

УДК 551.578.46:504.064 (571.150-25)

ПОСЛОЙНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. БАРНАУЛА И ПОТОКИ ЕЕ ПОСТУПЛЕНИЯ

С.С. Эйрих, А.С. Губкина

Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул,

E-mail: steyrikh@gmail.com, gubkinaalina036@gmail.com

Оценка уровня загрязнения ртутью г. Барнаул в холодный период 2022–2023 гг. выполнена на основе анализа послойных и интегральных проб снежного покрова, отобранных на территории ИВЭП СО РАН. Средневзвешенная концентрация Hg составила 9.8 нг/л, а диапазон ее варьирования в слоях снежного покрова 4.2–30.4 нг/л. Результаты показали, что расчетная средневзвешенная концентрация ртути, учитывающая вклад каждого слоя, практически совпадает с концентрацией ртути в интегральной пробе снега. Общий поток выпадения ртути на изучаемую территорию за зимний период составил 1.15 мкг/м². Различия интегральных концентраций ртути в снежном покрове в течение последних 4 лет не превышали 25%, тогда как годовые потоки ее осаждения отличались в 1.5–2 раза, прежде всего, вследствие существенной разницы в количестве осадков, выпавших за зимний период. Это подтверждает высокий коэффициент корреляции между потоками ртути и соответствующим количеством осадков (0.92).

Ключевые слова: ртуть; снежный покров; интегральная проба; средневзвешенная концентрация; потоки осаждения; городская территория.

DOI: 10.24412/2410-1192-2024-17504

Дата поступления: 17.10.2024. Принята к печати: 7.11.2024

Ртуть – это высокотоксичный металл, который может оказывать серьезное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Опасность ртути обусловлена несколькими факторами, включая ее высокую летучесть, устойчивость во внешней среде, способность к накоплению в биологических системах и дальнейшей биомагнификации по пищевой цепи [UNEP ..., 2013]. В атмосферу ртуть поступает в различных формах, каждая из которых имеет уникальные характеристики, влияющие на её поведение в атмосфере, дальность переноса и возможности осаждения на подстилающую поверхность. Элементарная ртуть (Hg⁰) является наиболее распространенной

(>98%) и стабильной формой ртути в атмосфере, время жизни которой достигает одного года и более [Streets et al., 2017]. Благодаря своей устойчивости, она способна транспортироваться на значительные расстояния, что приводит к глобальному распространению загрязнения ртутью [AMAP/UN Environment, 2019]. Реактивная газообразная форма ртути (RGM) и ртуть, сорбированная на твердых частицах (Hg_p) обычно образуются вблизи источников выбросов, они менее устойчивы в атмосфере (от нескольких часов до нескольких дней) и воздействуют на окружающую среду на региональном и локальном уровнях [Holmes et al., 2010; Driscoll et al., 2013]. Поступле-

ние ртути из атмосферы на подстилающую поверхность происходит вследствие сухого и влажного осаждения. Снег, являясь концентратом загрязняющих веществ, позволяет оценить атмосферное загрязнение в течение зимнего периода – от момента образования устойчивого снежного покрова до начала периода таяния.

Материалы и методы

Город Барнаул, административный центр Алтайского края, расположен на южном берегу р. Обь на Западной Сибирской равнине. Для города характерен умеренно-континентальный климат с морозной, умеренно-суровой среднеснежной зимой и достаточно теплым летом [Харламова, 2013]. Холодный период года имеет значительную продолжительность – около 5 месяцев с ноября по март, в течение которых средняя месячная температура воздуха не превышает 0°C . В изученный период образование устойчивого снежного

покрова отмечалось 16 ноября 2022 г. Максимальный снегозапас установился в конце февраля 2023 г., пробы снежного покрова были отобраны 28 февраля 2023 г. на территории ИВЭП СО РАН (рис. 1).

Эта стационарная мониторинговая точка отбора находится в черте города Барнаула и характеризуется смешанным типом загрязнения – как от транспорта, так и от частного сектора.

Отбор снежного покрова был выполнен сотрудниками ХАЦ ИВЭП СО РАН с использованием модернизированного снегоотборника, изготовленного на основе послыйного снегоотборника с прямоугольным сечением Тентюкова М.П. [Тентюков, 2014] (рис. 2). Параллельно были отобраны интегральная проба на всю глубину снегозалегания и керн снега для послыйного анализа и для оценки изменчивости загрязнения ртутью в течение холодного периода 2022–2023 гг.

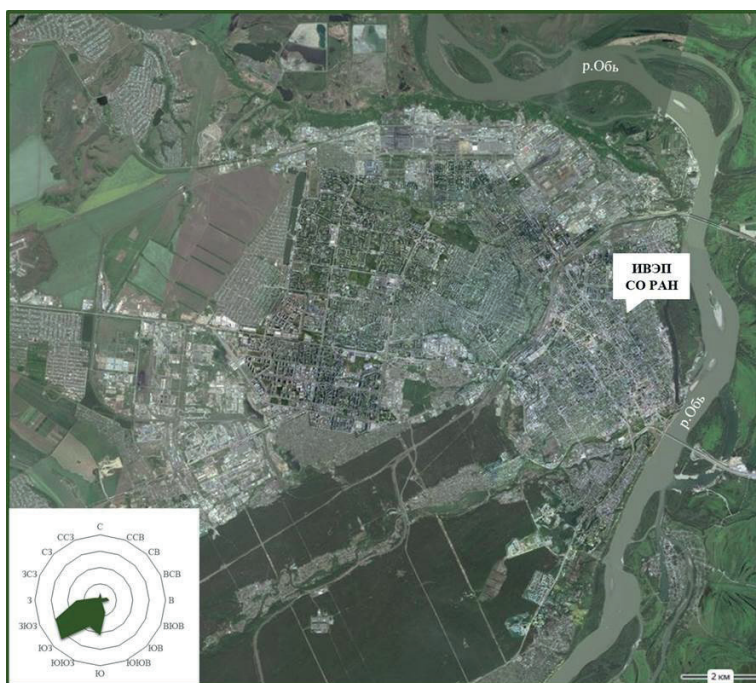


Рис. 1. Местоположение отбора проб
Fig. 1. Location of sampling point



Рис. 2. Отбор проб снежного покрова
Fig. 2. Sampling of snow cover

На месте отбора проб была измерена толщина снежного покрова и определены другие физические параметры.

Пробоподготовка включала в себя таяние снега в пластиковых контейнерах с соблюдением чистых условий и консервацию проб раствором монохлорида брома (BrCl). Определение ртути в пробах снежного покрова проводили в «чистой комнате» с использованием специально очищенных реактивов. Концентрации общей ртути в нефилтрованных пробах талой воды определяли методом атомной флуоресценции с использованием анализатора «Mercur DUO Plus» (Analytik Jena, Германия). Определение ртути и контроль качества осуществляли в соответствии с методом US EPA 1631e [US EPA Method., 2002]. Для градуировки использовали Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов ртути (II). Лабораторный предел обнаружения составлял 1 нг/л.

Результаты и обсуждение

На основе визуального изучения снега, было выделено пять слоев, физические характеристики которых приведены в таблице.

Концентрации ртути были определены как в интегральной пробе, так и в каждом визуально выделенном слое снега. Диапазон варьирования концентраций ртути в слоях снега – от 4.2 до 30.4 нг/л. Вертикальное распределение концентраций ртути в толще снежного покрова представлено на рисунке 3а. Анализ вертикального градиента содержания ртути в снежном покрове показал, что наиболее высокие концентрации обнаружены в верхних слоях. Первый сверху слой снежного покрова отличался максимальными концентрациями ртути (30.4 нг/л), что объясняется ее высоким содержанием в атмосферных осадках, выпавших с 23 по 27 февраля 2023 г. (37.6 нг/л).

Таблица

Физические характеристики снежного покрова

Table

Physical characteristics of snow cover

Характеристики № слоя	Высота, см	Масса, г	Объем, мл	Плотность, г/см ³	Количество осадков, мм в.э.	Структура снега
1	1	525	510	0.44	4	ледяная корка, сверху свежавывавший снег
2	6	575	560	0.24	14	рыхлый, мелко-кристаллический с ледяными вкраплениями
3	10	1165	1130	0.29	29	крупнокристаллический, с ледяной коркой
4	15	1550	1530	0.26	39	рыхлый, средне-кристаллический
5	13	930	910	0.18	23	рассыпчатый, крупно-кристаллический
интегральная проба	48	4540	3110	0.24	113.5	рыхлый, с крупными ледяными корками

В период выпадения смешанных осадков наблюдались положительные температуры, которые сменились отрицательными, за счет чего образовалась ледяная корка, законсервировавшая ртуть, выше которой выпал метелевый слой. Отбор снежного покрова проводился 28.02.23 при отрицательной температуре и низком УФ-индексе, следовательно, реэмиссия ртути в атмосферу либо ее перераспределение между слоями были минимальными. Второй сверху слой снежного покрова с концентрацией ртути 14.3 нг/л находился между двумя ледяными корками, блокировавшими реэмиссию ртути в атмосферу. Наличие ледяной корки и слоев льда является диффузионным барьером и может препятствовать ее дальнейшему перераспределению.

В нижележащих слоях снежного покрова концентрации ртути меньше, поскольку они образованы большим количеством выпавших осадков. При долго идущих снегопадах содержание Hg в атмосфере умень-

шается, благодаря ее активной сорбции на снежинках. Наименьшая концентрация ртути (4.2 нг/л) выявлена в четвертом слое, содержащем треть от общего количества осадков, выпавших в течение зимнего периода. Ледяных корок между слоями не наблюдалось, т.е. не было препятствий для реэмиссии ртути из снега в атмосферу, что также способствовало снижению концентраций в нижележащих слоях. На рис 3а также приведены концентрация ртути в интегральной пробе снежного покрова и расчетная средневзвешенная концентрация, учитывающая вклад каждого слоя в общее содержание ртути в снежном покрове в зависимости от количества выпавших осадков.

Средневзвешенную концентрацию ртути (VWC) рассчитывали по формуле (1):

$$C_{VWC} = \frac{\sum_{(i=1)}^n (C_i \times q_{(i)})}{\sum_{(i=1)}^n q_i}, \quad (1)$$

где C_{VWC} – средневзвешенная концентрация ртути в снежном покрове,

нг/л; C_i – концентрация ртути в i -й пробе (нг/л); q_i – количество осадков в i -й пробе снежного покрова (мм в. э.); n – количество i -тых проб снежного покрова.

Концентрация ртути в интегральной пробе снега составила 10.1 ± 1.2 нг/л, а рассчитанная средневзвешенная концентрация ртути – 9.8 нг/л, что показало хорошую сопоставимость результатов даже с учетом некоторой неравномерности распределения снежного покрова. Таким образом, результаты показали, что в случае низких концентраций и незначительного их варьирования в течение зимнего периода расчетная средневзвешенная величина практически совпадает с интегральной концентрацией (рис. 3а).

Для оценки поступления загрязняющих веществ на подстилающую поверхность рассчитывают их потоки осаждения. Потоки осаждения ртути были рассчитаны по формуле (2) для каждого слоя:

$$F_i = C_i \times q_i, \quad (2)$$

где F_i – поток осаждения для i -го слоя (мкг/м²); C_i – концентрация ртути в i -й пробе (мкг/л); q_i – количество осадков в i -м слое снежного покрова (мм в. э.)

Анализ вертикального распределения потоков ртути в слоях снега (рис. 3б) показал, что поток ртути, выпавший с первым слоем, несмотря на высокие концентрации ртути в нем, минимален, так как вклад данного слоя в общее выпадение по количеству осадков составлял всего 3.5%.

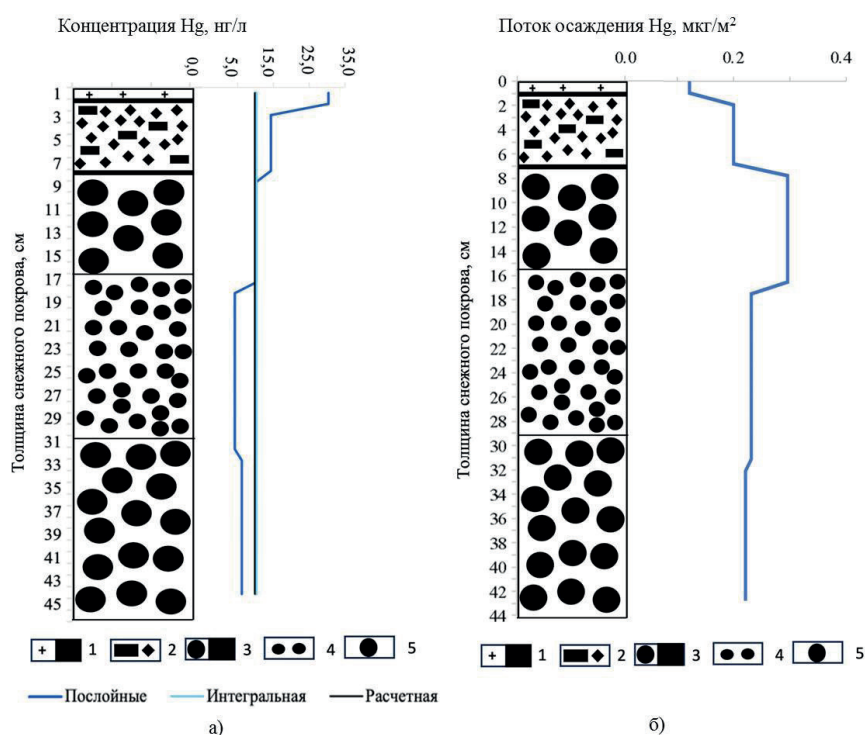


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций (3а) и потоков (3б) ртути в толще снежного покрова, сформированного на подстилающей поверхности почвы (1 – свежесыпавший снег с ледяной коркой, 2 – мелкозернистый снег с ледяными включениями, 3 – крупнозернистый снег с ледяной коркой, 4 – среднезернистый снег, 5 – крупнозернистый снег)

Fig. 3. Vertical distribution of Hg concentrations (3a) and fluxes (3b) in the snow cover formed on the underlying soil surface

(1 – freshly fallen snow with an ice crust, 2 – fine-grained snow with ice inclusions, 3 – coarse-grained snow with an ice crust, 4 – medium-grained snow, 5 – coarse-grained snow)

Наибольшим потоком выпадения ртути характеризовался третий слой, концентрация ртути в котором была на уровне концентрации Hg в интегральной пробе снега, при этом вклад данного слоя по количеству осадков составил четверть от общего количества, за счет чего поток ртути, относящийся к этому слою, наибольший. Потоки ртути, выпавшие с остальными слоями, примерно одинаковы (около 0.2 мкг/м²). Содержание ртути во втором слое выше, чем в четвертом и пятом, но при этом он характеризовался меньшим количеством выпавших осадков, тогда как в четвертом и пятом слоях концентрации ртути были ниже при большем объеме выпавших осадков. Таким образом, высокие концентрации ртути в отдельных слоях не оказывают значительного влияния при их малом вкладе в общее количество осадков, а осадки с низкими концентрациями могут вносить существенный вклад за счет большого объема выпадения. Общий поток выпадения ртути за зимний период 2022–2023 гг., рассчитанный как сумма по-

токов ртути, поступивших с каждым слоем, составил 1.07 мкг/м². Тогда как общий поток выпадения ртути за зимний период 2022–2023 гг., рассчитанный на основе ее концентрации в интегральной пробе снежного покрова, и общего количества осадков, выпавших за исследуемый период, составил 1.15 мкг/м².

Сравнение концентраций ртути в интегральных пробах снежного покрова, отобранных в мониторинговой точке наблюдения на территории ИВЭП СО РАН в течение последних 4 лет, показало, что межгодовые различия концентраций ртути не превышают 25% (рис 4).

Сравнение потоков ртути, поступивших на изучаемую территорию в течение холодных периодов последних 4 лет, демонстрирует существенные межгодовые различия (рис. 5), которые определяются, прежде всего, разницей в количестве осадков, выпавших за зимний период. Коэффициент корреляции между потоками ртути и количеством выпавших осадков составил 0.92.

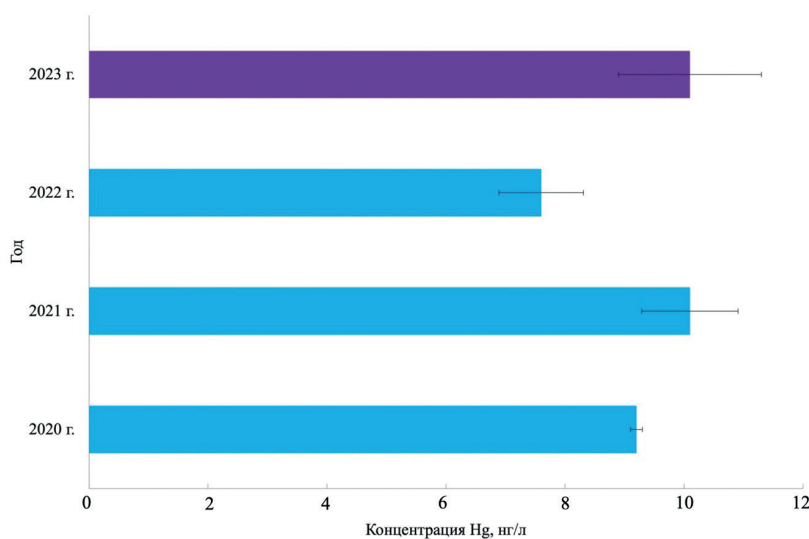


Рис. 4. Сравнение концентраций ртути в интегральных пробах снежного покрова, отобранных на территории ИВЭП СО РАН в 2020–2023 гг.

Fig. 4. Comparison of mercury concentrations in integral snow samples collected on the territory of IWEP SB RAS in 2020–2023

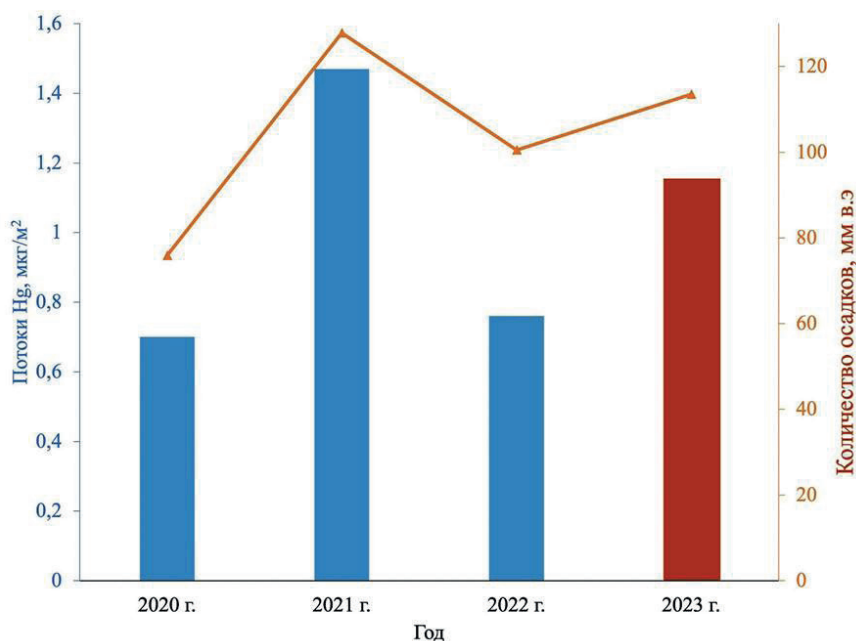


Рис. 5. Сравнение потоков осаждения ртути и соответствующего количества атмосферных осадков, выпавших на территорию ИВЭП СО РАН за зимние периоды 2020–2023 гг.

Fig. 5. Comparison of mercury fluxes and corresponding amounts of atmospheric precipitation deposited on the territory of the IWEP SB RAS during cold periods 2020–2023

Заклучение

Концентрации ртути в слоях снежного покрова, сформированных за зимний период 2022–23 гг., изменялись от 4.2 до 30.4 нг/л, при этом средневзвешенная концентрация Hg составила 9.8 нг/л. Анализ послойных и интегральных проб снежного покрова выявил, что в случае низких концентраций ртути и незначительного их варьирования в течение зимнего периода, расчетная средневзвешенная концентрация ртути, учитывающая вклад каждого слоя, практически совпадает с интегральной концентрацией. Общий поток выпадения

ртути на изучаемую территорию за зимний период 2022–2023 гг. составил 1.15 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Сравнение уровней содержания и потоков ртути за последние 4 года показало, что межгодовые различия концентраций ртути в снежном покрове не превышали 25%, тогда как годовые потоки ее осаждения отличались в 1.5–2 раза. Значительные межгодовые различия обусловлены, прежде всего, разницей в количестве осадков, выпавших за зимний период, что подтверждается высоким коэффициентом корреляции (0.92) между потоками ртути и соответствующим количеством осадков.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВЭП СО РАН (проект «Оценка сезонных особенностей атмосферного поступления и последующего распределения загрязняющих веществ на водосборной площади ключевых участков бассейна Оби в зависимости от природно-климатических условий»).

Список литературы

Тентюков М.П. Послойный снегоотборник с прямоугольным сечением // Лед и снег. 2014. Т. 54, № 1. С. 81–85. doi:10.15356/2076-6734-2014-1-81-84

Харламова Н.Ф. Климат и сезонная ритмика природы Барнаула: монография. Барнаул: Изд-во АлтГУ. 2013. 132 с. URL: <http://elibrary.asu.ru/handle/asu/153>. (дата обращения: 05.06.2024).

AMAP/UN Environment. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland. 2019. 426 p. URL: <https://www.unep.org/globalmercurypartnership/resources/report/technical-background-report-global-mercury-assessment-2018> (accessed: 06.08.2024).

Driscoll C.T., Mason R.P., Chan H.M., Jacob D.J., Pirrone N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47(10). P. 4967–4983. doi: 10.1021/es305071v

Holmes C.D., Jacob D.J., Corbitt E.S., Mao J., Yang X., Talbot R., Slemr F. Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms // Atmospheric Chemistry and Physics. 2010. Vol. 10(24). P. 12037–12057. doi: 10.5194/acp-10-12037-2010

Streets D.G., Horowitz H.M., Jacob D.J., Lu Z., Levin L., Ter Schure A.F.H., Sunderland E.M. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations // Atmospheric Environment. 2017. Vol. 201. P. 417–427. doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.12.031

UNEP Minamata Convention on Mercury: text and annexes. UNEP. 2013. 67 p. URL: <https://digitallibrary.un.org/record/758711/files/MinamataConventiontextEn.pdf> (accessed: 03.05.2024).

US EPA Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry // U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division. Washington, 2002. 46 p. URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P1008IW8.txt> (accessed: 15.05.2024).

References

Tentyukov M.P. Poslojnyj snegootbornik s pryamougol'nym secheniem [Device with rectangular section for layer-by-layer snow sampling] // Led i снег [Ice and snow]. 2014. 54 (1). P. 81–85. doi: 10.15356/2076-6734-2014-1-81-84

Kharlamova N.F. Klimat i sezonnaya ritmika prirody Barnaula: monografiya [Climate and seasonal rhythms of Barnaul nature: monograph]. Barnaul: Altai State University Publishing House. 2013. 132 p. URL: <http://elibrary.asu.ru/handle/asu/153> (accessed: 05.06.2024).

AMAP/UN Environment. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland. 2019. 426 p. URL: <https://www.unep.org/globalmercurypartnership/resources/report/technical-background-report-global-mercury-assessment-2018>

www.unep.org/globalmercurypartnership/resources/report/technical-background-report-global-mercury-assessment-2018 (accessed: 06.08.2024).

Driscoll C.T., Mason R.P., Chan H.M., Jacob D.J., Pirrone N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47(10). P. 4967–4983. doi: 10.1021/es305071v

Holmes C.D., Jacob D.J., Corbitt E.S., Mao J., Yang X., Talbot R., Slemr F. Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms // Atmospheric Chemistry and Physics. 2010. Vol. 10(24). P. 12037–12057. doi: 10.5194/acp-10-12037-2010

Streets D.G., Horowitz H.M., Jacob D.J., Lu Z., Levin L., Ter Schure A.F.H., Sunderland E.M. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations // Atmospheric Environment. 2017. Vol. 201. P. 417–427. doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.12.031

UNEP Minamata Convention on Mercury: text and annexes. UNEP. 2013. 67 p. URL: <https://digitallibrary.un.org/record/758711/files/MinamataConventiontextEn.pdf> (accessed: 03.05.2024).

US EPA Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry // U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division. Washington, 2002. 46 p. URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P1008IW8.txt> (accessed: 15.05.2024).

MERCURY DISTRIBUTION IN THE LAYERS OF SNOW COVER AND FLUXES DEPOSITED IN THE TERRITORY OF BARNaul

S.S. Eyrikh, A.S. Gubkina

Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Barnaul,

E-mail: steyrikh@gmail.com, gubkinaalina036@gmail.com

The assessment of the mercury pollution level in Barnaul during the cold period of 2022–2023 was carried out based on the analysis of snow layers and integral snow samples, collected on the territory of the Institute for Water and Environmental Problems SB RAS. The volume-weighted total mercury concentration (VWC) was 9.8 ng/l, and the range of its variation in the layers of the snow cover was 4.2–30.4 ng/l. The results showed that the calculated VWC, taking into account the contribution of each snow layer, coincides with the Hg concentration in the integral snow sample. The Hg flux deposited on the studied territory during the winter period was 1.15 µg/m². The differences between the integral mercury concentrations in the snow cover over the past 4 years did not exceed 25%, while the annual Hg fluxes differed by 1.5–2 times, primarily due to a significant differences in the amount of precipitation in winter. This is confirmed by the high correlation coefficient between mercury fluxes and the corresponding amount of precipitation (0.92).

Keywords: mercury; snow cover; integral sample; volume-weighted concentration; deposition fluxes; urban area.

Received October 17, 2024. Accepted: November 8, 2024

Сведения об авторах

Эйрих Стелла Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО РАН. Россия, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, д. 1. ORCID: 0000-0001-9346-2068. E-mail: steyrikh@gmail.com.

Губкина Алина Сергеевна – лаборант Института водных и экологических проблем СО РАН. Россия, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, д. 1. ORCID: 0009-0002-9288-0596. E-mail: gubkinaalina036@gmail.com.

Information about the authors

Eyrikh Stella Sergeevna – PhD in Chemistry, senior researcher of the Institute for Water and Environmental Problems SB RAS. 1, Molodezhnaya St., 656038, Barnaul, Russia. ORCID: 0000-0001-9346-2068. E-mail: steyrikh@gmail.com.

Gubkina Alina Sergeevna – laboratory assistant of the Institute for Water and Environmental Problems SB RAS. 1, Molodezhnaya St., 656038, Barnaul, Russia. ORCID: 0009-0002-9288-0596. E-mail: gubkinaalina036@gmail.com.