

# ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА ПЕТРОЗАВОДСКА

Я. О. Чекова\*, С. В. Шевель\*, И. Ю. Потапова\*\*

\* Лицей № 40

\*\* Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН

## ВВЕДЕНИЕ

На территории г. Петрозаводска проводилось изучение химического состава атмосферных осадков для оценки аэротехногенного влияния промышленного центра на загрязнение снежного покрова.

Сравнительный анализ загрязнения атмосферного воздуха в г. Петрозаводске за период с 1995 по 2007 г. показал, что наблюдается снижение выбросов загрязняющих веществ, в то же время отмечается незначительный рост выбросов оксидов азота (Государственный доклад..., 1996–2008 гг.) (рис.). Вклад автотранспорта в суммарные выбросы в г. Петрозаводске в 2007 г. составил 88%, в том числе оксида углерода – 95%, оксидов азота – 87%, летучих органических соединений – 93% (Государственный доклад..., 2008).

Пробы снега отбирались в следующих районах города: Древянка (Лососинское шоссе), Ключевая (поликлиника № 4), Сулажгора (стадион «Динамо», ТЭЦ), Кукковка (телекомпания «Ника»), Перевалка (автовокзал), Октябрьский проспект, ул. К. Маркса, Соломенное (у лесозавода). Всего было отобрано 9 проб.

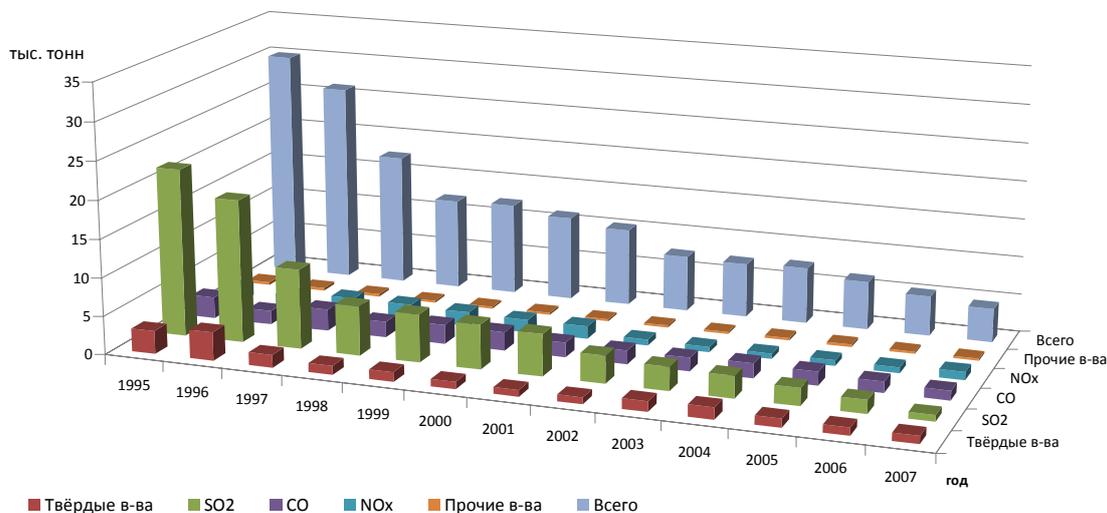
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы снега отбирались на удалении от дорог. Отбор осуществлялся пластмассовой ло-

паткой на всю глубину снежного покрова. После доставки в лабораторию снег растапливался при комнатной температуре. В талых снеговых водах были определены следующие показатели: pH, щелочность (Alk),  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , ПО, биогенные элементы ( $P_{мин}$ ,  $P_{общ}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N_{орг}$ ,  $N_{общ}$ ), литофильные элементы ( $Fe_{общ}$ , Al, Si), тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb, Cd). Аналитическая работа проводилась в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН. Химический анализ проб талой воды проводился по аналогичным методикам, что и для поверхностных вод (табл. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты химических анализов, величина pH талой снеговой воды на территории г. Петрозаводска изменялась в пределах от 5,95 (Кукковка, т/к «Ника») до 6,96 (ТЭЦ) (табл. 2) и в среднем составила 6,31. Это значение выше равновесного значения pH для атмосферных осадков (5,6) (Израэль и др., 1989) и выше среднего значения (4,85), полученного ранее для этого района (Лозовик, Потапова, 2006). Следует отметить, что по pH и другим показателям были использованы в качестве средних величин медианные значения.



Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу за 1995–2007 гг., тыс. т

Таблица 1. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

Параметр	Аналитический метод
pH	Потенциометрическое определение стеклянным электродом
Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ.</sub> , Mn	Пламенное атомно-абсорбционное спектрометрическое определение
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Пламенно-фотометрическое определение
Щелочность	Потенциометрическое определение (pH 4,5–4,2)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Фотометрическое определение с Ba <sup>2+</sup> и сульфазо III, λ = 640 нм
Cl <sup>-</sup>	Фотометрическое определение с роданидом ртути и нитратом железа (III), λ = 460 нм
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Фотометрическое определение с гипохлоритом и фенолом, λ = 630 нм
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Фотометрическое определение с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилен-диамином
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Восстановление до NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> на Cd-Cu редуторе и определение NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
N <sub>общ.</sub>	Окисление K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> в щелочной среде под давлением и определение NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
P <sub>мин.</sub>	Фотометрическое определение с молибдатом аммония, λ = 882 нм
P <sub>общ.</sub>	Окисление K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> в кислой среде и определение PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Перманганатная окисляемость (ПО)	Титриметрическое определение в кислой среде по Кубелю
Al	Фотометрическое определение с эриохромцианином, λ = 540 нм
Si	Фотометрическое определение с молибдатом аммония, λ = 410 нм
Тяжелые металлы (Pb, Cu, Zn, Cd)	Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

Содержание калия в пробах атмосферных осадков изменялось в пределах от 0,15 до 0,92 мг/л (табл. 2). Средняя концентрация этого элемента составила 0,19 мг/л, что в три раза выше фонового значения (0,06 мг/л) (Состояние..., 2007). Максимальная концентрация (0,92 мг/л) калия обнаружена в пробе, отобранной у Соломенского лесозавода.

Содержание Mg<sup>2+</sup> в пробах осадков было достаточно низкое и варьировало в пределах от 0,01 до 0,64 мг/л (табл. 2).

Диапазон содержания натрия находился в пределах 0,25–1,71 мг/л (табл. 2). Медианные значения концентрации натрия (0,87 мг/л) в пробах снега г. Петрозаводска выше средних значений для промышленных районов Карелии (0,65 мг/л) (Состояние..., 2007). Содержание хлоридов изменялось от 0,69 до 2,64 мг/л и в среднем составило 1,60 мг/л (табл. 2). Хлориды в осадках чаще всего морского происхождения. Среднее значение концентрации хлоридов в пробах снега незагрязненных районов колеблется в пределах 0,4–0,7 мг/л, промышленных – 0,6–0,93 мг/л (Состояние..., 2007). Повышенное содержание натрия и хлоридов в осадках г. Петрозаводска, скорее всего, связано с использованием песчано-солевой смеси для посыпки дорог.

Концентрация кальция в пробах талой снеговой воды изменялась в пределах 0,62–3,45 мг/л и составила в среднем 0,91 мг/л (табл. 2), что выше не только фоновых значений (0,25 мг/л) по Карелии, но и средних значений для промышленных районов (0,30 мг/л) (Состояние..., 2007). Повышенное содержание кальция отмечено в пробах, отобранных в районе Древянки (1,52 мг/л), Октябрьского проспекта (1,34 мг/л) и Соломенного (3,45 мг/л). Существенными источниками поступления кальция в атмосферу городской зоны являются пылевидные частицы цемента и известняка.

Во всех пробах снега присутствуют гидрокарбонаты. Щелочность талой снеговой воды изменялась в пределах от 0,49 до 2,07 мг HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/л (табл. 2). Максимальная концентрация отмечена в пробе, отобранной на Октябрьском проспекте. В этой же пробе наблюдалось повышенное содержание кальция (1,34 мг/л) и высокое значение pH (6,50).

Содержание сульфатов находилось в пределах от 1,38 до 6,77 мг/л (табл. 2). Повышенные концентрации зафиксированы у автовокзала (2,14 мг/л) и на Октябрьском проспекте

Таблица 2. ИОННЫЙ СОСТАВ (мг/л), pH И ЩЕЛОЧНОСТЬ ТАЛЫХ СНЕГОВЫХ ВОД

Место отбора	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	pH	Alk, мгHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /л
Древянка, Лососинское шоссе	0,25	0,95	1,52	0,52	1,38	1,92	6,35	1,10
Ключевая, пол-ка № 4	0,15	1,71	0,87	0,04	1,86	2,64	6,31	1,22
Сулажгора, ст. «Динамо»	0,15	0,44	0,62	0,01	1,53	1,13	5,98	0,49
Кукковка, т/к «Ника»	0,50	0,44	0,72	0,01	1,66	1,07	5,95	0,73
Перевалка, автовокзал	0,15	0,25	0,74	0,05	2,14	0,69	5,98	0,49
ТЭЦ	0,15	0,79	0,94	0,22	1,75	1,31	6,96	1,71
Октябрьский пр-т	0,19	0,87	1,34	0,11	2,27	1,60	6,50	2,07
ул. К. Маркса	0,27	1,10	0,78	0,06	1,62	1,71	6,41	1,59
Соломенное	0,92	1,24	3,45	0,64	6,77	2,07	6,18	0,98
Статистические показатели								
Min	0,15	0,25	0,62	0,01	1,38	0,69	5,95	0,49
Max	0,92	1,71	3,45	0,64	6,77	2,64	6,96	2,07
Медиана	0,19	0,87	0,87	0,06	1,75	1,60	6,31	1,10

(2,27 мг/л). Максимальное содержание (6,77 мг/л) было обнаружено в пробе, отобранной у Соломенского лесозавода. Следует отметить, во всех пробах талой снеговой воды сульфаты представлены в виде солей.

В исследованных пробах концентрации фосфора минерального и фосфора общего колебались в пределах 1–43 мкг/л и 1,2–68 мкг/л, соответственно (табл. 3). Максимальные их концентрации обнаружены в пробах, отобранных на Кукковке ( $P_{\text{мин}} = 22$  мкг/л,  $P_{\text{общ}} = 50$  мкг/л) и в Соломенном ( $P_{\text{мин}} = 43$  мкг/л,  $P_{\text{общ}} = 68$  мкг/л).

Распределение азотистых соединений в пробах атмосферных осадков выглядело следующим образом: содержание нитратного азота находилось в пределах 0,21–1,38 мг N/л, составляя в среднем 0,24 мг N/л, что чуть выше фонового значения (0,20 мг N/л) (Состояние..., 2007). Средняя концентрация органического азота и нитритов составила 0,03 мг N/л и 4 мкг N/л, соответственно (табл. 3). Концентрация ионов аммония изменялась от 0,33 до 0,96 мг N/л и в среднем составила 0,45 мг/л. Наибольшие концентрации нитратов (1,38 мг N/л), ионов аммония (0,96 мг N/л), органического азота (0,29 мг N/л) и нитритов (0,016 мг N/л) обнаружены в пробе снега, отобранной у Соломенского лесозавода.

Содержание органического вещества (по перманганатной окисляемости) в пробах снега находилось в пределах 0,64–5,82 мг O/л (табл. 3). Повышенная концентрация отмечена в пробе, отобранной в Соломенном (до 5,82 мг O/л), но среднее значение (1,10 мг O/л) не превышало полученного ранее – 2 мг O/л (Состояние..., 2007).

Практически все пробы снега загрязнены нефтепродуктами. Содержание нефтяных углеводородов изменялось в пределах 0,01–0,28 мг/л (табл. 3). Наиболее высокие концентрации зафиксированы в районе Древлянки (0,11 мг/л), Перевалки – у автовокзала (0,15 мг/л)

и на ул. К. Маркса (0,28 мг/л). И только в двух пробах в районе Сулажгоры содержание нефтепродуктов (0,01 мг/л) находилось ниже уровня предела обнаружения (0,02 мг/л). В целом загрязнение снежного покрова нефтепродуктами согласуется с транспортной нагрузкой в этих районах.

Что касается содержания литофильных элементов в атмосферных осадках г.Петрозаводска, то можно отметить, что повышенные концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  наблюдались в пробах, отобранных на Октябрьском проспекте, ул. К. Маркса и в Соломенном (0,105, 0,137 и 0,398 мг/л, соответственно), для остальных проб пределы колебаний были ниже: 0,010–0,067 мг/л (табл. 4). Средняя концентрация (0,054 мг/л) этого элемента чуть выше фонового (0,040 мг/л) (Состояние..., 2007). Содержание алюминия в пробах снега находилось в пределах от 0,01 до 0,05 мг/л (табл. 4), составляя в среднем 0,02 мг/л, и оно не превышало среднего значения (0,03 мг/л) для чистых районов Карелии (Состояние..., 2007). Наличие кремния в атмосферных осадках говорит о «загрязнении» их терригенными частицами. В исследованных снеговых пробах он находился в пределах 0,04–0,14 мг/л (табл.4). Наибольшие его концентрации были отмечены на Ключевой (0,14 мг/л), Октябрьском проспекте (0,12 мг/л) и в Соломенном (0,14 мг/л). С учетом содержания  $Fe_{\text{общ}}$  в этих пробах следует, что в них, по-видимому, попали частички почвы.

В распределении тяжелых металлов в пробах снега наблюдалась следующая картина: максимальное содержание кадмия и свинца обнаружено в пробе у Соломенского лесозавода (0,17 и 1,56 мкг/л, соответственно) (табл. 5). В остальных пробах концентрации этих элементов были значительно ниже (до 0,09 и 0,2 мкг/л для Cd и Pb, соответственно). Повышенное содержание меди (10 мкг/л) наблюдалось в районе Сулажгоры (ТЭЦ). Пределы колебания

Таблица 3. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ТАЛЫХ СНЕГОВЫХ ВОДАХ, мг/л

Место отбора	ПО, мг O/л	P <sub>мин</sub>	P <sub>общ</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>орг</sub>	N <sub>общ</sub>	н/пр, мг/л
Древлянка, Лососинское шоссе	0,64	2,6	11,8	0,53	0,004	0,23	0,01	0,73	0,11
Ключевая, пол-ка № 4	1,29	0,2	11,9	0,52	0,002	0,30	0,11	0,93	0,05
Сулажгора, ст. «Динамо»	0,73	6,9	25,8	0,45	0,003	0,28	0,12	0,85	0,01
Кукковка, т/к «Ника»	1,10	22,2	50,4	0,33	0,002	0,24	0,16	0,73	0,02
Перевалка, автовокзал	0,64	3,0	12,8	0,44	0,003	0,21	0,03	0,68	0,15
ТЭЦ	2,20	11,8	32,6	0,33	0,005	0,22	0,03	0,59	0,01
Октябрьский пр-т	1,10	8,8	30,0	0,49	0,005	0,35	0,03	0,88	0,02
ул. К. Маркса	0,77	9,8	22,8	0,44	0,005	0,22	0,01	0,57	0,28
Соломенное	5,82	43,2	68,0	0,96	0,016	1,38	0,29	2,65	0,03
Статистические показатели									
Min	0,64	0,2	12,0	0,33	0,002	0,21	0,01	0,57	0,01
Max	5,82	43,2	68,0	0,96	0,016	1,38	0,29	2,65	0,28
Медиана	1,10	9,0	26,0	0,45	0,004	0,24	0,03	0,73	0,03

Таблица 4. ЛИТОФИЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ, мг/л

Место отбора	Fe <sub>общ</sub>	Al	Si
Древлянка, Лососинское шоссе	0,054	0,01	0,055
Ключевая, пол-ка № 4	0,031	0,02	0,137
Сулажгора, ст. «Динамо»	0,019	0,01	0,055
Кукковка, т/к «Ника»	0,010	0,01	0,041
Перевалка, автовокзал	0,067	0,02	0,055
ТЭЦ	0,044	0,02	0,062
Октябрьский пр-т	0,105	0,04	0,123
ул. К. Маркса	0,137	0,05	0,069
Соломенное	0,398	0,05	0,144
Статистические показатели			
Min	0,010	0,007	0,04
Max	0,398	0,051	0,14
Медиана	0,054	0,022	0,06

Таблица 5. СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ТАЛОЙ СНЕГОВОЙ ВОДЕ, мкг/л

Место отбора	Zn	Cu	Pb	Cd
Древлянка, Лососинское шоссе	6	3,1	0,03	0,02
Ключевая, пол-ка № 4	8	2,1	0,01	0,06
Сулажгора, ст. «Динамо»	9	2,7	0,07	0,04
Кукковка, т/к «Ника»	10	3,7	0,07	0,04
Перевалка, автовокзал	21	1,9	0,20	0,05
ТЭЦ	7	10,0	0,16	0,09
Октябрьский пр-т	11	3,4	0,16	0,03
ул. К. Маркса	4	2,0	0,07	0,03
Соломенное	23	3,7	1,56	0,17
ПДК	10	1	5	5

меди в других пробах составили 1,9–3,7 мкг/л, что выше ПДК для рыбохозяйственных водоемов (табл. 5). Максимальные концентрации цинка отмечены в пробах снега, отобранных у автовокзала (21 мкг/л) и в Соломенном (23 мкг/л) (табл. 5).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Государственный доклад** о состоянии окружающей природной среды Республики Карелия в 1995–2007 гг. Петрозаводск, 1996–2008.

**Государственный доклад** о состоянии окружающей природной среды Республики Карелия в 2007 году. Петрозаводск, 2008. С. 10–16.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования атмосферных осадков на территории г. Петрозаводска показали, что в пробах снега наблюдалось повышенное содержание калия, кальция, хлорида натрия, сульфатов, общего железа. Во всех пробах обнаружены гидрокарбонаты, а сульфаты представлены в виде солей. Величина pH исследованных проб снега была выше равновесного значения для атмосферных осадков и изменялась в пределах от 5,95 до 6,96.

Атмосферные осадки отличаются повышенным содержанием биогенных элементов и незначительным количеством органического вещества. Почти все пробы снега загрязнены нефтепродуктами, что в целом согласуется с транспортной нагрузкой.

Среди тяжелых металлов во всех пробах снега было отмечено повышенное содержание меди и в некоторых пробах – цинка. Наибольшее загрязнение тяжелыми металлами характерно для проб, отобранных в районе автовокзала и ТЭЦ.

Из всех исследованных проб снега наиболее загрязненной оказалась проба, отобранная у Соломенского лесозавода, что связано, возможно, с локальным загрязнением от лесозавода и котельной, а возможно, и с попаданием частиц почвы, о чем свидетельствуют высокие значения содержания Si и Fe.

В целом полученная картина загрязненности снежного покрова является типичной для городских территорий.

**Израэль Ю. А., Назаров И. М., Филиппова Л. М. и др.** Кислотные дожди. Л., 1989. 206 с.

**Лозовик П. А., Потапова И. Ю.** Поступление химических веществ с атмосферными осадками на территории Карелии // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 1. С. 111–118.

**Состояние** водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. 200 с.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

Н. Е. Кулакова\*, А. В. Лебедева\*\*, П. А. Лозовик\*

\* Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН

\*\* Лицей № 40

Содержание сульфатов в природных водах Карелии, в том числе и в атмосферных осадках, достаточно низкое, и существует проблема их определения различными методами. Для повышения качества выполнения анализа и получения воспроизводимых результатов была моди-

фицирована методика фотометрического определения сульфатов и применена для анализа атмосферных осадков.

Основным антропогенным источником серы, поступающей в атмосферу, является ископаемое топливо. Соединения серы (сульфиды,