

К.С. Голохваст ^{1, 2}, Т.Ю. Романова ³, А.А. Карабцов ³, Е.Г. Автомонов ¹, В.В. Чернышев ¹,
В.В. Чайка ¹, П.Ф. Кики ^{1, 2}, С.А. Разгонова ¹, А.И. Луценко ¹

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СНЕЖНОГО ПОКРОВА г. ВЛАДИВОСТОК И ОСТРОВА РУССКИЙ

¹ ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет» (Владивосток)

² ВФДНЦ ФПД СО РАМН – НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения (Владивосток)

³ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (Владивосток)

В работе приведены первые результаты масс-спектрометрического исследования снежного покрова самого крупного города на Дальнем Востоке – г. Владивостока (материковой части и острова Русский), выпавшего 19.11.2012 г. Чтобы исключить вторичное загрязнение антропогенными аэрозолями, был собран верхний слой (5–10 см) только что выпавшего снега, который помещали в стерильные контейнеры объемом 3 л. Через пару часов, когда снег в контейнерах растаял, из каждого образца набирали 10 мл жидкости и анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element XR (Thermo Scientific). Измерения проводились с использованием методики ЦВ 3.18.05-2005 ФР 1.31.2005.01714. Пробы были отобраны в 20 точках: 16 точек – г. Владивосток, 3 точки – остров Русский (кампус ДВФУ, мост, поселок) и точка сравнения – бухта Витязь, находящаяся на юго-западе залива Петра Великого. Впервые показано применение наиболее высокочувствительного химического метода на сегодняшний день для прикладной экологической задачи. Выявлено распределение Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn в различающихся антропогенной нагрузкой районах г. Владивосток и острова Русский. В районах г. Владивостока с высокой транспортной нагрузкой фиксируются и высокие содержания металлов (Mn, Cu, Zn), источником которых является автотранспорт (выхлопные газы, автокраска, катализаторы).

Пробы из районов Академгородка несут в себе следы влияния морского побережья (галит и калий-содержащие минералы) и железнодорожного полотна (микрочастицы железа и его оксидов), которое из-за постоянного движения поездов сильно загрязняет окружающую среду железом. В пробах, взятых на Орлиной сопке, самой высокой точке Владивостока, зафиксированы высокие концентрации Mn (наивысшая концентрация из всех проб) и Cu (третья концентрация из всех проб). Эта точка отбора находится в центре города и, как видно, не является экологически «чистой». Приходится констатировать, что высота над уровнем моря в городской среде не является достаточным условием для экологической безопасности. Остров Русский является чистой зоной с низкими фоновыми содержаниями тяжелых металлов. Показано повышенное содержание Cu, Ni и Zn в снежном покрове бухты Витязь.

Ключевые слова: снежный покров, тяжелые металлы, токсичность, масс-спектрометрия, антропогенная нагрузка

CHEMICAL STUDY OF SNOW OF VLADIVOSTOK CITY AND RUSSKY ISLAND

K.S. Golokhvast ^{1, 2}, T.Yu. Romanova ³, A.A. Karabtsov ³, E.G. Avtomonov ¹,
V.V. Chernyshev ¹, V.V. Chayka ¹, P.F. Kiku ^{1, 2}, S.A. Razgonova ¹, A.I. Lutsenko ¹

¹ Far East Federal University, Vladivostok

² Scientific Research Institute of Medical Climatology and Rehabilitation SB RAMS, Vladivostok

³ Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok

In the paper the first results of mass and spectrometer research of snow cover of the largest city in the Far East – Vladivostok (mainland and Island Russky), dropped-out on the November 19 2012, are presented. To exclude secondary pollution by anthropogenous aerosols we used the top layer (5–10 cm) of just dropped-out snow placed in the 3-liter sterile containers. In a couple of hours, when snow in containers thawed, 10 ml of liquid were gained from each sample and were analyzed on a mass spectrometer of high resolution with inductive-connected plasma (MS-ICP) Element XR (Thermo Scientific). Measurements were carried out with use of a technique of TsV 3.18.05-2005 FR.1.31.2005.01714. Tests were selected in 20 points: 16 points – Vladivostok, 3 points – Island Russky (DVFU campus, the bridge, the settlement) and a comparison point – the bay Hero in the southwest of Peter the Great Bay. For the first time application of the most highly sensitive chemical method for an applied ecological task is shown today. Distribution of Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in areas of Vladivostok different by anthropogenous loading and on Russian Island is revealed. In districts of Vladivostok with high transport loading high contents of metals (Mn, Cu, Zn) which source is motor transport (exhaust gases, autopaint, catalysts) are fixed also. Tests from districts of the Academic Town have traces of influence of the sea coast (halite and potassium-containing minerals) and railroad tracks (a microparticle of iron and its oxides) that strongly pollutes environment iron because of continuous movement of trains. In the tests taken on the Eagle hill, the highest point of Vladivostok, high concentrations of Mn (the highest concentration from all tests) and Cu (the third concentration from all tests) are recorded. This point of selection is in the downtown and, apparently, isn't ecologically clear. It should be noted that height above sea level in an urban environment isn't in sufficient condition for ecological safety. Russian Island is a pure zone with low background contents of heavy metals. The raised maintenance of Cu, Ni and Zn in snow cover of the bay Hero is shown.

Key words: snow, heavy metals, toxicity, mass-spectrometry, ecological factor

ВВЕДЕНИЕ

Снежный покров давно используется как критерий загрязнения атмосферного воздуха, который является одним из ведущих факторов риска для здоровья населения [1, 2, 3, 5–14].

Владивосток выбран в связи с особым расположением города на полуострове, далеко выступающем в море, величиной (самый крупный в ДВФО) и небольшим прессом предприятий.

Остров Русский, являвшийся ранее полузакрытой военной зоной, сейчас активно обживается, в част-

ности, на нем построен кампус Дальневосточного федерального университета. В целом является чистой пригородной зоной – на острове одна кольцевая дорога, менее чем на треть покрытая асфальтом.

Данная работа продолжает нашу серию работ, посвященных сбору данных о количественном и качественном составе атмосферных взвесей г. Владивостока [3, 4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы снега собирались на 20 станциях, различающихся экологическими условиями (рис. 1, табл. 1).

Снеговые пробы отбирали в момент снегопада зимой 19.11.2012 г. Чтобы исключить вторичное загрязнение антропогенными аэрозолями, был собран верхний слой (5–10 см) только что выпавшего снега. Его помещали в стерильные контейнеры объемом 3 л. Через пару часов, когда снег в контейнерах растаял, из каждого образца ($N = 5$) набирали 10 мл жидкости и анализировали на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element XR (Thermo Scientific). Измерения проводились с использованием методики ЦВ 3.18.05-2005 ФР.1.31.2005.01714 (Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализов для удобства восприятия, сведены в таблицу 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые нами был исследован химический состав снежного покрова о. Русский. Важно отметить, что во всех трех районах № 7, 11, 20 (поселок, кампус ДВФУ, мост) обнаружены низкие фоновые содержания токсичных металлов.

Точка сравнения № 19 (бухта Витязь) показала наличие высоких концентраций Ni (наивысшая концентрация из всех проб), Zn (вторая концентрация из всех проб) и Cu (наивысшая концентрация из всех проб). К сожалению, без электронно-микроскопического исследования не представляется возможным определить, в виде каких соединений они содержатся.

В районах г. Владивостока с высокой транспортной нагрузкой № 2 (Рудненский мост), № 9 (проспект Красного Знамени), № 14 (Голубиная падь) фиксируются и высокие содержания металлов (Mn, Cu, Zn), источником которых является автотранспорт (выхлопные газы, автокраска, катализаторы).

Немного неожиданными являются результаты, полученные на самой высокой точке г. Владивосток – Орлиной сопке (№ 4). Здесь зафиксированы высокие концентрации Mn (наивысшая концентрация из всех проб) и Cu (третья концентрация из всех проб). Эта точка отбора находится в центре города и, как видно, не является экологически «чистой». Приходится констатировать, что высота над уровнем моря в городской среде не является достаточным условием для экологической безопасности.

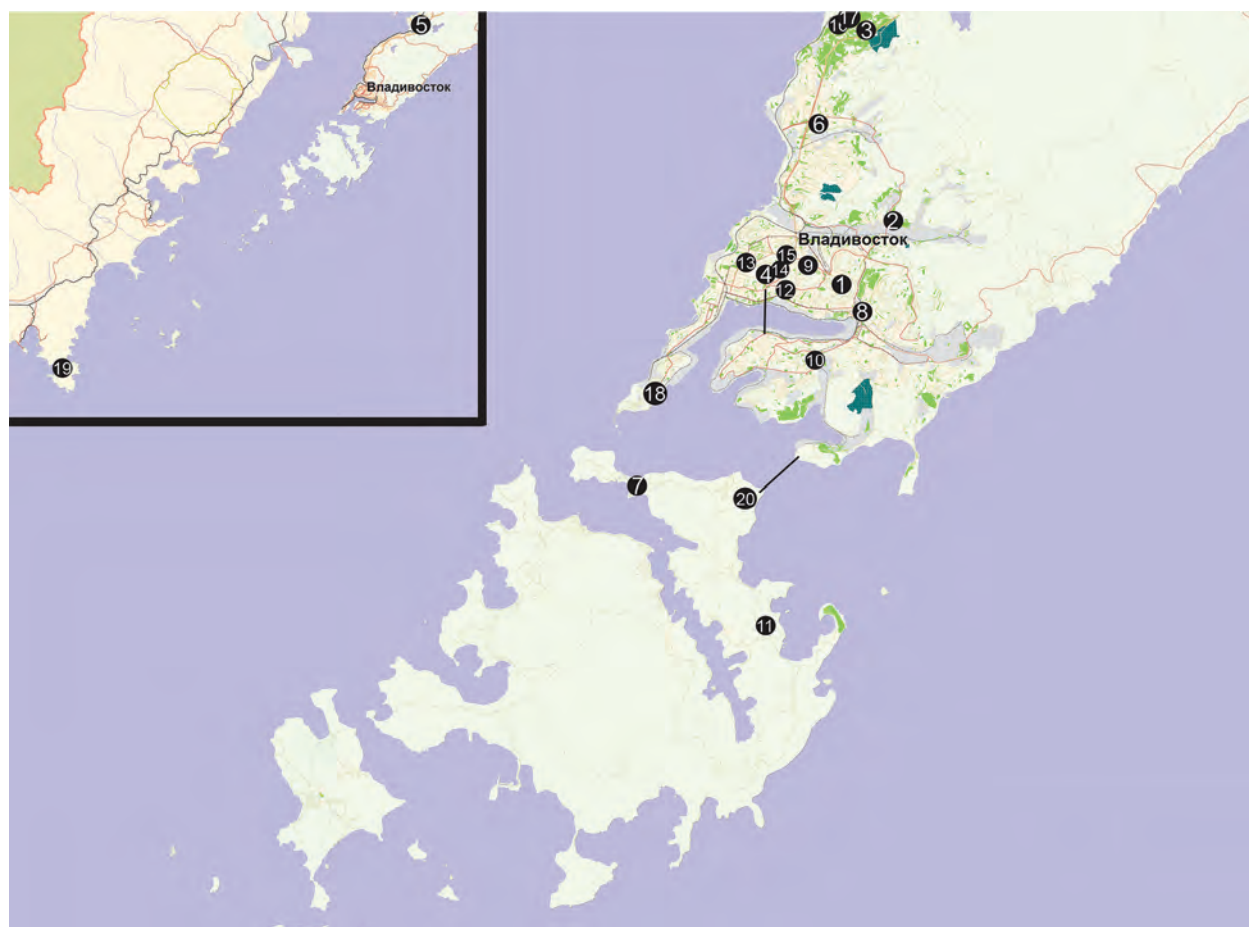


Рис. 1. Места отбора проб (расшифровка станций отбора представлена в таблице 1).

Таблица 1

Станции отбора снеговых проб в г. Владивосток

Станции отбора	Описание станции отбора
1. Третья Рабочая	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока.
2. Рудненский мост	Крупный транспортный узел.
3. 14 км	Чистая пригородная зона. Точка отбора в лесной зоне на расстоянии более 1 км от автотрассы.
4. Орлиная Сопка	Самая высокая точка города.
5. Район Спутник	Чистая пригородная зона.
6. Улица Русская	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока.
7. Остров Русский (поселок)	Чистая пригородная зона.
8. Площадь Луговая	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока.
9. Проспект Красного Знамени	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока.
10. Улица Вилкова	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока.
11. Остров Русский (кампус ДВФУ)	Чистая пригородная зона. Стройка кампуса ДВФУ.
12. Улица Пушкинская	Близость автодороги.
13. Покровский Парк	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока. Рядом располагается крупный парк.
14. Улица Гоголя (Голубиная Падь)	Крупная транспортная развязка.
15. Улица Гоголя (транспортная развязка)	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока.
16. Дальневосточный геологический институт ДВО РАН	Экологически относительно благополучный район. Рядом располагается крупная котельная.
17. Институт биологии моря ДВО РАН	Экологически относительно благополучный район. Близость железной дороги. Побережье моря.
18. П-ов Шкота	Экологически относительно благополучный район. Побережье моря. Точка отбора пробы в районе маяка.
19. Бухта Витязь	Район Дальневосточного биосферного заповедника, находящийся на расстоянии более 230 км от Владивостока на юге Приморского края.
20. Остров Русский (мост)	Чистая пригородная зона. Рядом находится недавно построенный крупный автомобильный мост, связывающий о. Русский и материк.

Таблица 2

Средние концентрации (мкг/л; ppb) токсичных металлов в снеговых пробах на станциях отбора проб г. Владивосток*

Точка отбора	Pb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1	0,59 ± 0,03	0,14 ± 0,01	5,59 ± 0,28	11,99 ± 0,59	0,06 ± 0,003	–	1,89 ± 0,09	1,32 ± 0,07
2	0,02 ± 0,001	0,24 ± 0,01	13,02 ± 0,65	20,15 ± 1,0	0,12 ± 0,01	–	0,68 ± 0,03	16,77 ± 0,83
3	0,80 ± 0,04	0,16 ± 0,01	4,51 ± 0,22	17,51 ± 0,87	0,07 ± 0,003	–	1,66 ± 0,08	10,97 ± 0,54
4	0,29 ± 0,01	1,99 ± 0,1	17,18 ± 0,86	16,97 ± 0,83	0,17 ± 0,01	1,93 ± 0,09	13,50 ± 0,67	81,51 ± 4,07
5	0,83 ± 0,04	0,12 ± 0,01	4,01 ± 0,20	16,05 ± 0,80	0,04 ± 0,002	–	1,10 ± 0,06	8,21 ± 0,4
6	–	1,02 ± 0,05	5,20 ± 0,26	13,45 ± 0,67	0,03 ± 0,001	–	0,58 ± 0,029	2,01 ± 0,1
7	0,74 ± 0,04	0,44 ± 0,02	4,23 ± 0,21	11,75 ± 0,58	0,18 ± 0,01	–	1,76 ± 0,09	79,81 ± 3,99
8	0,65 ± 0,03	0,58 ± 0,03	7,61 ± 0,38	9,96 ± 0,49	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01	3,39 ± 0,17	31,83 ± 1,59
9	2,64 ± 0,13	0,28 ± 0,01	12,81 ± 0,64	22,76 ± 1,14	0,15 ± 0,01	0,67 ± 0,03	3,46 ± 0,17	235,79 ± 11,7
10	2,48 ± 0,12	0,33 ± 0,02	7,92 ± 0,39	30,49 ± 1,52	0,07 ± 0,003	0,32 ± 0,016	8,88 ± 0,44	42,41 ± 2,12
11	0,54 ± 0,03	0,15 ± 0,01	3,45 ± 0,17	8,69 ± 0,43	0,02 ± 0,001	–	1,41 ± 0,07	20,58 ± 1,03
12	0,19 ± 0,01	0,16 ± 0,01	7,83 ± 0,39	9,46 ± 0,47	0,07 ± 0,003	0,29 ± 0,01	3,91 ± 0,19	40,74 ± 2,03
13	1,14 ± 0,06	0,12 ± 0,01	5,54 ± 0,27	17,26 ± 0,04	0,04 ± 0,003	–	2,83 ± 0,14	26,75 ± 1,33
14	0,51 ± 0,03	2,91 ± 0,14	9,68 ± 0,48	14,53 ± 0,72	0,19 ± 0,01	5,38 ± 0,26	21,09 ± 1,05	48,41 ± 2,42
15	0,12 ± 0,01	0,72 ± 0,03	9,68 ± 0,48	11,05 ± 0,55	0,07 ± 0,003	0,65 ± 0,03	3,48 ± 0,17	23,08 ± 1,15
16	1,56 ± 0,08	0,40 ± 0,02	0,01 ± 0,001	88,43 ± 4,4	0,13 ± 0,01	1,12 ± 0,06	6,22 ± 0,33	98,54 ± 4,92
17	8,67 ± 0,43	0,15 ± 0,01	0,01 ± 0,001	290,70 ± 14,5	0,24 ± 0,01	0,76 ± 0,04	6,91 ± 0,34	13,69 ± 0,68
18	1,16 ± 0,05	0,68 ± 0,03	0,01 ± 0,001	16,78 ± 0,83	0,21 ± 0,01	0,11 ± 0,01	1,03 ± 0,05	63,39 ± 3,17
19	7,11 ± 0,35	1,45 ± 0,07	0,01 ± 0,001	49,73 ± 2,48	0,22 ± 0,01	10,69 ± 0,53	85,58 ± 4,27	194,71 ± 9,7
20	0,78 ± 0,04	0,08 ± 0,01	2,65 ± 1,32	16,86 ± 0,84	0,02 ± 0,002	–	0,76 ± 0,04	36,15 ± 1,80

Примечание: * – погрешность выполненных анализов оценена по величине среднеквадратичного отклонения, значение которого при определении приведенных в таблице элементов не превышает 1–5 %.

Пробы, взятые в районе Академгородка № 16 и № 17 (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН и Институт биологии моря ДВО РАН), несут в себе следы влияния морского побережья и железнодорожного полотна, которое из-за постоянного движения поездов сильно загрязняет окружающую среду железом (табл. 2). Эти результаты коррелируют с электронно-микроскопическим исследованием, при котором также было отмечено высокое содержание галита и калий-содержащих минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стоит отметить, что изучение химического состава снеговых проб г. Владивостока с помощью новейшего метода – масс-спектрометрии высокого разрешения – подтверждает ранее полученные данные [3, 4] и позволяет отнести его к городам с невысоким уровнем атмосферного загрязнения.

Остров Русский, как район города Владивостока, является чистой зоной с низкими фоновыми содержаниями тяжелых металлов.

Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд» ДВФУ» (проект №12-04-13002) и Гранта Президента для молодых ученых МК-1547.2013.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бордон С.В. Тяжелые металлы в снежном покрове урбанизированных территорий Беларуси: автореф. ... канд. геол.-мин. наук. – Минск, 1998. – 18 с.
2. Василевич М.И., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Химический состав снежного покрова на территории таежной зоны Республики Коми // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38, № 4. – С. 494–506.
3. Голохваст К.С., Христофорова Н.К., Кику П.Ф., Паничев А.М. и др. Анализ нано- и микрочастиц, содержащихся в снеге г. Владивосток // Вода: химия и экология. – 2011. – № 9. – С. 81–86.
4. Голохваст К.С., Чекрыжов И.Ю., Паничев А.М., Кику П.Ф. и др. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Владивостока // Известия Самарского научного центра РАН. – 2011. – Т. 13, № 1 (8). – С. 1853–1857.

5. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Тяжелые металлы в снежном и ледовом покрове Баренцева моря // Океанология. – 2005. – Т. 45, № 5. – С. 777–784.

6. Еремейшвили А.В., Степанова М.В. Некоторые особенности содержания цинка, свинца, меди и кадмия в снежном покрове г. Углича // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 7. – С. 59–63.

7. Зарина Л.М. Геоэкологические особенности распределения тяжелых металлов в снежном покрове Санкт-Петербургского региона: автореф. ... канд. геогр. наук. – СПб., 2009. – 18 с.

8. Игнатенко О.В., Бородин Е.М., Мещерова Н.А. Распределение загрязняющих веществ в снежном покрове в зоне влияния выбросов ОАО «ЦКК» и ИТЭЦ-6 // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. – 2007. – № 1. – С. 104–109.

9. Кошелев С.Н. Содержание токсикантов в снежном покрове, воде и почве северо-западной территории Курганской области // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2005. – Т. 4, № 8 (1). – С. 31–34.

10. Санина Н.Б., Склярова О.А., Костин С.Б. Геохимические исследования снежного покрова Байкальского биосферного заповедника (в связи с проблемой деградации пихтовых лесов северного склона хр. Хамар-Дабан) // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. – 2003. – № 2. – С. 120–129.

11. 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.

12. Чередниченко В.С., Мадиевков А.С. Сравнительный анализ концентраций загрязняющих веществ в атмосферных осадках и в снежном покрове // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. – 2011. – Т. 11, № 11. – С. 171–174.

13. Шумилова М.А., Садиуллина О.В. Снежный покров как универсальный показатель загрязнения городской среды на примере Ижевска // Вестник Удмуртского университета. – 2011. – Вып. 2. – С. 91–96.

14. Янченко Н.И. Распределение сульфатов в снежном покрове в зоне влияния алюминиевого завода // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 40.

Сведения об авторах

Голохваст Кирилл Сергеевич – кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии Инженерной школы ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет» (690990, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 378; тел.: 8 (423) 222-64-49; e-mail: droopy@mail.ru)

Романова Татьяна Юрьевна – научный сотрудник, лаборатория рентгеновских методов Дальневосточного геологического института ДВО РАН (690022, г. Владивосток, ул. 100-летия Владивостока, 1598; тел.: 8 (423) 231-87-50)

Карабцов Александр Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией рентгеновских методов Дальневосточного геологического института ДВО РАН (690022, г. Владивосток, ул. 100-летия Владивостока, 1598; тел.: 8 (423) 231-87-50)

Автомонов Евгений Геннадьевич – инженер кафедры нефтегазового дела и нефтехимии Инженерной школы ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет» (690990, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 378; тел.: 8 (423) 222-64-49)

Чернышев Валерий Валерьевич – аспирант кафедры нефтегазового дела и нефтехимии Инженерной школы ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет» (690990, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 378; тел.: 8 (423) 222-64-49)

Чайка Владимир Викторович – старший преподаватель кафедры нефтегазового дела и нефтехимии Инженерной школы ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет» (690990, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 378; тел.: 8 (423) 222-64-49)

Кику Павел Федорович – доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой профилактической медицины Школы биомедицины ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», заведующий лабораторией медицинской экологии и рекреационных ресурсов ВФ ДНЦ ФПД СО РАМН – НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения (690990, г. Владивосток, ул. Океанский пр-т, 19; тел.: 8 (423) 222-64-49)