ПОТЕНЦИАЛЬНО ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МИКРОЧАСТИЦАХ, ВЫМЫВАЕМЫХ ДОЖДЯМИ ИЗ АТМОСФЕРЫ (ПО ДАННЫМ МОСКОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА)

с.н.с., к.г.н. Власов Д.В., в.н.с., к.х.н. Еремина И.Д.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Проведена оценка обогащения потенциально токсичными элементами (ПТЭ – Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn) микрочастиц, вымываемых дождями из атмосферы по данным эксперимента в Метеорологической обсерватории МГУ в апреле-июле 2018 г. Актуальность связана со слабой изученностью в Москве микроэлементного состава частиц, поступающих с осадками на земную поверхность. Наибольшее обогащение с высоким уровнем загрязнения характерно для Se, Pb, Sb, Bi, значительное – Sn, W, Zn, Cu, Cd, Mo, среднее – As и Fe, минимальное – остальных ПТЭ. Основными источниками ПТЭ являются воздействие транспорта и промышленных объектов, сжигание биомассы, выдувание частиц почв и дорожной пыли. Более интенсивное влияние источников летом формирует в 1,4–2,5 раза большее обогащение микрочастиц Sb, Mo, As, Pb и Cu по сравнению с весной. Весной из-за активного сгорания биомассы за пределами Москвы в 3,5 раза повышается обогащенность микрочастиц Se. Для остальных ПТЭ сезонные различия в обогащенности микрочастиц незначительны.

Введение. Атмосферные осадки в виде дождя являются важнейшим фактором самоочищения воздуха в теплый сезон года от атмосферных аэрозолей, микрочастиц и потенциально токсичных элементов (ПТЭ) [12], к числу которых обычно относят канцерогенные As, Cd, Pb, Cr, Be, Ni, Co, а также вызывающие общетоксические поражения организма или отдельных органов и систем Sb, Zn, Cu, Mo, W, Sn, Se, Ba, Mn и др. [24]. Микроэлементный состав дождей изучен достаточно подробно во многих городах мира [8, 12, 18, 20, 29, 30]. В Москве – крупнейшем мегаполисе Европы – на территории Метеорологической обсерватории Московского университета (МО МГУ), расположенной в юго-западной части города возле Ботанического сада МГУ, с середины 1950-х гг. проводится комплекс метеорологических наблюдений [7], а с 1982 г. организован мониторинг физико-химического состава атмосферных осадков [4, 16]. В городе изучено распределение более 700 органических соединений в отдельных пробах дождей [22], однако анализ загрязнения ПТЭ микрочастиц, вымываемых дождями из атмосферы, в Москве ранее не проводился. Поэтому цель исследования – оценить интенсивность обогащение микрочастиц ПТЭ и выявить различия между весенним и летним сезонами. Такие периоды выбраны, поскольку в это время наблюдается наибольшее разнообразие метеорологических условий, типичных для холодного и теплого сезонов года, и выбросов в атмосферу веществ от различных источников.

Методы исследования и материалы. Изучение химического состава дождей проводилось в апреле-июле 2018 г. на территории МО МГУ в рамках весенне-летнего эксперимента. Пробы осадков (n=27) отбирались на высоте 2 м от поверхности земли с помощью винипластовой воронки размером 80х80 см и белого пластмассового ведра. Анализировался каждый случай выпадения дождя с начала до его окончания в текущие или смежные сутки: 6–7, 10–11, 17–18, 18–19, 21, 21–22, 25 и 26 апреля, 1, 2, 4, 5–6, 17–18, 18–19 и 19–20 мая, 5, 6, 8, 10, 12–13, 25 и 30 июня, а также 1, 4, 5, 7 и 8 июля.

Для выделения микрочастиц пробы фильтровались через фильтры Millipore© с диаметром пор 0,45 мкм. В полученной взвеси на фильтрах определены концентрации Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn в лаборатории ВНИИ минерального сырья имени Н.М. Федоровского масс-спектральным (ICP-MS) и атомно-эмиссионным методами (ICP-AES) с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре «iCAP Qc» (Thermo Scientific, США) и атомно-эмиссионном спектрометре «Optima–4300 DV» (Perkin Elmer, США) аналитиками лаборатории. Лаборатория аккредитована в международной системе аккредитации «Аналитика» (AAC.A.00255), национальной системе аккредитации (RA.RU.21ГП11), а также соответствует требованиям Международных стандартов ISO Guide 34:2009 и ISO/IEC 17025:2017.

Среди главных источников ПТЭ в атмосферных осадках обычно выделяют антропогенные выбросы, миграцию морских аэрозолей и континентальной пыли [29]. Считается, что вклад антропогенных источников в содержание ПТЭ в осадках позволяет оценить коэффициент обогащения (EF): $EF = (C_i/C_{ref})/(K_i/K_{ref})$, где C_i и C_{Al} – содержание i-го и нормирующего элемента в пробе осадков, K_i и K_{Al} – кларк i-го и нормирующего элемента в верхней части континентальной земной коры [27]. Нормирующий элемент практически не должен поступать в атмосферные аэрозоли из антропогенных источников. В качестве нормирующих элементов чаще всего используют Al [18]. Общепринятых градаций показателя EF нет. Во многих исследованиях химического состава атмосферных аэрозолей, микрочастиц в осадках и дорожной пыли принято,

что значения *EF* < 1 указывают на преимущественное поступление элементов из земной коры, т.е. об их терригенном происхождении, если *EF* находится в диапазоне от 1 до 10 действуют источники смешанного техногенно-терригенного происхождения, а при *EF* ≥ 10 ПТЭ имеют явно техногенное происхождение [18]. Для оценки уровня обогащения микрочастиц ПТЭ и соответствующего ему загрязнения использовались следующие градации *EF*: < 2 – минимальное обогащение и загрязнение, 2–5 – среднее, 5–20 – значительное, 20–40 – очень высокое, ≥ 40 – экстремально высокое [10].

Результаты и их обсуждение. За период эксперимента в апреле выпало 40 мм (при варьировании отдельных эпизодов от 0,7 до 12,4 мм), мае – 50 мм (от 1,2 до 15,4 мм), июне – 28 мм (от 0,6 до 12,1 мм), июле – 35 мм (от 0,9 до 14,9 мм) осадков. Средние, минимальные и максимальные концентрации ПТЭ в микрочастицах, вымываемых дождями в Москве весной (апрель–май) и летом (июнь–июль) 2018 г., приведены в таблице 1. Рассчитаны *EF* и оценена интенсивность обогащения и загрязнения микрочастиц ПТЭ (рисунок 1).

Таблица 1

Среднее, минимальное и максимальное содержание ПТЭ в микрочастицах, вымываемых дождями в Москве весной (апрель–май) и летом (июнь–июль) 2018 г., мкг/г

ПТЭ	Весна (апрель–май), *n*=15		Лето (июнь–июль), *n*=12		Лето/Весна, раз
	среднее	мин.–макс.	среднее	мин.–макс.	
Be	0,78	0,074–1,2	1,2	0,008–3,5	1,5
Al	28682	7558–46333	44011	2420–129294	1,5
K	10071	4302–14493	18273	1023–53824	1,8
Ca	16566	6140–40677	25544	1006–88765	1,5
Ti	1924	553–3348	3628	178–11029	1,9
V	56	15–97	86	4,8–253	1,5
Cr	32	9–58	73	2,8–209	2,3
Mn	326	135–562	501	29–1585	1,5
Fe	30183	12326–43623	48353	3189–149647	1,6
Co	7,5	2,6–12	10	0,73–29	1,3
Ni	23	5,6–54	48	1,4–138	2,1
Cu	85	26–153	171	12–618	2,0
Zn	255	49–1887	350	33–962	1,4
As	1,8	0,38–5,1	3,4	1,2–7,9	1,9
Se	15	0,87–74	2,6	0,30–6,2	0,2
Rb	35	14–56	62	3,7–176	1,8
Sr	113	37–191	150	8,5–462	1,3
Mo	1,5	0,12–4,0	6,8	0,037–21	4,5
Cd	0,28	0,092–0,61	0,46	0,031–1,1	1,6
Sn	11	4,3–20	22	0,56–74	1,9
Sb	3,8	1,9–6,3	14	1,4–44	3,7
Ba	309	74–570	552	32–1600	1,8
W	12	1,4–29	11	0,96–32	0,9
Pb	500	182–838	1315	30–4209	2,6
Bi	2,5	1,1–4,4	4,0	0,16–8,7	1,6

Техногенное происхождение (*EF* > 10) в микрочастицах, вымываемых дождями в Москве, имеют Se, Pb, Sb, Bi, Sn, W, Zn, Cu, Cd, в отдельные эпизоды – Mo. При этом интенсивность обогащения и загрязнения микрочастиц Se, Pb, Sb и Bi характеризуется как экстремально высокая, Sn, W, Zn, Cu, Cd, Mo – как значительная. Среди техногенных источников наибольшее влияние, по всей видимости, оказывает автотранспорт, поставляющий более 90% суммарных выбросов в атмосферу Москвы [3]. К выбросам транспорта обычно относят не только выхлопные газы, но также эмиссию частиц машинного масла, с чем связано поступление Sb, Zn, Cu, Pb, Mo, абразию дорожного покрытия и разметки – Zn, W, истирание шин – Zn, Cd, Pb, Cu, W, износ тормозных колодок и легированных поверхностей – Sb, Cu, Pb, Sn, W [11, 17, 25]. В пользу поступления указанных выше ПТЭ при воздействии транспорта свидетельствуют, например, значения Cu/Sb, применяемого в качестве индикаторного соотношения для идентификации истирания тормозных механизмов [17]. Так, в твердых атмосферных частицах в туннелях и дорожной пыли в различных городах при поступлении элементов от истирающихся тормозных накладок и колодок Cu/Sb

варьирует в пределах 1,3–19 [9, 10, 17, 21, 25]. В Москве в микрочастицах, вымываемых дождями, такое соотношение в большинство эпизодов осадков изменяется в пределах 6–22, лишь в отдельные дни апреля и мая возрастая до 30–52, что в последнем случае указывает на дополнительную поставку Cu при воздействии, вероятно, выбросов промышленных объектов. Дорожная пыль, особенно частицы PM_{10} (диаметром ≤ 10 мкм), часто обогащены всеми указанными выше ПТЭ [5, 10, 25], а в Москве – особенно сильно Cd, Sb, Zn, Sn, Bi, W, Pb, Cu, Mo [1] и даже Se [2]. Городские почвы могут быть источником Cd, W, Bi, Zn, Sb, Pb, Cu, поскольку достаточно сильно загрязнены этими ПТЭ, особенно во дворах жилых домов [19]. Более вероятным источником Se являются тонкие фракции аэрозолей, участвующие в дальнем переносе и обогащенные этим металлоидом под действием выбросов предприятий теплоэнергетики, работающих на угле [20], морских и континентальных аэрозолей, а также лесных пожаров и других источников, связанных со сжиганием биомассы [28]. В свою очередь, сжигание биомассы и лесные пожары могут также являться причиной повышенного обогащения микрочастиц Mo, As, K, Rb [26].

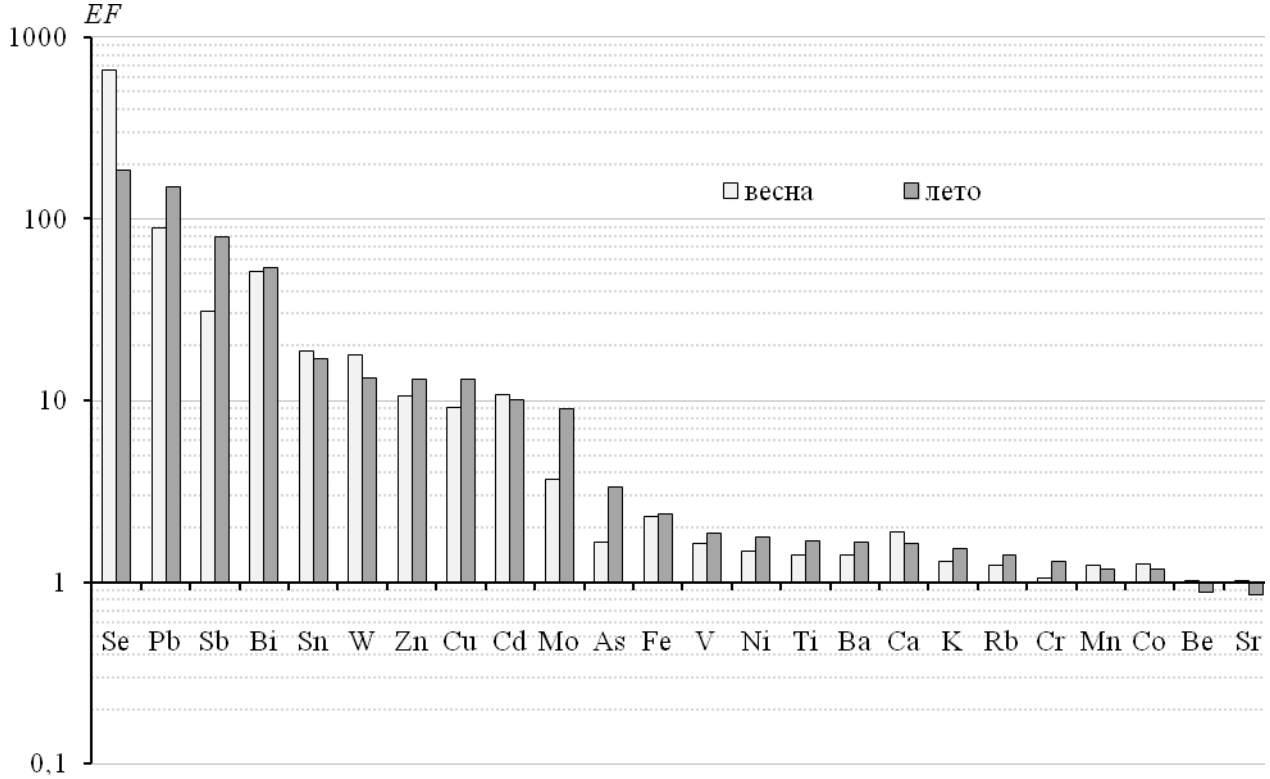

Рисунок 1. Обогащение микрочастиц, вымываемых дождями, потенциально токсичными элементами весной (апрель–май) и летом (июнь–июль) 2018 г. в Москве (по данным измерений в МО МГУ)

Смешанное техногенно-терригенное происхождение (*EF* = 1–10) имеют As, Fe, V, Ni, Ti, Ba, Ca, K, Rb, Cr, Mn, Co, преимущественно терригенное (*EF* ≤ 1) – Al, Be, Sr (рисунок 1), главными источниками поступления которых являются почвообразующие породы, почвы, природные строительные материалы для создания дорожного полотна и т.д. [25]. Так, весной в атмосфере Москвы отмечается резкий рост содержания грубодисперсной фракции частиц [14, 15], которая обычно обогащена элементами терригенного происхождения, в то время как поступающие от техногенных источников элементы концентрируются преимущественно в тонкодисперсной фракции [18]. Дополнительно Ca может поступать со строительной пылью и с частицами почв, обогащенными противогололедными реагентами, поскольку соединения Ca после NaCl являются наиболее часто применяемыми в Москве реагентами [5]. При этом As и Fe характеризуются средней интенсивностью обогащения и загрязнения микрочастиц, а V, Ni, Ti, Ba, Ca, K, Rb, Cr, Mn, Co, Be, Sr и Al – минимальной. As наряду с Sb, Cd, Bi также может поступать при сжигании бытовых отходов [13].

В целом, в микрочастицах, вымываемых дождями, концентрации практически всех ПТЭ летом в 1,3–4,5 раза выше, а Se почти в 6 раз ниже, чем весной (таблица 1), однако из-за значительной вариабельности концентраций ПТЭ между отдельными эпизодами эти данные носят оценочный

характер. Более точно сезонные различия показывают *EF*, поскольку они характеризуют изменение соотношений ПТЭ, а не их концентраций. По величине обогащенности микрочастицы слабо отличаются весной и летом – для большинства ПТЭ различия в величине *EF* не превышают 1,3 раза. Лишь у Sb, Mo, As, Pb и Cu уровень *EF* в 1,4–2,5 раза меньше, а у Se, наоборот, в 3,5 раза больше весной по сравнению с летом. Такие различия между концентрациями и уровнями обогащения ПТЭ связаны с тем, что содержание Al летом в среднем в 1,5 раза больше, чем весной. Это снижает уровни *EF* для всех ПТЭ летом, поскольку Al используется в качестве нормирующего элемента при расчете *EF*. Повышенные уровни *EF* летом у Sb, Mo, As, Pb и Cu связаны, вероятно, с более интенсивным воздействием автотранспорта, выдуванием частиц почв и дорожной пыли в этот период. Более интенсивное обогащение микрочастиц Se весной обусловлено, по всей видимости, активными весенними лесными пожарами, горение биомассы при которых является источником этого металлоида. Значительное влияние лесных пожаров на химический состав атмосферных аэрозолей в Москве во второй половине апреля и начале мая 2018 г. подтверждается данными О. Поповичевой и коллег [23]. Для остальных ПТЭ сезонные различия в обогащенности микрочастиц незначительны.

Таким образом, микрочастицы, вымываемые из атмосферы Москвы дождями, характеризуются интенсивным накоплением Se, Pb, Sb, Bi, Sn, W, Zn, Cu, Cd, Mo. Для более детальной оценки необходимо провести исследования концентраций ПТЭ в вымываемых осадками атмосферных микрочастицах во все сезоны года (в том числе изучение состава зимнего снега).

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда №18–17–00149.

Литература

1. Власов Д.В., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е. Геохимия дорожной пыли (Восточный округ г. Москвы) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2015. № 1. С. 23-33.
2. Власов Д.В. Металлы и металлоиды в частицах PM10 дорожной пыли Восточной Москвы // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2017. Т. 25. № 4. С. 529-539.
3. Доклад о состоянии окружающей среды в городе Москве в 2018 году / Под ред. А.О. Кульбачевского. М.: ДПиООС; НИиПИ ИГСП: ООО «Студио Арроу», 2019. 247 с.
4. Еремина И.Д. Химический состав атмосферных осадков в Москве и тенденции его многолетних изменений // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2019. № 3. С. 3-10.
5. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
6. Касимов Н.С., Безбердая Л.А., Власов Д.В., Лычагин М.Ю. Металлы, металлоиды и бенз(а)пирен в микрочастицах почв и дорожной пыли Алушты // Почвоведение. 2019. № 12. С. 1524-1538.
7. Чубарова Н.Е., Незваль Е.И., Беликов И.Б., Горбаренко Е.В., Еремина И.Д., Жданова Е.Ю., Корнева И.А., Константинов П.И., Локощенко М.А., Скороход А.И., Шиловцева О.А. Климатические и экологические характеристики московского мегаполиса за 60 лет по данным Метеорологической обсерватории МГУ // Метеорология и гидрология. 2014. № 9. С. 49-64.
8. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 1. С. 60-71.
9. Adachi K., Tainosho Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust // Environment International. 2004. Vol. 30. P. 1009-1017.
10. Alves C.A., Evtyugina M., Vicente A.M.P., Vicente E.D., Nunes T.V., Silva P.M.A., Duarte M.A.C., Pio C.A., Amato F., Querol X. Chemical profiling of PM_{10} from urban road dust // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 634. P. 41-51.
11. Apeagyei E., Bank M.S., Spengler J.D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts // Atmospheric Environment. 2011. Vol. 45. P. 2310-2323.
12. Bayramoğlu Karşi M.B., Yenisoy-Karakaş S., Karakaş D. Investigation of washout and rainout processes in sequential rain samples // Atmospheric Environment. 2018. Vol. 190. P. 53-64.
13. Christian T., Yokelson R., Cardenas B., Molina L., Engling G., Hsu S.-C. Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in Central Mexico // Atmospheric Chemistry and Physics. 2010. Vol. 10. P. 565-584.
14. Chubarova N., Smirnov A., Holben B.N. Aerosol properties in Moscow according to 10 years of AERONET measurements at the Meteorological Observatory of Moscow State University //

Geography, Environment, Sustainability. 2011. Vol. 4. No. 1. P. 19-32.
15. Chubarova N.E., Androsova E.E., Kirsanov A.A., Vogel B., Vogel H., Popovicheva O.B., Rivin G.S. Aerosol and its radiative effects during the aeroradcity 2018 Moscow experiment // Geography, Environment, Sustainability. 2019. Vol. 12. Iss. 4. P. 114-131.
16. Eremina I.D., Vasil'chuk J.Y. Temporal variations in chemical composition of snow cover in Moscow // Geography, Environment, Sustainability. 2019. Vol. 12. Iss. 4. P. 148-158.
17. Grigoratos T., Martini G. Brake wear particle emissions: a review // Environmental Science and Pollution Research. 2015. Vol. 22. Iss. 4. P. 2491-2504.
18. Guo J., Kang S., Huang J., Zhang Q., Tripathee L., Sillanpää M. Seasonal variations of trace elements in precipitation at the largest city in Tibet, Lhasa // Atmospheric Research. 2014. Vol. 153. P. 87-97.
19. Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Korlyakov I.D., Kasimov N.S. Contamination of urban soils with heavy metals in Moscow as affected by building development // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 636. P. 854-863.
20. Landing W.M., Caffrey J.M., Nolek S.D., Gosnell K.J., Parker W.C. Atmospheric wet deposition of mercury and other trace elements in Pensacola, Florida // Atmospheric Chemistry and Physics. 2010. Vol. 10. P. 4867-4877.
21. Pant P., Harrison R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review // Atmospheric Environment. 2013. Vol. 77. P. 78-97.
22. Polyakova O.V., Artaev V.B., Lebedev A.T. Priority and emerging pollutants in the Moscow rain // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 645. P. 1126-1134.
23. Popovicheva O., Ivanov A., Vojtisek M. Functional factors of biomass burning contribution to spring aerosol composition in a megacity: combined FTIR-PCA analyses // Atmosphere. 2020. Vol. 11. Article ID 319. doi: 10.3390/atmos11040319
24. RAIS. The Risk Assessment Information System. U.S. EPA, 2020. URL: https://rais.ornl.gov/
25. Ramírez O., Sanchez de la Campa A.M.., Amato F., Moreno T., Silva L.F., de la Rosa J.D. Physicochemical characterization and sources of the thoracic fraction of road dust in a Latin American megacity // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 652. P. 434-446.
26. Reid J.S., Koppmann R., Eck T.F., Eleuterio D.P. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles // Atmospheric Chemistry and Physics. 2005. Vol. 5. P. 799-825.
27. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on geochemistry. Vol. 4 / Ed. by H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier Science, 2014. P. 1-51.
28. Santiago D.A., Longo A.F., Ingall E.D., Diaz J.M., King L.E., Lai B., Weber R.J., Russell A.G., Oakes M. Characterization of selenium in ambient aerosols and primary emission sources // Environmental Science & Technology. 2014. Vol. 48. P. 8988-8994.
29. Song F., Gao Y. Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast // Atmospheric Environment. 2009. Vol. 43. Iss. 32. P. 4903-4913.
30. Vlastos D., Antonopoulou A., Lavranou A., Efthimiou I., Dailianis S., Hela D., Lambropoulou D., Paschalidou A.K., Kassomenos P. Assessment of the toxic potential of rainwater precipitation: First evidence from a case study in three Greek cities // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 648. P. 1323-1332.

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN MICROPARTICLES WASHED OUT BY RAINS FROM THE ATMOSPHERE: A MOSCOW CASE STUDY

Vlasov D.V., Eremina I.D.
Lomonosov Moscow State University

Enrichment of microparticles washed out by the rains from the atmosphere with potentially toxic elements (PTEs – Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W, and Zn) was estimated in April-July 2018 during the experiment at the Meteorological Observatory of Lomonosov Moscow State University. Microelement composition of atmospheric particles that precipitate to the ground is poorly studied in Moscow, which determines the relevance of this study. The highest enrichment is determined for Se, Pb, Sb, Bi, significant for Sn, W, Zn, Cu, Cd, Mo, moderate for As and Fe, minimal for the remaining PTEs. The main sources of PTEs are transport and industrial impact, biomass burning, blowing of soil particles and resuspension of road dust. Enrichment of microparticles with Sb, Mo, As, Pb, and Cu in summer relatively to spring is 1.4–2.5 times higher due to more intense anthropogenic impact. In spring, due to the active biomass burning outside of Moscow, enrichment with Se increases by 3.5 times compared to the summer. Seasonal differences in microparticles enrichment with other PTEs are insignificant.