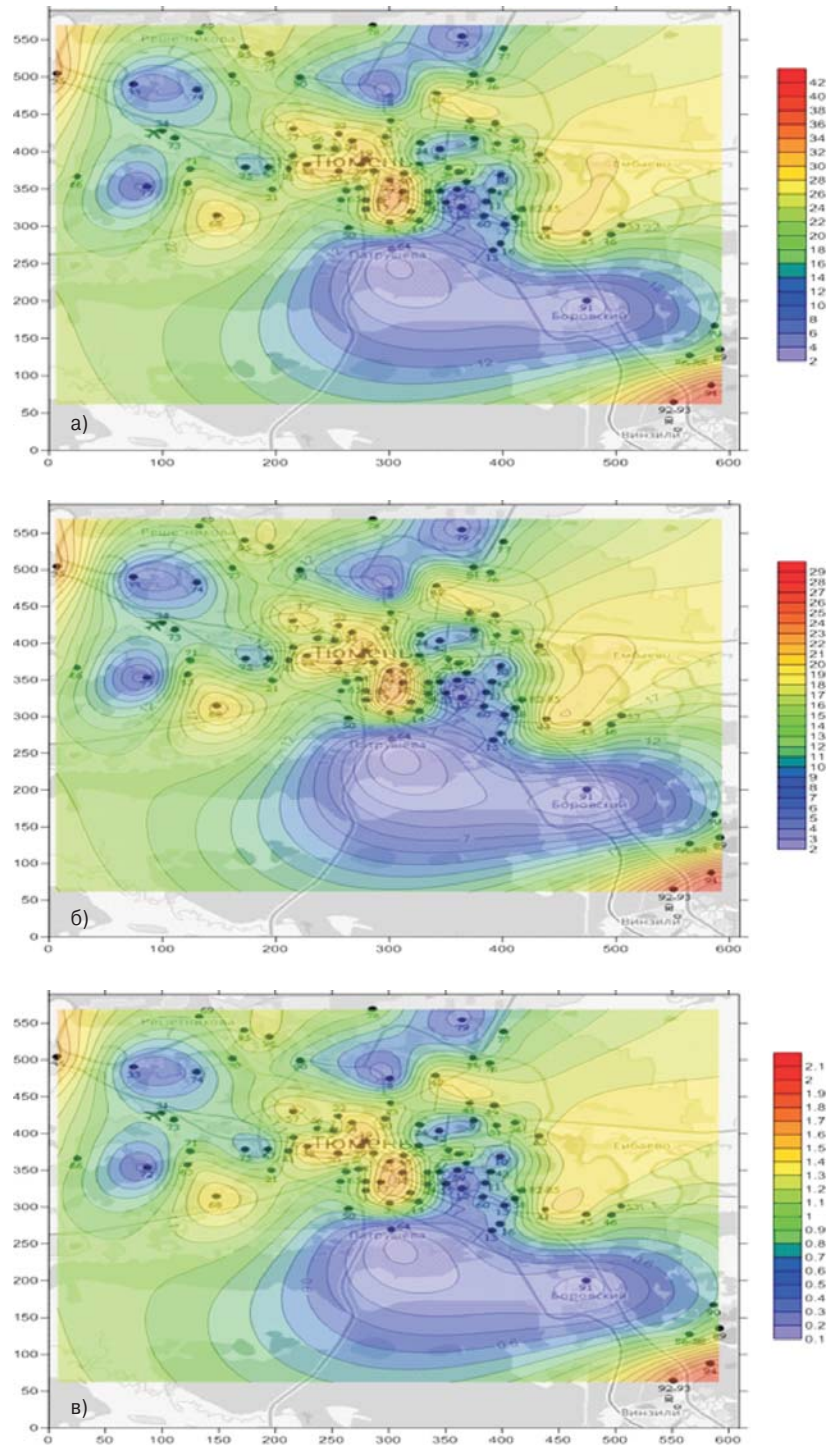
ул. Чаплина (40,4 мкг/л), ул. Осипенко, 2 (38,1 мкг/л), ул. Максима Горького и ул. Малыгина, 52 (40,2 мкг/л).

Большие значения (40,2 мкг/л) в 2015 г. зафиксированы в районе д. Муллаши и п. Винзили, около Вензилинского завода керамзитового гравия. Вероятно, именно данное предприятие влияет на состояние атмосферы в данных районах. Относительно большие значения получены в районе улицы Чаплина (40,4 мкг/л) и Осипенко 2 (парк) (38,1 мкг/л). Высокие концентрации наблюдались в районе ул. Максима Горького (40,2 мкг/л) и ул. Малыгина, 52. Стоит отметить, что все эти точки локализуются в участках с повышенным автомобильным движением и относятся к деловому центру города. С учетом преобладающей розы ветров вполне возможно, что здесь сказывается влияние УГМК "Сталь", который из года в год увеличивает свое производство.

В 2015 г. отмечено существенное увеличение содержания водорастворимой формы меди в снеговых осадках в центральной части города, а также выявлено наличие источников загрязнения в окрестностях города, где размещена в настоящее время значительная часть предприятий. При этом нужно обратить внимание на тот факт, что лесополоса вокруг города препятствует переносу данного загрязнителя в городскую черту, но не везде, что может свидетельствовать о недостаточной защищенности города от трансграничных переносов.

### Выводы

1. Использование снежного покрова в качестве объекта мониторинга, отражающего интегральное состояние атмосферы в зимний период времени, не вызывает сомнений. При этом нужно соблюдать особую осторожность при выборе т.н. фоновой точки, так как значительное удаление от города (20–25 км) не является гарантией отсутствия антропогенного влияния на состояние атмосферы. Более правильным является отбор нескольких фоновых точек по разным направлениям либо, что более достоверно, кластеризация получаемых результатов с выделением группы точек с минимальными значениями и их усреднение.



**Рис. 4.** Содержание водорастворимой формы меди в снеге в 2015 г.: а – абсолютные значения; б – относительно фона; в – относительно медианного значения

**Fig. 4.** The content of water-soluble forms of copper in the snow in 2015: а – absolute values; б – relative to the background; с – relative to the median value

2. Методы картирования с использованием изолиний концентраций позволяют наглядно оценить степень и площадь загрязненности территории, достоверно установить основные стационарные и мобильные источники загрязнения атмосферного воздуха данной формой меди, в 2015 г. ими являлись УГМК "Сталь",

Аккумуляторный завод, заводы ЖБИ-1,2,3 и некоторые другие.

3. Лесополоса вокруг города препятствует переносу данного загрязнителя в черту города, но не везде, что может свидетельствовать о недостаточной защищенности города и прилегающих территорий от трансграничных переносов.

## Литература

1. Доклад об экологической ситуации в Тюменской области в 2015 году. Правительство Тюменской области. Тюмень, 2016. 230 с.
2. Сергеева А.Г., Куимова Н.Г. Снежный покров как индикатор состояния атмосферного воздуха в системе санитарно-экологического мониторинга. Бюл. физ. и пат. дых. 2011. № 40. С. 100–104.
3. Sorokina O.I., Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Golovanov D.L., Bazha S.N., Dorzhgotov D., Enkh-Amgalan S. Heavy metals in air and snow cover of Ulan Bator. *Geography and Natural Resources*. 2013. V. 34. Iss. 3. P. 291–301.
4. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland. *Environmental Monitoring Assess.* 2015. May. P.187–225. DOI 10.1007/s10661-015-4446-1.
5. Шабанова А.В. Тяжелые металлы в снеговом покрове внутриквартальных рекреационных объектов г. Самары. Экология и промышленность России. 2014. № 12. С. 40–43.
6. Гребенюк Л.В., Еремин В.Н., Решетников М.В., Соколов Е.С. Особенности структуры геохимического поля снегового покрова на территории города Саратова. Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле. 2015. № 2. С. 36–40.
7. Гарманова Т.В., Ларина Н.С. Мониторинг загрязнения снежного покрова пылеаэрозолями в городе Тюмень. Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 7. С. 55–62.
8. Крестьянникова Е.В., Козлова В.В., Ларина Н.С., Ларин С.И. Химико-экологическая оценка загрязнения свинцом атмосферы города Тюмени. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Социальные, гуманитарные, медико-биологические науки. 2015. Т. 17. № 5–2. С. 679–684.
9. Elwira Zajusz-Zubek, Tomasz Radko, Anna Mainka. Fractionation of trace elements and human health risk of submicron particulate matter (PM1). collected in the surroundings of coking plants. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. July. 189: 389, DOI 10.1007/s10661-017-6117-x.
10. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186-89. Введ. 1991-07-01. М., Гидрометеиздат, 1991. 693 с.
11. Ларина Н.С., Катанаева В.Г., Ларина Н.В. Практикум по химико-экологическому мониторингу окружающей среды. Учебное пособие. Шадринск, Изд-во ОГУП "Шадринский Дом", 2007. 390 с.
12. Степанова Н.В., Валеева Э.Р., Фомина С.Ф. Подходы к ранжированию городской территории по уровню загрязнения тяжелыми металлами. Гигиена и санитария. 2015. № 5. С. 56–61.
13. 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.

## References

1. Doklad ob ekologicheskoi situatsii v Tyumenskoj oblasti v 2015 godu. Pravitel'stvo Tyumenskoj oblasti. Tyumen', 2016. 230 s.
2. Sergeeva A.G., Kuimova N.G. Snezhnyi pokrov kak indikator sostoyaniya atmosfernogo vozdukha v sisteme sanitarno-ekologicheskogo monitoringa. *Byul. fiz. i pat. dykh.* 2011. № 40. S. 100–104.
3. Sorokina O.I., Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Golovanov D.L., Bazha S.N., Dorzhgotov D., Enkh-Amgalan S. Heavy metals in air and snow cover of Ulan Bator. *Geography and Natural Resources*. 2013. V. 34. Iss. 3. P. 291–301.
4. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland. *Environmental Monitoring Assess.* 2015. May. R.187–225. DOI 10.1007/s10661-015-4446-1.
5. Shabanova A.V. Tyazhelye metally v snegovom pokrove vnutrikvartal'nykh rekreatsionnykh ob'ektov g. Samary. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2014. № 12. S. 40–43.
6. Grebenyuk L.V., Eremin V.N., Reshetnikov M.V., Sokolov E.S. Osobennosti struktury geokhimicheskogo polya snegovogo pokrova na territorii goroda Saratova. *Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Nauki o Zemle*. 2015. № 2. S. 36–40.
7. Garmanova T.V., Larina N.S. Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova pyleaerozolyami v gorode Tyumen'. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2012. № 7. S. 55–62.
8. Krest'yannikova E.V., Kozlova V.V., Larina N.S., Larin S.I. Khimiko-ekologicheskaya otsenka zagryazneniya svintsom atmosfery goroda Tyumeni. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk. Sotsial'nye, humanitarnye, mediko-biologicheskie nauki*. 2015. T. 17. № 5–2. S. 679–684.
9. Elwira Zajusz-Zubek, Tomasz Radko, Anna Mainka. Fractionation of trace elements and human health risk of submicron particulate matter (PM1). collected in the surroundings of coking plants. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. July. 189: 389, DOI 10.1007/s10661-017-6117-x.
10. Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery. RD 52.04.186-89. Vved. 1991-07-01. M., Gidrometeoizdat, 1991. 693 s.
11. Larina N.S., Katanaeva V.G., Larina N.V. Praktikum po khimiko-ekologicheskomu monitoringu okruzhayushchei sredy. *Uchebnoe posobie*. Shadrinsk, Izd-vo OGUP "Shadrinskii Dom", 2007. 390 s.
12. Stepanova N.V., Valeeva E.R., Fomina S.F. Podkhody k ranzhirovaniyu gorodskoi territorii po urovnyu zagryazneniya tyazhelymi metallami. *Gigiena i sanitariya*. 2015. № 5. S. 56–61.
13. Stepanova N.V., Khamitova R.Ya., Petrova R.S. Otsenka zagryazneniya gorodskoi territorii po soderzhaniyu tyazhelykh metallov v snezhnomo pokrove. *Gigiena i sanitariya*. 2003. № 2. S. 18–21.

Е.В. Крестьянникова – аспирант, Институт химии Тюменского государственного университета, 625003 Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 6, e-mail: li3452@ya.ru • А.В. Долгушин – магистрант, e-mail: andolgushin@yandex.ru • Н.С. Ларина – канд. хим. наук, профессор, e-mail: nslarina@ya.ru

E.V. Krestyannikova – Post-graduate Student, Institute of Chemistry, Tyumen State University, 625003 Russia, Tyumen, Volodarsky Str. 6, e-mail: li3452@ya.ru • A.V. Dolgushin – Undergraduate, e-mail: andolgushin@yandex.ru • N.S. Larina – Cand. Sci. (Chem.), Professor, e-mail: nslarina@ya.ru