

Анализ данных наблюдений аэрозольного загрязнения снегового покрова в окрестностях Томска и Северска

В.Ф. Рапута¹, А.В. Таловская², В.В. Коковкин³, Е.Г. Язиков^{2*}

¹Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

³Институт неорганической химии СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

Поступила в редакцию 6.10.2010 г.

Приведены результаты экспедиционных, химико-аналитических и численных исследований регионального загрязнения снегового покрова атмосферными выбросами примесей, поступающих с территорий Томска и Северска. В отобранных пробах снега методом хромато-масс-спектрометрии определены 19 индивидуальных ПАУ, а также в твердом осадке снега инструментальным нейтронно-активационным анализом определено содержание урана и тория. Выполнен численный анализ экспериментальных данных, и установлен ряд количественных закономерностей аэрозольных выпадений примесей в окрестностях этих городов.

Ключевые слова: аэрозоль, загрязнение атмосферы, моделирование, геохимия, ионный состав, полициклические ароматические углеводороды, радиоактивные элементы, инструментальный нейтронно-активационный анализ, хромато-масс-спектрометрия; aerosol, air pollution, modeling, geochemistry, ion concentration, polycyclic aromatic hydrocarbons, radioactive elements, instrumental neutron activation analysis, chromatography-mass spectrometry

Введение

Проблема экспериментального исследования и численного моделирования длительного регионального загрязнения окружающей среды выбросами примесей территориями городов относится к числу наиболее сложных. Распространение загрязняющих веществ тесно связано с текущим динамическим, термическим и влажностным режимами атмосферы, характером подстилающей поверхности. Численное моделирование процессов распространения примесей в атмосфере с детальным учетом всех этих факторов приводит к необходимости разработки весьма громоздких математических моделей, что далеко не всегда согласуется с имеющимися техническими и экономическими возможностями [1].

Сложившаяся ситуация приводит к необходимости анализа результатов экспериментальных исследований в рамках постановок обратных задач переноса примесей. При этом следует использовать доступную априорную информацию о характеристиках источников и пространственно-временных масштабах исследуемых процессов. Также существует возможность сравнительно простого математического описания процессов переноса примеси на больших удалениях от площадных источников выбросов [2].

Организация инструментальных наблюдений аэрозольного загрязнения на большой площади и в течение длительного времени представляет значительные трудности. В связи с этим в мониторинге окружающей среды также широко используются природные планшеты — накопители аэрозолей. В этом плане снеговой покров является одним из наиболее надежных индикаторов атмосферного загрязнения территории города и его окрестностей. В составе выпадений обнаруживают такие высокотоксичные вещества, как тяжелые металлы, радиоактивные элементы, ионные компоненты, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [2–9].

1. Полевые исследования

В зимнее время согласно климатическим данным основной вынос атмосферных выбросов примесей Томска и Северска поступает в северо-восточный сектор [10]. В этой связи отборы снеговых проб в окрестностях названных городов в основном были приурочены к северо-восточному сектору и проводились по трем маршрутам в конце марта 2009 г. в привязке к существующей системе дорог. Размещение точек на маршрутах выполнялось в соответствии с предполагаемой динамикой убывания концентраций по мере удаления от территории городов [2]. Схема маршрутов отбора проб представлена на рис. 1. Удаления точек отбора проб от территорий рассматриваемых городов достигали 30–40 км.

* Владимир Федотович Рапута (raputa@sscc.ru); Анна Валерьевна Таловская (talovskaj@yandex.ru); Василий Васильевич Коковкин (basil@niic.nsc.ru); Егор Григорьевич Язиков (yazikovveg@tpu.ru).

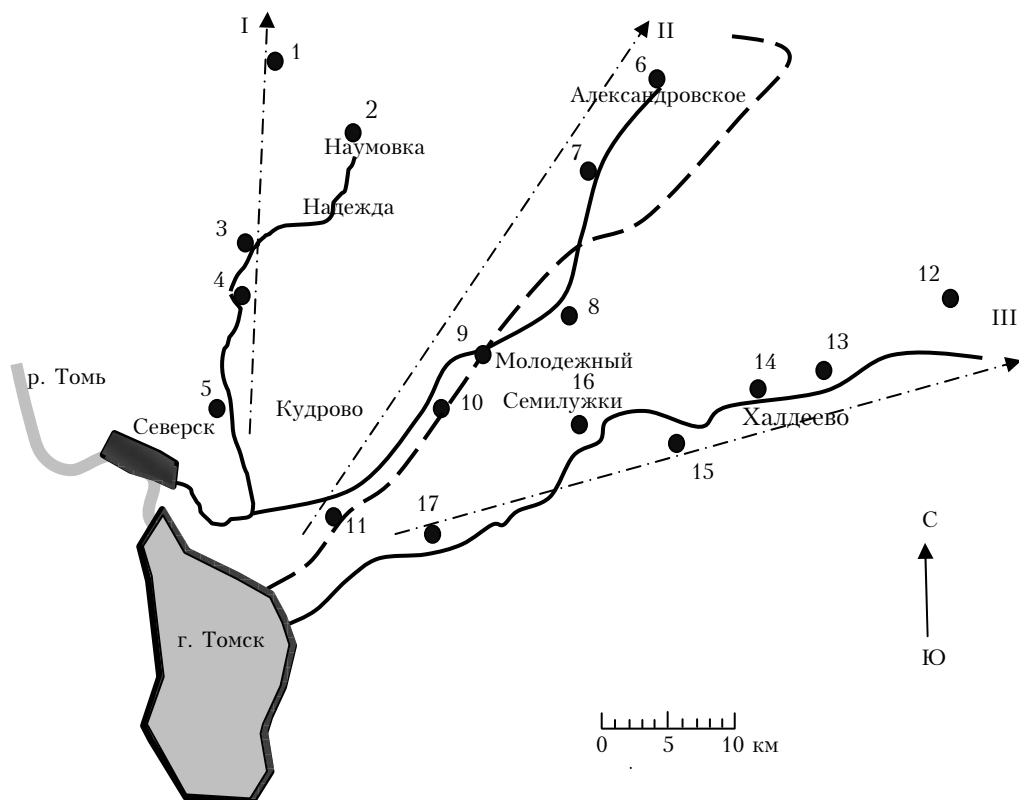


Рис. 1. Схема отбора снежных проб в окрестностях гг. Томска и Северска. Штрихпунктирная линия — железная дорога

Отбор образцов снега производился двумя способами. В первом случае пробы отбирались пластмассовой трубкой \varnothing 45 мм. Процедура отбора состояла в срезе керна на всю глубину снегового покрова до основания его залегания. Общая масса пробы примерно была равна 1,0–1,5 кг. Данные пробы использовали для определения ионного состава и ПАУ.

Работы по второму способу отбора и подготовке снеговых проб выполнялись с учетом методических рекомендаций, приводимых в работах [3, 11, 12], и на основе многолетнего практического опыта эколого-геохимических исследований на территории Западной Сибири [4–8]. Второй способ состоял в отборе проб из шурфа размером около 30×30 см на всю мощность снегового покрова, за исключением 5-см слоя над почвой. При отборе проб снега измеряли площадь и глубину шурфа, а также фиксировали время (в сутках) от начала снегостава. Масса каждой снеговой пробы равнялась 20–25 кг, что обеспечивало возможность последующего определения микроэлементного состава твердого осадка снега, включающего атмосферную пыль, осевшую на поверхность снегового покрова. Пробы, отобранные данным способом, использовали для определения содержания (концентрации) радиоактивных элементов в твердом осадке снега.

2. Химико-аналитические исследования

Определение в снеговых пробах ионных компонентов, ПАУ проводили в аналитических лабора-

ториях Института неорганической химии и Новосибирского института органической химии СО РАН, аккредитованных МГУ Ростехрегулирования, по известным методикам [13], тогда как определение урана и тория — в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета (ТПУ) (аналитики с.н.с. А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская; область расширения аккредитации согласно аттестату № РОСС RU.0001.511901).

После топления проб использовали две схемы пробоподготовки в зависимости от природы определяемых неорганических или органических компонентов. Перед определением неорганических компонентов растопленную пробу фильтровали через бумажный фильтр с диаметром пор 3–5 мкм. Полученные осадки сушили на воздухе. Анализ подвергали и осадки, и фильтрат. В фильтрате определяли фториды, хлориды, нитраты, нитриты и сульфаты с использованием методики на основе системы капиллярного электрофореза Agilent-1600 с косвенным фотометрическим детектированием на длине волны 254 нм. В качестве электрофоретического буферного раствора использовали смесь дихромата калия и диэтанолamina при pH = 8. Разделение анионов проводили в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 50 мкм при напряжении 20 кВ.

Подготовку проб для определения концентрации микроэлементов в твердом осадке снега начинали с таяния снега при комнатной температуре, а затем проводили следующие операции: фильтрацию через безольный фильтр типа «синяя» лента, высушивание при комнатной температуре, просеивание

до фракции менее 1 мм и взвешивание. Основными определяемыми микроэлементами были U и Th, концентрация которых определялась инструментальным нейтронно-активационным анализом, выполняемым согласно инструкции НСАМ ВИМС № 410-ЯФ, с облучением тепловыми нейтронами на исследовательском реакторе ИРТ-Т НИИ ядерной физики при ТПУ. Погрешность определения находится в пределах 20%.

Для определения ПАУ использовали стандартную методику [13]. Методика включала топление снеговых проб при комнатной температуре, трехкратное экстракционное концентрирование ПАУ в хлористый метилен из всего объема нефилтрованной пробы. Объединенные экстракты высушивали. Остаток растворяли в ацетоне. Полученный раствор анализировали на содержание ПАУ методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Technologies (AT) 6890N с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке диаметром 0,25 мм. Погрешность определения индивидуальных ПАУ составляла не более $\pm 20\%$. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

3. Анализ результатов наблюдений

Согласно [11] проводили расчет пылевой нагрузки P_n , мг/(м²·сут), и общей нагрузки, создаваемой поступлением каждого из химических элементов в окружающую среду (среднесуточного выпадения химических элементов из атмосферы), $P_{\text{общ}}$, мг/(км²·сут). Результаты расчета пылевой нагрузки показывают, что по маршрутам I и II эта величина превышает фон (7 мг/(м²·сут) по данным [6]) от 3 до 6 раз, по маршруту III – в 2–3 раза (табл. 1).

При сравнении с нормативными показателями [11] величина пылевой нагрузки по всем маршрутам соответствует низкой степени загрязнения (менее 250 мг/(м²·сут)). Как известно [11], превышение содержания элемента в природных средах над региональным фоном в 3 и более раз свидетельствует об антропогенном источнике его поступления. В настоящем исследовании в качестве регионального фона содержания урана и тория использовали фон [5, 6] на удалении 480 км от г. Томска (Средний Васюган).

Анализ табл. 1 показывает, что по маршруту I содержание урана находится на уровне 20–27 фонов, тогда как содержание тория – на уровне 4–5 фонов. На маршруте II содержание урана составляет 15–17 фонов, содержание тория – 3 фона. На маршруте III содержание урана находится в пределах 8–20 фонов, содержание тория – 2–3 фона. Весьма хорошим индикатором определения источника поступления радиоактивных элементов является Th/U-отношение в природных средах [5, 6, 8]. Согласно полученным данным Th/U-отношение изменяется от 2 до 5 единиц, что характерно для пылеаэрозолей, поступающих с выбросами пред-

приятий ядерно-топливного цикла (Сибирский химический комбинат), а также котельных, ГРЭС и ТЭЦ, использующих уголь в своем технологическом процессе.

Таблица 1

Величина пылевой нагрузки, содержания радиоактивных элементов в твердом осадке снега и величина их среднесуточного выпадения из атмосферы на снеговой покров

№ точки отбора проб	P_n , мг/(м ² ·сут)	Содержание, мг/кг		Th/U	$P_{\text{общ}}$, мг/(км ² ·сут)	
		U	Th		U	Th
	Фон [5, 6]					
	7	0,2	2,9	14,5	1,4	20,3
<i>Маршрут I</i>						
1	32,6	4,5	12,1	2,7	146	393
2	29,3	5,5	13,0	2,4	160	381
3	40,2	5,1	13,8	2,7	205	557
4	38,8	5,4	13,9	2,6	210	537
5	31,8	5,2	12,4	2,4	167	393
<i>Маршрут II</i>						
6	27,2	3,0	7,7	2,6	81	209
7	29,2	3,5	8,9	2,5	103	259
8	20,6	3,0	8,0	2,6	62	164
9	22,7	3,1	9,5	3,0	71	215
10	35,2	3,1	8,8	2,8	109	309
11	26,3	3,6	9,4	2,6	94	248
<i>Маршрут III</i>						
12	23,0	1,6	3,7	2,3	37	85
13	23,0	2,7	6,5	2,4	61	149
14	18,4	3,0	6,8	2,3	55	125
15	18,4	2,4	5,7	2,4	44	104
16	25,3	3,7	7,7	2,1	93	195
17	35,4	4,4	10,1	2,3	154	359

На маршруте III наблюдается монотонность убывания пылевой нагрузки, концентраций урана и тория, среднесуточного выпадения этих элементов из атмосферы на снеговой покров, Th/U-отношения с удалением от источника. Отсутствие подобной динамики на маршрутах I и II обусловлено совместным влиянием обоих площадных источников. В целом полученные данные по величине пылевой нагрузки, концентрации урана и тория и их среднесуточного выпадения из атмосферы на снеговой покров хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями на данной территории [5, 7], что указывает на постоянство воздействия источников загрязнения. Что касается ионного состава и ПАУ, то их монотонное убывание с расстоянием, указывающее на преобладающий вклад выбросов г. Томска, проявляется уже на маршрутах II и III (табл. 2).

Данные натурных наблюдений и численное моделирование показывают, что в нормальных условиях при удалении от площадного источника S на расстояние примерно 7–10 км концентрация примеси в пограничном слое атмосферы определяется сравнительно небольшим числом факторов.

Таблица 2

Ионный состав и содержание ПАУ в пробах снега

№ точки отбора проб	Анионы, мг/л				ПАУ, нг/л		
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Бенз(а)пирен	Фенантрен	ΣПАУ
<i>Маршрут I</i>							
1	0,034	0,56	1,60	1,24	3,4	33	125,6
2	0,039	0,53	1,60	0,90	2,6	34	162,1
3	0,045	0,57	1,63	1,03	3,6	42	161,7
4	0,036	0,44	1,59	0,91	3,2	32	156,5
5	0,040	0,79	1,63	0,87	12	49	284
<i>Маршрут II</i>							
6	0,022	0,40	1,16	0,87	3,0	33	149,6
7	0,025	1,03	1,18	2,48	6,0	65	273,4
8	0,024	0,34	1,23	0,83	1,8	39	137,1
9	0,031	0,46	1,18	0,82	4,3	58	234,6
10	0,042	0,30	1,22	0,82	3,6	52	188,9
11	0,048	0,50	1,79	1,07	6,5	82	331,2
<i>Маршрут III</i>							
12	0,028	0,61	4,17	0,79	2,4	40	137,3
13	0,016	0,63	1,34	0,79	2,3	40	147,5
14	0,022	0,52	1,39	0,98	3,0	46	187,6
15	0,017	0,36	1,20	0,42	1,4	30	110,6
16	0,031	1,19	1,16	1,82	11	74	384,6
17	0,042	0,43	1,24	1,01	3,3	61	230,6

К ним следует отнести мощность источника, среднюю скорость ветра и толщину слоя перемешивания. В этом случае поле осредненной за длительный промежуток времени плотности аэрозольных выпадений примеси описывается соотношением [2]:

$$Q(x, y) = \frac{\lambda}{2\pi u h} \iint_S \frac{m(\xi, \eta) g(\varphi(x, y, \xi, \eta))}{d(x, y, \xi, \eta)} d\xi d\eta, \quad (1)$$

где u , h — средняя скорость ветра и толщина слоя перемешивания; λ — коэффициент взаимодействия примеси с подстилающей поверхностью; $m(\xi, \eta)$ — текущая эмиссия примеси с территории площадью источника ($\xi, \eta \in S$); $\varphi(\xi, \eta, x, y) = \arctg\left(\frac{y-\eta}{x-\xi}\right)$; $d = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}$; $g(\varphi)$ — вероятность противоположного φ направления ветра на высотах пограничного слоя атмосферы. Предполагается, что точка (x, y) достаточно удалена от множества S .

На практике мощность эмиссии $m(\xi, \eta)$ с территории города неизвестна либо может быть задана весьма приближенно. В таких условиях интерпретация данных наблюдений с помощью соотношения (1) становится достаточно затруднительной. В этом случае для приближенного описания полей концентрации в окрестности площадного источника следует использовать методы асимптотических разложений теории потенциала. За пределами городской территории для фиксированного направления φ достаточно хорошим приближением к соотношению (1) может служить следующее выражение [2]:

$$Q(r, \varphi) = \frac{\theta g(\varphi)}{r}, \quad \theta = \frac{\lambda}{2\pi u h} \iint_S m(\xi, \eta) d\xi d\eta, \quad (2)$$

где r — расстояние от эффективного центра выбросов примеси до точки $(x, y) \notin S$.

Используя соотношение (2), оценку неизвестного параметра θ можно получить по данным измерений в определенных точках плотности аэрозольных выпадений примеси за пределами города. На основе регрессионного соотношения (2) проведена количественная интерпретация данных измерений суммы ПАУ и фторидов на маршруте II, а также урана на маршруте III. Результаты численного моделирования представлены на рис. 2, из которого следует вполне удовлетворительное соответствие расчета наблюдениям в большинстве контрольных точек измерений.

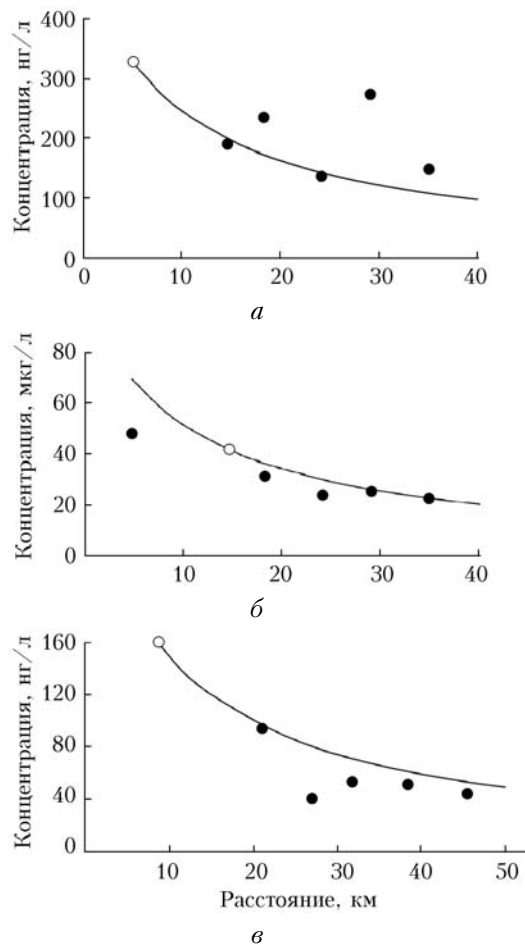


Рис. 2. Измеренные и численно реконструированные концентрации в снеге суммы ПАУ (а) и фторидов (б) на маршруте II, урана (в) на маршруте III; \circ — опорные, \bullet — контрольные точки наблюдения

Полученное согласие дополнительно подтверждает доминирующее влияние выбросов от г. Томска на формирование уровней концентраций ПАУ и фторидов в выбранных точках наблюдений на маршруте II, а также урана на маршруте III.

Ряд контрольных точек на рис. 2 значительно отклоняется от расчетных значений (сплошные кривые) и выходит за пределы указанных аналитических погрешностей измерений. На рис. 2, а превышения измеренных в точках 6, 7, 9 концентраций ПАУ над расчетными могут быть в основном

обусловлены дополнительным вкладом локальных источников (автотрассы, близко расположенных населенных пунктов). На рис. 2, в расхождение измеренной и вычисленной концентрации урана в точке 15, на наш взгляд, связано с погрешностями пробоотбора и неоднородностью залегания снегового покрова.

Заключение

Проведены экспедиционные и химико-аналитические исследования, а также численный анализ данных наблюдений состояния регионального загрязнения снегового покрова гг. Томска и Северска в зимнем сезоне 2008/09 г. В окрестностях этих городов установлены качественные и количественные закономерности формирования полей загрязнения радиоактивными элементами, ПАУ, ионным составом.

На маршрутах I, II в пробах снега наблюдается повышенное относительно фона содержание урана, фторидов, характер зависимости которых с увеличением расстояния является слабо убывающим. За вычетом восстановленных их выпадений от города Томска в этих направлениях остаточное содержание в снеге может быть интерпретировано как поступления от г. Северска. На маршруте III поступление от г. Томска урана, фторидов и ПАУ является доминирующим. Численно восстановленные поля плотности выпадений загрязняющих примесей на снеговой покров являются интегральной характеристикой длительного воздействия площадного источника на окружающую среду. Полученные закономерности указывают на возможность создания экономической системы мониторинга и получения на ее основе оценки состояния атмосферы городов и определения эмиссии характерных примесей с их территорий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 4.4, интеграционного проекта СО РАН № 84.

1. Алоян А.Е. Моделирование динамики и кинетики газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. М.: Наука, 2008. 416 с.
2. Рапута В.Ф., Олькин С.Е., Резникова И.К. Методы численного анализа данных наблюдений регионально-го загрязнения территорий площадным источником // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21, № 6. С. 558–562.
3. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 182 с.
4. Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В., Глухов Г.Г., Медведев М.А., Писарева Л.Ф., Резников В.И., Шелудько С.И. Аэрозоли в природных ландшафтах Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.
5. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Томск: Том. политехн. ун-т, 2006. 423 с.
6. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Томск, 2001. 24 с.
7. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л.П. Рихванов, Е.Г. Язиков, Ю.И. Сухих, Н.В. Барановская, В.Т. Волков, Н.Н. Волкова, В.В. Архангельский, Т.А. Архангельская, О.А. Денисова, А.Ю. Шатилов, Е.П. Янкович. Томск: ООО «Издательство “Курсив”», 2006. 216 с.
8. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиэкологии. Томск: Изд-во ТПУ, 1997. 384 с.
9. Таловская А.В., Язиков Е.Г., Панченко М.В., Козлов В.С. Мониторинг потоков аэрозольных выпадений в фоновых районах Томской области в зимний период 2006 и 2007 гг. // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21, № 6. С. 498–503.
10. Климат Томска. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 176 с.
11. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982. 112 с.
12. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932–83. М.: Госкомгидромет, 1991. 693 с.
13. Сониясси Р., Сандра П., Шлет К. Анализ воды: органические микропримеси. СПб.: Теза, 1995. С. 93–114.

V.F. Raputa, A.V. Talovskaya, V.V. Kokovkin, E.G. Yazikov. Analysis of observations of the snow cover pollution by aerosol particles at the territory of Tomsk-city and Seversk-city environments.

Results of the field, chemical analytical and numerical results, obtained, when investigating regional pollution of snow cover by atmospheric aerosols emissions from territory Tomsk-city and Seversk-city. Chromatography-mass spectrometry was used to determine 19 polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in the snow samples. Instrumental neutron activation analysis was used, when studying U and Th concentrations in snow solid residue. Numerical analysis has shown some quantitative trends of atmospheric aerosol emissions on the territory of Tomsk-city and Seversk-city environments.