

УДК 614.7(471.331)

Г.Е. Бордина, Н.П. Лопина, Е.Г. Некрасова, О.В. Долгасова, Е.М. Баранова

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В ТВЕРИ И ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ

*Кафедра химии ФГБОУ ВО Тверской государственной медицинской университет
Минздрава России*

Проведен анализ водородного показателя атмосферных осадков (дождевой и талой воды) в различных районах города Твери и Тверской области. Показано незначительное превышение pH в промышленных районах города Твери и вблизи автомагистралей.

Ключевые слова: водородный показатель, экологическая обстановка, атмосферные осадки.

HYDROGEN INDEX OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION AS A CRITERIA FOR ESTIMATION OF ENVIRONMENTAL SITUATION IN THE TVER AND THE TVER REGION

G.E. Bordina, N.P. Lopina, E.G. Nekrasova, O.V. Dolgasova, E.M. Baranova

Tver State Medical University

The analysis of the hydrogen index of atmospheric precipitation (rain and melted water) in various regions of the city of Tver and the Tver region was carried out. A slight excess of pH in industrial areas of the city of Tver and near highways is shown.

Key words: hydrogen index, ecological situation, atmospheric precipitation.

Введение

Современная экологическая ситуация в мире довольно неблагоприятная, природа не может выдержать вмешательства человека в свои процессы. Постоянно растущее население требует все больше пищи, жилья и товаров народного потребления, это приводит к росту городов, увеличению промышленности, вырубке лесов, осушению водоемов, загрязнению природной среды, разрушению поверхностного слоя почвы и т. п.

Невозможно отрицать, что экологическая обстановка влияет на здоровье человека. Загрязненный воздух приводит к ряду заболеваний, прежде всего дыхательной системы. У людей, проживающих в промышленных районах, часто бывают проявления аллергии, заболевания органов дыхания, в том числе рак легких.

Известно, что ежедневно в атмосферу выбрасывается огромное количество вредных веществ, наибольшее значение из которых имеют кислотные оксиды: углекислый газ (CO₂), оксиды серы (SO₂, SO₃) и азота (NO₂). Для характеристики экологической ситуации в регионе может использоваться водородный показатель (pH) атмосферных осадков, который зависит от соотношения концентраций свободного диоксида углерода, серы и оксидов азота.

pH – это интегральный показатель содержания кислотных оксидов в воздухе. В чистой воде при 22 °С концентрации ионов водорода [H⁺] и гидроксид-ионов [OH⁻] одинаковы и составляют 10⁻⁷ моль/л – это следует из определения ионного произведения воды K_w = [H⁺]•[OH⁻] = 10⁻¹⁴ (при 25 °С). Раствор имеет нейтральную реакцию при

одинаковой концентрации обоих видов ионов в растворе. При добавлении к воде кислоты концентрация ионов водорода увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов соответственно уменьшается, при добавлении основания – наоборот, повышается содержание гидроксид-ионов, а концентрация ионов водорода падает. Когда [H⁺] > [OH⁻], раствор является кислотным, а при [OH⁻] > [H⁺] – основным.

Для определения значения pH растворов широко используют различные методики. Использование специального прибора – pH-метра – позволяет измерять pH в широком диапазоне и точно до 0,01 единицы pH. Ионметрический метод определения pH основывается на измерении милливольтметром-ионметром ЭДС гальванической цепи, включающей специальный стеклянный электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов H⁺ в окружающем растворе. Способ отличается удобством и высокой точностью, особенно после калибровки индикаторного электрода в избранном диапазоне pH, позволяет измерять pH непрозрачных и цветных растворов и потому широко используется.

Принято считать, что незагрязненные атмосферные осадки характеризуются pH ≈ 5,6 ед., что определяется равновесной концентрацией растворенного диоксида углерода CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃. Для снеговой воды фоновой пробы характерен pH = 6,85 ед.

Цель исследования

Измерить водородный показатель атмосферных осадков в черте города Твери и за его пределами, оценить влияние выбросов промышленных предприятий на значение pH.

Материал и методы

Исследование предполагало отбор точечных проб атмосферных осадков при отдельном дожде или снегопаде в различных районах города и за его пределами в сборные емкости и сосуды из химически стойкого материала (полиэтиленовая посуда). Пробы твердых осадков (снег, град) переводились в талую воду при комнатной температуре в сборных емкостях. Для обеспечения точного учета отбираемых проб произведена их регистрация в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85. В полученном материале было измерено рН с помощью иономера лабораторного И-160МИ.

Результаты и обсуждение

Мониторинг загрязнения атмосферного воздуха в Тверской области проводится с 1967 г. С 2000 г. на всей территории Тверской области действует только один стационарный пост, расположенный в центральной части г. Твери на ул. Ефимова, д. 6. Наблюдения проводятся 3 раза в сутки: в 7, 13 и 19 часов. Характеристика загрязнения атмосферного воздуха в городе Твери по данным наблюдений на стационарном посту в октябре 2016 г. представлена в таблице 1 (сайт Тверского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды [1]).

Таблица 1

Характеристика загрязнения атмосферного воздуха в городе Твери с учетом предельно допустимых концентраций по состоянию на октябрь 2016 г.

| № п/п | Примеси | Количество дней с превышением ПДК | Максимальная концентрация | | |
|-------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------|
| | | | мг/м³ | доли ПДК _{м.р.} | Дата |
| 1 | Взвешенные вещества | 1 | 0,700 | 1,4 | 10.10.16 |
| 2 | Диоксид серы | 0 | 0,008 | 0,02 | 08.10.16 |
| 3 | Оксид углерода | 0 | 2,0 | 0,4 | 18.10.16 |
| 4 | Диоксид азота | 0 | 0,060 | 0,3 | 22.10.16 |
| 5 | Оксид азота | 0 | 0,091 | 0,2 | 20.10.16 |
| 6 | Сероводород | 0 | 0,003 | 0,4 | 01.10.16 |
| 7 | Формальдегид | 0 | 0,026 | 0,5 | 03.10.16 |

Основными источниками загрязнения воздушного бассейна региона являются предприятия по производству и распределению энергии (Калининская АЭС, Тверские ТЭЦ-1, ТЭЦ-3, ТЭЦ-4), машиностроительной, металлообрабатывающей, лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной и строительной отраслей промышленности, а также предприятия, выпускающие пластмассовые изделия, стекловолоконные соединения и стеклопластики. В Твери находятся такие предприятия, как Тверской завод ЖБИ (пр-т 50 лет Октября), Тверской вагоностроительный завод (Санкт-Петербургское шоссе), Тверской лакокрасочный завод (ул. Паши Савельевой), завод «Тверской экскаватор» (ул. Индустриальная) [2].

Доминирующим загрязнителем атмосферы области является автотранспорт [3–4], который хорошо развит в Тверском регионе.

Мониторинг загрязнения дождевой воды в Тверской области проводится с 1993 г. в одном пункте наблюдений, расположенном на метеорологической станции, на территории аэропорта Змеёво. В пробах атмосферных осадков при каждом их выпадении (объемом не менее 25 мл) определяются показатели рН и удельная электропроводность. В течение месяца все выпадающие осадки собираются, объединенные пробы осадков отправляются почтой в ГГО им. Воейкова для определения 12 показателей: гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, кальций, магний, натрий, калий, аммоний, нитраты, цинк, удельная электропроводность, сумма ионов.

Наблюдения за загрязнением снежного покрова проводятся на четырех метеостанциях (Тверь, Кашин, Красный Холм и Белый). Отбор проб производится один раз в год в период максимального накопления снега попутно с проведением измерений плотности снега и влагозапаса на снегомерном маршруте. В пробах снежного покрова определяют: кислотность (водородный показатель рН), концентрации сульфатов, нитратов, хлоридов, гидрокарбонатов, аммония, натрия, калия, кальция и магния.

В нашем исследовании были взяты точечные пробы атмосферных осадков в различных районах города и за его пределами (рис. 1, 2).



Рис. 1. Отборы осадков в городе Твери

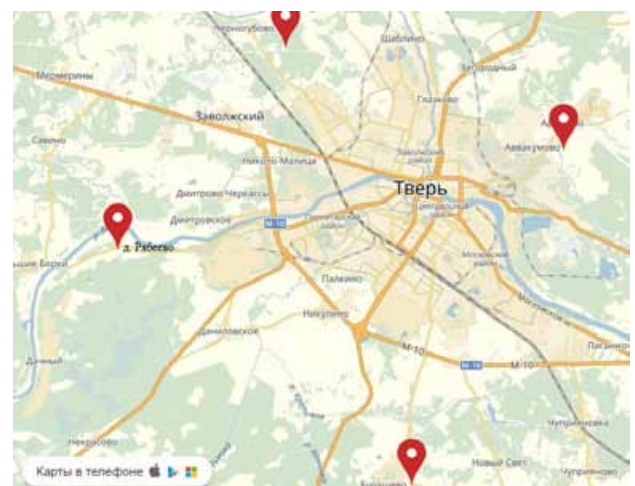


Рис. 2. Отборы осадков за чертой города Твери

В табл. 2 представлены результаты исследования pH проб дождевой воды в Твери и ряде районов Тверского региона.

Таблица 2

Результаты проведенных исследований pH дождевой воды

| Вода | Источник | Дата исследования | pH (ед.) |
|----------|------------------------|-------------------|----------|
| Дождевая | Правый берег р. Тьмаки | 27.07.16 | 5,85 |
| Дождевая | пос. Аввакумово | 27.07.16 | 6,29 |
| Дождевая | ДК Химволокно | 20.07.16 | 5,54 |
| Дождевая | с. Лесное | 11.07.16 | 6,08 |
| Дождевая | с. Бурашево | 19.07.16 | 5,27 |
| Дождевая | с. Бурашево | 20.08.16 | 4,86 |
| Дождевая | бассейн «Радуга» | 20.07.16 | 4,96 |
| Дождевая | бассейн «Радуга» | 24.08.16 | 6,03 |

Табл. 3 представляет результаты исследования pH в пробах снежного покрова.

Таблица 3

Результаты проведенных исследований pH снежной воды

| Вода | Источник | Дата исследования | pH (ед.) |
|---------|--|-------------------|----------|
| Снежная | Пролетарский р-н Твери зона частного сектора | 15.03.16 | 6,18 |
| Снежная | Пролетарский р-н Твери зона частного сектора | 11.11.16 | 5,22 |
| Снежная | Правый берег р. Тьмаки | 15.03.16 | 6,77 |
| Снежная | Левый берег р. Тьмаки | 15.03.16 | 6,83 |
| Снежная | пос. Аввакумово | 15.03.16 | 7,06 |
| Снежная | д. Рябево | 15.03.16 | 6,02 |
| Снежная | Парк Текстильщиков | 15.03.16 | 5,77 |
| Снежная | Парк Текстильщиков | 08.11.16 | 6,20 |
| Снежная | мкр-н «Южный» | 15.03.16 | 6,77 |
| Снежная | мкр-н «Южный» | 14.11.16 | 5,38 |
| Снежная | ДК «Химволокно» | 04.11.16 | 5,84 |
| Снежная | Левый берег р. Волги | 15.03.16 | 6,25 |
| Снежная | Правый берег р. Волги | 05.11.16 | 5,43 |
| Снежная | д. Черногубово | 15.03.16 | 6,75 |
| Снежная | мкр-н «Юность» | 09.11.16 | 5,27 |

Значения водородного показателя отобранных проб дождевой воды варьирует в пределах pH 4,86–6,7 ед. Приближенное к норме значение pH (5,54 ед.) отмечено в точке расположения ДК «Химволокно». К «кислым» растворам относятся образцы дождевой воды, pH которых изменяется в пределах

4,86–5,54 ед. (село Бурашево, которое расположено в 7 километрах от автомагистрали Москва–Санкт-Петербург, там же находится завод по производству подшипниковых узлов ООО «СКФ Тверь»).

В лесах идет активный процесс фотосинтеза ($6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$). Когда дождевая капля попадает в воздух, она поглощает углекислый газ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. Согласно принципу Ле-Шателье (если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия), при уменьшении количества углекислого газа (левая часть уравнения) равновесие в системе смещается влево. Следовательно, количество угольной кислоты, находящейся в правой части уравнения, уменьшается, значение pH увеличивается (пос. Аввакумово, с. Лесное).

Значения водородного показателя отобранных проб талой воды варьируют в пределах pH 5,22–7,06. Приближенные к норме значения pH зарегистрированы в Твери на правом берегу Тьмаки (6,77 ед.), ее левом берегу (6,83 ед.), в районе д. Черногубово (6,75 ед.).

Значения pH талой воды, близкие к кислотным, наблюдались в черте города в зонах промышленных площадок и рядом с автотранспортными магистралями. Так, в микрорайоне «Юность», где находится завод «Центросвармаш», недалеко расположен Тверской вагоностроительный завод, значение pH = 5,27 ед. Изменение водородного показателя незначительно, что надо рассматривать, в том числе, и с учетом недостаточной загруженности в настоящее время производственных мощностей данных промышленных предприятий, хотя это позитивно повлияло на состояние окружающей среды.

По набережной Степана Разина, расположенной на правом берегу Волги, автотранспортные средства объезжают загруженную главную магистраль города – улицу Советскую, и значения водородного показателя (pH = 5,43 ед.) явно демонстрируют это негативное влияние на экологическую обстановку рекреационной зоны.

Интерпретируя полученные данные следует учитывать, что значение водородного показателя талой воды смещено в кислую сторону, так как снег, по данным литературы [5], является природным адсорбентом. Он образуется, когда микроскопические капли воды с растворенным в них CO_2 в облаках притягиваются к пылевым частицам и замерзают. Появляющиеся при этом кристаллы льда, не превышающие поначалу 0,1 мм в диаметре, падают вниз и растут в результате конденсации на них влаги из воздуха.

Заключение

Основной вклад в изменение водородного показателя вносят оксиды азота, серы и углерода. По данным Тверского гидрометеоцентра, содержание

оксида углерода в черте города повышено, что и было подтверждено нашими исследованиями значений этого интегрального показателя содержания кислотных оксидов в пробах дождевой и талой воды.

Известно, что с повышением содержания углекислоты в воде повышается и содержание свинца, что негативно сказывается на экологической обстановке города, поэтому в планах наших дальнейших исследований стоит измерение концентрации катионов свинца в ливневых водах.

Литература/References

1. Тверской центр гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Режим доступа: <http://www.tvermeteo.ru/>

Tverskoj centr gidrometeorologii i monitoringa okruzhajushhej sredy. Rezhim dostupa: <http://www.tvermeteo.ru/>

2. Тверь – промышленность города, предприятия и заводы Твери. Режим доступа: <http://www.metaprom.ru/regions/tver.html>

Tver' – promyshlennost' goroda, predpriyatija i zavody Tveri. Rezhim dostupa: <http://www.metaprom.ru/regions/tver.html>

3. Каплина С.П. Экологическое состояние окружающей среды урбанизированных территорий / С.П. Каплина, И.З. Каманина // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 6. – С. 760–764.

Kaplina S.P. Jekologicheskoe sostojanie okruzhajushhej sredy urbanizirovannyh territorij / S.P. Kaplina, I.Z. Kamanina // *Fundamental'nye issledovanija*. – 2014. – № 6. – S. 760–764.

4. К методике удлинения рядов наблюдений за химическим составом атмосферных осадков / Е.В. Лунева [и др.] // *Журн. экологии и промышленной безопасности*. – 2011. – № 2. – С. 35–38.

K metodike udlinenija rjadov nabljudenij za himicheskim sostavom atmosfernih osadkov / E.V. Luneva [i dr.] // *Zhurn. jekologii i promyshlennoj bezopasnosti*. – 2011. – № 2. – S. 35–38.

5. Википедия. Снег. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BD%D0%B5%D0%B3>

Vikipedija. Sneg. Rezhim dostupa: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BD%D0%B5%D0%B3/>

Лопина Надежда Петровна (контактное лицо) – к. х. н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО Тверской государственный медицинский университет Минздрава России; 170100, Тверь, ул. Советская, д. 4. Тел. 8 (4822) 35-60-28; e-mail: nadezhda_lopina@mail.ru.