

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ФРАКЦИЯХ АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ

Е.П. Янин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва,
yanin@geokhi.ru

Рассмотрены дисперсный состав атмосферных аэрозолей и особенности распределения химических элементов в гранулометрическом спектре твердых частиц. Химические элементы, поступающие в атмосферу в основном от техногенных источников (широкая группа тяжелых металлов, Br, Se, As, Sb), концентрируются в основном в частицах размером менее 1 мкм. Это способствует их дальнему переносу от источников загрязнения, увеличивает период выведения из миграционных потоков, способствует интенсивному накоплению в воздухе при застойных метеоусловиях. Матричные элементы, поступающие в основном из природных источников (Al, Fe, Si, Na), обычно связаны с более крупными фракциями аэрозоля твердых частиц (размером 3–5 мкм и больше).

Аэрозоли твердых частиц, присутствующие в атмосфере, являются ее важнейшим компонентом и во многом определяют качество среды обитания человека. Обычно находящиеся в атмосфере твердые частицы разделяют на собственно пыль, к которой относятся частицы с диаметром более 1 мкм [10, 21], и на аэрозоли твердых частиц (размером менее 1 мкм) [3]. Частицы, имеющие диаметр меньше 0,001 мкм, называют ядрами Лйткена.

Пыль (dust) – общий термин, которым, согласно дефиниции Международной организации стандартизации (МОС), обозначают твердые частицы разного размера и происхождения, способные некоторое время оставаться в газе (воздухе) в виде суспензии [20]. Стандарты различных стран могут дополняться конкретными размерами частиц. Не следует отождествлять пыль с аэрозолем. Аэрозоль (aerosol) – это, по определению МОС, суспензия в газовой среде твердых или жидких частиц, имеющих крайне низкую скорость осаждения [20]. Твердые частицы дают «аэрозоль твердых частиц» (не рекомендуется использовать термин «твердый аэрозоль»), жидкие частицы – «аэрозоль жидких частиц» (не рекомендуется использовать термин «жидкий аэрозоль»). Если взвешенные в воздухе частицы образуются в результате измельчения твердых или жидких материалов или распыления порошков под действием тока воздуха или вибрации, то они называются дисперсионными аэрозолями. Аэрозоли, формирующиеся при конденсации перенасыщенных паров или в результате химического взаимодействия газов с образованием нелетучего продукта, носят название конденсационных аэрозолей [12]. Необходимо отметить, что атмосферный аэрозоль представляет собой не только инородное включение, но и является продуктом процессов, протекающих в атмосфере с различными пространственно-временными масштабами. Формирующиеся в ходе таких процессов твердые примеси часто называют вторичными частицами, тогда как твердое вещество, возника-

нощее при диспергировании материала на поверхности земли и поступающее в атмосферу, образует первичные частицы [3]. Атмосферные аэрозоли характеризуются определенными размерами, физико-химическими свойствами, химическим составом и минералогическими особенностями.

Аэрозоли по массе их вклада в атмосферу составляют всего лишь – 10^{-8} – 10^{-9} долей, однако на них, например, приходится до 90% оптических свойств атмосферы континентальных районов и до 99% – в городах. Аэрозоли являются ядрами конденсации и оказывают активное воздействие на процессы облако- и осадкообразования, они влияют на активность вихрей в атмосфере; в глобальном масштабе они выступают главным, после облаков, регулятором потоков солнечной радиации в земной атмосфере, оказывают влияние на климат. Аэрозоли играют важную роль в глобальных биогеохимических циклах некоторых химических элементов [9, 10, 15, 16, 17, 24, 30]. Именно с аэрозолями связано нахождение в атмосфере многих химических элементов и особенно тяжелых металлов (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации химических элементов, связанных с атмосферными аэрозолями, в различных районах Европы, Азии, Америки и Океании [2]

Элемент	Концентрация, нг/м ³	Элемент	Концентрация, нг/м ³
Ag (серебро)	0,005–22	Lu (лютеций)	0,01–0,24
Al (алюминий)	0,32–6200	Mg (магний)	0,32–3000
As (мышьяк)	3–190	Mn (марганец)	0,05–910
Au (золото)	≤ 0,01	Na (натрий)	2,7–7500
Ba (барий)	0,2–140	Nd (неодим)	3,2–6
Be (бериллий)	0,16–0,50	Ni (никель)	0,35–315
Bi (висмут)	≤ 0,63	Rb (рубидий)	1,37–30
Ca (кальций)	0,15–7000	Sb (сурьма)	0,001–63
Cd (кадмий)	0,003–300	Sc (скандий)	0,0009–3,8
Ce (церий)	0,001–20	Se (селен)	0,004–300
Co (кобальт)	0,0004–23	Si (кремний)	228–4250
Cr (хром)	0,0025–144	Sm (самарий)	0,0008–1,4
Cs (цезий)	0,02–0,76	Sn (олово)	0,17–71,6
Cu (медь)	0,025–4000	Ta (тантал)	0,11–0,47
Eu (европий)	0,02–24	Tb (тербий)	0,07–0,3
Fe (железо)	0,5–17000	Te (теллур)	≤ 4000
Ga (галлий)	0,25–1,4	Th (торий)	0,05–4
Gd (гадолиний)	0,25–1,6	Ti (титан)	30–280
Hf (гафний)	0,03–1,7	U (уран)	0,10–1,47
Hg (ртуть)	0,12–50	V (ванадий)	0,0006–600
In (индий)	0,03–2,1	W (вольфрам)	0,2–18
K (калий)	0,14–10400	Yb (иттербий)	0,02–1,2
La (лантан)	0,00021–9,1	Zn (цинк)	0,008–5800

Изучение аэрозолей твердых частиц при оценках состояния окружающей среды часто ограничивается определением их двух основных параметров – элементного состава и концентрацией химических элементов. Однако для понимания механизмов образования и трансформации аэрозолей, изучения процессов воздушной миграции связанных с ними химических элементов, а также для объективной оценки эколого-гигиенической опасности

техногенного загрязнения атмосферного воздуха необходимо знать дисперсный (гранулометрический) состав аэрозолей и распределение химических элементов в их гранулометрическом спектре [5, 19]. Особое значение имеет изучение геохимических особенностей поступающей в атмосферу промышленной пыли [25].

Химический состав и поведение аэрозолей в атмосфере (дальность переноса, степень воздействия на человека и природу и др.) существенным образом связаны с их размерами. Воздействие воздуха на человека также в значительной мере определяется размером и химическим составом атмосферных аэрозолей. В частности, по данным Г.И. Айнбротта [11], в нижние органы дыхания человека достаточно легко проникают главным образом тонкие частицы (размером менее 1 мкм), тогда как более крупные частицы осаждаются преимущественно в легочных альвеолах. Таким образом, с гигиенической точки зрения тонкие частицы представляют наибольшую опасность для человека (рис. 1, 2). Способностью наиболее тонких атмосферных частиц проникать в легкие человека объяснялось, например, увеличение заболеваемости населения в г. Лондоне в течение нескольких лет из-за интенсивного развития городского смога [4]. Присутствие в городском воздухе тонких твердых частиц во многом обусловлено тем, что очистные сооружения на предприятиях и электростанциях в первую очередь удаляют грубодисперсные частицы, тогда как тонкодисперсные частицы не задерживаются в них и поступают в атмосферный воздух.

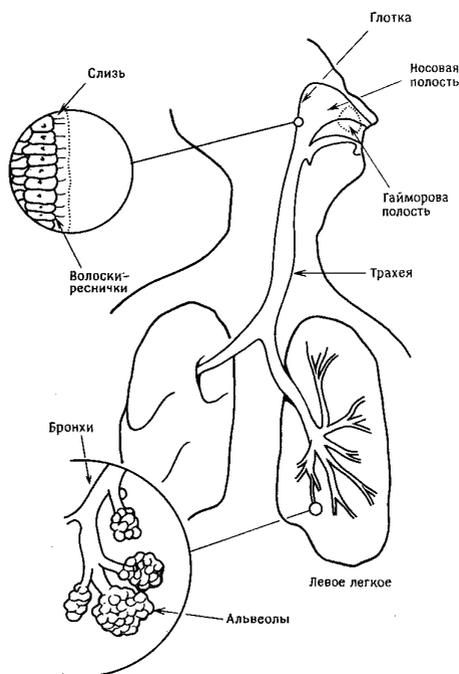


Рис. 1. Схематическая диаграмма системы дыхания человека [3].

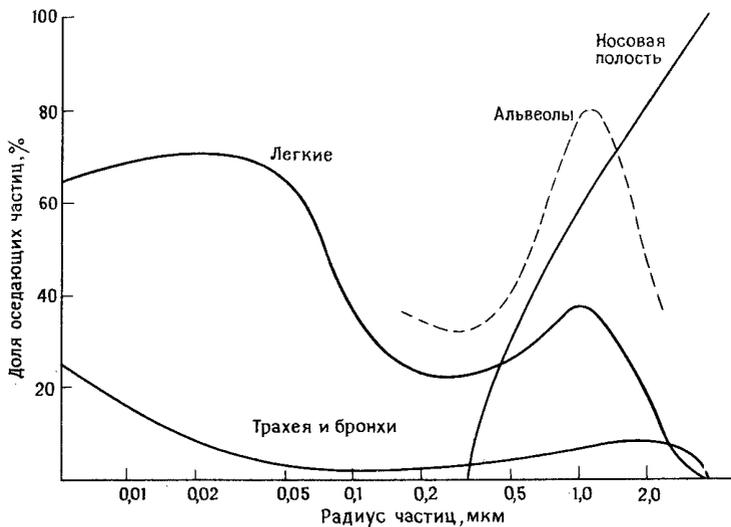


Рис. 2. Доля частиц различных размеров, оседающих в разных участках дыхательных путей [3].

В табл. 2 приведены данные, характеризующие средние содержания твердых частиц разного размера и их объемных концентраций в чистом воздухе при общем количестве в один миллион частиц. Как видим, максимальное количество частиц (917000) в единице объема воздуха при объемной концентрации в 1% характерно для их самых тонких фракций (0–0,5 мкм). При увеличении размера частиц от 0,5 до 30 мкм их доля в общем загрязнении воздуха уменьшается; максимальная объемная концентрация (52 и 28%) отмечена для частиц с размером 5–10 и 10–30 мкм соответственно.

Таблица 2

Среднее количество твердых частиц определенного размера в чистом воздухе [2]

Диапазон размера частиц, мкм	Средний размер частицы, мкм	Число частиц (в данном диапазоне размеров на миллион), ppm	Объемная концентрация (или массовая при средней плотности газа), %
0–0,5	0,25	917000	1
0,5–1	0,75	67900	2
1–3	2	10800	6
3–5	4	2500	11
5–10	7,5	1750	52
10–30	20	50	28
0–30	15	1000000	100

Натурные наблюдения показывают, что в природных условиях частицы, радиус которых находится в пределах 0,1–1 мкм, включают в себе заметную, нередко подавляющую часть массы атмосферного аэрозоля [3]. Так, изучение гранулометрического состава аэрозолей над Северной Атлантикой показало, что в умеренной гумидной зоне аэрозоли представлены преимущественно тонкопелитовым материалом с медианным размером частиц около 1 мкм, причем большую часть аэрозолей составляют субмикронные частицы (табл. 3). Доля частиц размером более 5 мкм составила всего 2,3%. Частицы менее 2 мкм были представлены преимущественно терригенным литогенным материалом. В аридной зоне в гранулометрическом спектре аэрозолей доминировали частицы субмикронного размера (< 1 мкм), менее 30% приходилось на частицы размером 1–5 мкм и менее 1% – на фракции крупнее 5 мкм. Это свидетельствует, прежде всего, о преобладании в составе аэрозолей минерального вещества. В экваториальной зоне в аэрозолях также доминировали частицы субмикронного размера (более 60%), содержание частиц размером 1–5 мкм составляет 37,5%, фракций крупнее 5 мкм – чуть более 2%.

Таблица 3

Гранулометрический состав бессолевого части аэрозолей в приземном слое разных климатических зон Северной Атлантики [18]

Климатические зоны	Размерные градации, мкм			
	< 1	1–2	2–5	> 5
Умеренная гумидная	50,7	34,3	12,7	2,3
Аридная и полуаридная	70,6	16,3	12,3	0,8
Экваториальная гумидная	60,3	25,2	12,3	2,2

Одни из первых наиболее полных исследований дисперсного состава атмосферных аэрозолей были выполнены Уитби с сотрудниками [40, 41]. Они установили двухмодовый характер распределения частиц по размерам в периоды интенсивного загрязнения атмосферы. В данном случае первый максимум функции объемного распределения частиц приходился на 0,3 мкм, второй – на 7–10 мкм, минимум – на 2 мкм. На частицы размером > 7–10 мкм приходилась небольшая часть от их общего объема и общей массы. Первый пик функции распределения, как считают авторы цитируемых работ, обусловлен процессами конденсации продуктов фотохимического разложения на частицах размером менее 0,1 мкм.

Важной, можно сказать, основной характеристикой распределения химических элементов по частицам различных размеров является массовый медианный диаметр (ММД) (на аэрозольных частицах диаметром $D \leq \text{ММД}$ содержится 50% общей массы конкретного химического элемента). Авторы [19] приводят усредненные К. Рэнном по многочисленным измерениям в разных районах мира данные, полученные к 1976 г. (табл. 4, графа 1). Основной закономерностью является сосредоточение явно «техногенных» элементов (V, Zn, Sb, Pb, Br, Hg, As, Se и др.) на частицах малых размеров с ММД близким к 1 мкм. Так называемые матричные («природные») элементы (Al, Fe) связаны преимущественно с более крупными частицами. Обобщение результатов исследований, выполненных в трех различных районах Сибири, показали следующее (графы 2–4 в табл. 4). Для первого района (графа 2) установлены высокие значения ММД для Fe, Al, La, Na, Sm, Sc, близкие среднемировым значениям (графа 1) и в несколько раз превышающие ММД

для остальных элементов. Считается, что источниками поступления этих элементов в атмосферу являются почвенная пыль и угольная летучая зола. Значения ММД для «техногенных» элементов (Zn, V, Sb, Cd, Cu), как и в других районах мира, обычно не превышают 1 мкм, что, безусловно, потенциально увеличивает вероятность их поступления в живые организмы воздушным путем. По мнению [19], при мониторинге состояния атмосферного воздуха достаточно осуществлять разделение аэрозолей на две наиболее характерные фракции с размерами частиц менее и более 2 мкм. Именно на аэрозольных частицах с $D < 2$ мкм, достаточно эффективно улавливаемых легкими человека, преимущественно концентрируются такие токсичные элементы, как Se, Zn, Cd, Cu, V, Sb, As и др. Крупные частицы при прочих равных условиях менее опасны для человека, хотя нередко именно они доминируют (по массе) в составе атмосферного аэрозоля.

Таблица 4

Массовые медианные диаметры несущих частиц, мкм [19]

№	Аэро-золь	Fe	Al	Na	K	Cu	Zn	V	Sb	As	Mn
1	–	3,0	5,0	3,0	3,0	1,8	1,5	1,0	1,0	1,0	2,0
2	1,4	4,0	5,0	3,5	1,4	–	<0,5	1,1	0,6	1,4	0,8
3	4,9	1,2	0,5	2,1	0,9	<0,5	<0,5	0,7	0,9	0,9	1,1
4	2,0	1,3	<0,5	2,5	–	<0,5	1,0	0,6	1,1	2,0	<0,5

Окончание табл. 4

№	Cd	Br	Cr	Ce	La	I	Co	Sm	Sc	Th	Au	In
1	2	0,9	3,0	4,0	4,0	0,6	1,5	5,0	5,0	5,0	5,5	1,5
2	–	0,5	1,1	–	4,8	1,9	3,0	4,6	4,5	1,9	0,8	0,5
3	–	0,8	1,6	0,9	–	1,5	1,5	–	0,8	–	0,7	1,5
4	0,9	0,9	–	–	–	–	0,8	–	–	–	0,9	0,9

Имеются данные [30], что Pb, Cd, Sb, Se, As и некоторые другие элементы, присутствующие в летучей угольной золе, выбрасываемой электростанциями, испаряются при горении угля и имеют меньшие диаметры несущих частиц, нежели нелетучие матричные элементы (Fe, Si, Mg). Источниками субмикронных частиц, обогащенных легколетучими токсичными элементами, проникающих в легкие человека, по-видимому, являются не только процессы высокотемпературного сжигания топлива, но и многие пирометаллургические процессы (металлургические предприятия и т. п.).

Южно-корежскими специалистами изучено распределение Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb в различных фракциях аэрозолей, присутствующих в воздухе г. Сеула [38]. Установлено, что наибольшее количество железа и марганца содержится в крупных частицах (размером > 2 мкм), свинца и никеля – в мелких частицах (< 2 мкм), медь и цинк обнаружены примерно в одинаковых содержаниях в обеих указанных фракциях частиц. Увеличение концентраций железа и марганца в весеннее время объяснялось авторами цитируемой статьи переносом пыли с территории Китая, а увеличение содержания никеля и свинца в зимний период – уменьшением вертикальной дисперсии.

Изучение состава аэрозолей, выполненное на территории Новосибирской области и в Новосибирском Академгородке, установило следующие концентрации металлов в атмосферном воздухе: Ca (690–2200 нг/м³), Fe

(290–980 нг/м³), Pb (8–90), Ti (50–286), Zn (10–58), Mn (3–26), Sr (3–19 нг/м³) [29]. Более высокие содержания практически всех элементов наблюдались в зимнее время, что объяснялось безветренной погодой и очень слабой конвекцией в атмосфере при низких температурах. Кроме того, снегопады вызывают резкое (в 5–6 раз) снижение запыленности атмосферы. В зимний период отмечался также рост концентрации субмикронных частиц в приземном слое атмосферы и снижение количества крупных частиц. Установлено, что около половины элементов, особенно Ca, Ti, Rb и Sr, концентрируются во фракции аэрозоля крупнее 1,3 мкм. Примерно равномерно между фракциями (< 1,3 и > 1,3 мкм) распределяются V, Pb, As. В более тонкой фракции аэрозолей накапливаются Cr, Ni, Br, в меньшей степени Cu, иногда Pb. Влияние техногенных источников прослеживалось на расстоянии до 20 км от города и определялось по изменению уровней содержаний химических элементов и их распределению по фракциям аэрозолей. Измерения размеров (в диапазоне от 10⁻³ до 10² мкм) атмосферных аэрозолей в Новосибирской области и в районе оз. Байкал показали, что формы кривых распределения в обоих случаях практически совпадают [17]. В целом на формирование размеров атмосферных аэрозолей в Сибири оказывают влияние процессы глобального масштаба. Здесь совокупность химических элементов, содержащихся в аэрозолях, можно разбить на три класса в зависимости от их распределения по частицам разного размера. Первый класс включает аэрозоли, в которых элементы (Ca, Ti, Fe, Rb, Sr, Y, Zr и др.) в основном (до 98%) находятся в грубо-дисперсной фракции (D > 1 мкм). Эти частицы образуются в результате ветровой эрозии почв. Ко второму классу относятся аэрозоли, в которых элементы (Sc, V, Si, Br и др.) главным образом (до 64%) концентрируются в субмикронной фракции (D < 1 мкм). Это частицы техногенного происхождения. К третьему классу относятся частицы, в которых элементы (такие как Mn, Zn, As, Pb и др.) достаточно равномерно распределены по всему спектру размеров (аэрозоли смешанного типа). Данные, полученные для береговой зоны Южного Байкала, свидетельствует о том, что для частиц субмикронных размеров устанавливаются две моды: нуклеационная и аккумуляционная [23]. На долю последней приходится до 70% массовой концентрации аэрозолей. В среднем за период наблюдения концентрация частиц диаметром меньше 1 мкм составляла 12 мкг/м³, а крупнее 1 мкм – около 5 мкг/м³. В химическом составе на сульфатный компонент анионы приходилась основная часть (35–40%) массы аэрозолей; в катионах доминировал натрий и кальций. Авторы цитируемой работы считают, что значительные колебания массовой концентрации исследованных ионов связаны как с крупномасштабными процессами переноса примесей, так и с локальными источниками их поставки. В целом для района Южного Байкала соответствует версия «удаленного континентального аэрозоля». Согласно [22], химический состав аэрозолей над акваторией центральных районов оз. Байкал сравнительно однороден: основная масса (около 60%) растворимых компонентов (гидрокарбонаты, сульфаты, водород, кальций и аммоний) связана с частицами размером менее 1 мкм.

По данным [34], тяжелые металлы в атмосферном аэрозоле в районе г. Мончегорска (Кольский полуостров) связаны с частицами разного размера. Так, Pb и As присутствовали в основном в составе тонкодисперсного аэрозоля (диаметром частиц менее 1 мкм), Cu и Ni – были связаны с частицами размером 1–10 мкм. Среднее отношение общей массы частиц всех размеров Cu/Pb и Cu/As составляло 10 и 16 соответственно. Авторы справедливо по-

лагают, что техногенные выбросы Pb и As переносятся (в составе более тонких частиц) на большие расстояния, нежели Cu и Ni.

Авторы [37], изучавшие аэрозоли в пригороде Вильноса, разделили их по размеру (диаметру) на 4 группы: 1) более 1,7 мкм, 2) 1,7–0,75 мкм, 3) 0,75–0,15 мкм, 4) менее 0,15 мкм. Независимо от наличия снежного покрова концентрации металлов составили (в нг/м^3): Pb около 50; Mo – 1,5, V – 80; Sn и Ni – 25–35; Cr – 40. С самой крупной фракцией аэрозолей было связано около 3% Pb, Mo и V, 5–7% Sn и Ni, 12–17% Cr. Уровни содержания Mn и Ti (при наличии снежного покрова) составляли 53 и 54 нг/м^3 , без снежного покрова – 87 и 121 нг/м^3 соответственно. Авторы цитируемой работы, исходя из того, что при наличии снежного покрова доля последних двух элементов (от общей массы) в крупной фракции составила 12 и 19%, без снега – 28 и 32% соответственно, делают вывод о почвенном происхождении аэрозолей-носителей Mn и Ti.

В работе [39] осуществлено разделение (фракционирование) твердых частиц, содержащихся в выбросах ТЭЦ (мощностью 745 МВт и потребляющей 3,8 млн. т угля-лигнита в год), на частицы с диаметром > 8 мкм, 8,9–4,7 мкм и 4,7–1,25 мкм. Были рассчитаны коэффициенты обогащения для каждого химического элемента (по сравнению с исходным углем каждой фракции). Наибольшие коэффициенты обогащения Br, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, W, Zn наблюдались во фракции 1,25–4,7 мкм, т. е. в наиболее тонкой из выделенных при исследовании.

Фракционирование аэрозоля, отобранного в пределах национального парка Хортобадь (Венгрия), показало, что в крупных фракциях частиц (10–2 мкм) среднегодовое общее содержание изученных химических элементов составило 2018 нг/м^3 ($\text{Si} > \text{S} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{K}$), в тонкой фракции (< 2 мкм) – около 2713 нг/м^3 ($\text{S} > \text{K} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Zn}$) [28]. Средние концентрации элементов природного происхождения (Al, Si, Ca, Ni, Fe, Ba) в крупной фракции закономерно заметно выше летом, нежели зимой, когда почва покрыта слоем снега. Элементы явно техногенного происхождения (S, Cl, K, V, Mn, Cu, Zn, Br, Pb) концентрировались, в основном, в тонкой фракции, причем в зимний (отопительный) период их содержание в аэрозоле заметно увеличивалось.

По сведениям, приводимых в [14], определение содержания соединений серы в аэрозолях в десяти пунктах полуострова Флорида (США) показало, что сульфаты связаны с частицами размером $0,25 \leq D \leq 4$ мкм, причем в основном с частицами, имеющими $D < 2$ мкм. Главным компонентом аэрозольного вещества являлся сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; обнаруживалась также серная кислота. Непрерывные измерения в Альпах показали, что в чистом горном воздухе главными компонентами аэрозолей являлись ионы NH_4^+ и SO_4^{2-} . Исследование состава аэрозолей на Канадской арктической базе Алерт (острове Элсмир территории Нунавут, Канада, в 837 км от Северного полюса) установило, что свыше 80% (от их общей массы) V, Br, I, Sb, As, Zr и SO_4^{2-} было связано с частицами диаметром менее 2,5 мкм; ион NO_3^- – преимущественно с грубыми частицами, Cl – с частицами диаметром 1,72–6 мкм, Na – с частицами 0,49–1,72 мкм [27]. Это, по мнению указанных авторов, связано с взаимодействием серной кислоты с нитратами и хлоридами в субмикронных частицах и испарением HNO_3 и HCl . Химические элементы, присутствующие в тонкой фракции аэрозолей, были разделены на 6 групп: техногенные (Mn, As, Sb, U, Zn, Al), морские солевые (Cl, Na),

иодно-бромные (I, Br), фотохимические (Br, O₃), почвенные (Ca, Al) и специфические (Sm). На протяжении всего периода исследований наблюдались выраженные антикорреляции между O₂ и аэрозолями Br (в отличие от других галогенов).

Исследования распределения химических элементов по размерам несущих частиц, выполненные А.А. Волохом [7] с помощью проточного импактора в фоновом районе Тверской области в осенний период, показали, что существует выраженная дифференциация многих элементов по степени их концентрирования на тонких (< 2 мкм) и грубых (2–10 мкм) частицах. В составе тонких частиц по интенсивности накопления доминировали тяжелые металлы (Cr, Zn, Cd, Ni, Pb, V). Это обуславливает их активную миграцию, увеличивает период выведения из атмосферы и способствует накоплению в воздухе при застойных метеоусловиях. С крупными аэрозолями твердых частиц в основном ассоциировались матричные («природные») элементы (Ti, Si, Ca, Al, Na, Mg, Fe), в меньшей степени Cd, Cu, Ba. Такие металлы, как V, Cr, Pb, Ag, Zn, Sn, в основном концентрировались в частицах размером 0,03–2 мкм (табл. 5). Повышенные содержания химических элементов в аэрозолях в пределах фоновой территории автор цитируемой работы объяснит их дальним переносом от промышленных центров. Более детальные исследования распределения химических элементов в гранулометрическом спектре аэрозолей твердых частиц в разных районах показало, что Co, Ag, Sn, V, Cr, Zn, Sb, B, Se, Pb, As, Br, Hg в основном были связаны с частицами размером меньше 2 мкм [6, 7].

Таблица 5

Распределение химических элементов в разных частицах аэрозолей фоновой территории, %

Химический элемент	Размер частиц, мкм	
	0,03–2	2–10
Титан	26	74
Кремний	29	71
Кальций	29	71
Барий	38	62
Алюминий	39	61
Медь	40	60
Кадмий	39	61
Натрий	44	56
Магний	45	55
Марганец	45	55
Железо	47	53
Никель	49	51
Серебро	57	43
Олово	64	36
Ванадий	68	32
Хром	69	31
Цинк	72	28
Бор	76	24
Свинец	81	19

В работах [26, 31], основанных на исследованиях в бассейне Амазонки (Бразилия), атмосферные частицы разделялись на фракции с диаметром 2–10 мкм (грубая фракция) и < 2 мкм (тонкая фракция). Были идентифицированы аэрозоли, поступающие в атмосферу из 4-х источников: почвенная пыль (с ней связаны Al, Ca, Ti, Mn, Fe); горение биомассы – лесные пожары (черный углерод, K, Cl); растения (K, S, Ca, Mn, Zn); морская соль (Cl). Установлено, что в тонкой фракции (< 2 мкм) доминировали аэрозоли, являющиеся продуктами горения биомассы, и аэрозоли растительного происхождения, причем «аэрозоли горения» являлись основным компонентом атмосферного загрязнения в сухой период года на 2-х станциях наблюдения из 3-х. Максимальные концентрации аэрозолей достигали 700 мкг/м³. Качественный элементарный состав аэрозолей горения и аэрозолей растительного происхождения в течение длительного времени оставался относительно постоянным. Общее содержание ртути в воздухе в районе известного золоторудного района Алта-Флореста варьировалось в пределах 20–5800 нг/м³. На долю ртути, связанной с аэрозолями твердых частиц, приходилось до 5–20% от общего содержания металла в воздухе, причем до 70% его было связано с грубой фракцией (2–10 мкм) атмосферных частиц. Источником последних в основном является почва. Тонкая фракция, ассоциируемая главным образом с продуктами горения, способна переноситься воздушными потоками на тысячи километров от Амазонки. Установлена прямая корреляционная связь между аэрозольной ртутью и Pt, Pb, Ag, а также рядом других металлов, в той или иной мере эмитируемых при использовании технологии амальгамирования. Исследования, выполненные в бассейне Великих озер (США), показали, что в воздухе сельской местности концентрации ртути составляли 1–86 нг/м³, в городских районах – 15–1200 нг/м³ [33]. Установлено бимодальное распределение атмосферных частиц по размерам. Массовый медианный диаметр тонкой моды приходился на 0,68 мкм, грубой – на 3,78 мкм. Содержание ртути в аэрозолях положительно коррелировало с общей запыленностью атмосферы. Вклад тонкой и грубой фракций частиц в общий поток сухого выпадения ртути из воздушной среды изменялся в течение года и зависел от метеорологических условий.

Исследования, выполненные на востоке и западе США, установили, что свинец находился в атмосферных частицах в широком диапазоне размера последних (от менее 50 нм до более 2 мкм) [35]. Его следовые количества были обнаружены в 5–25% частиц диаметром от 250 до 3000 нм (пробы отбирались как летательными аппаратами, так и наземными приборами). Установлено, что частицы с высоким содержанием Pb часто содержали щелочные металлы, Zn, Cu, Sn, As и Sb.

В работе [36] показано, что в атмосфере свинец может присутствовать как в составе аэрозоля твердых частиц, так и в виде свободных молекул. Это относится к целому ряду его соединений – бромидам, хлоридам, оксидам и др. Обычными аналитическими методами «молекулярный свинец» (существующий в парообразной форме) не учитывается. Использование особого оборудования позволило авторам цитируемой работы не только определить свинец, связанный с аэрозолями твердых частиц, но и уловить молекулярный свинец. Они установили, что концентрация свинца в воздухе существенно меняется в течение дня, причем ее максимум фиксируется в час пик на автомобильных дорогах. Заметное влияние оказывают также погодные условия. Так, содержание молекулярного свинца в воздухе в период теплой и очень влажной погоды составляло 100–200 мкг/м³, в прохладную и сухую

погоду оно оказалось существенно меньшим (0,1 мкг/м³). Авторы считают, что основным источником молекулярного свинца являлся тетраэтилсвинец, поступавший в атмосферу при сжигании или испарении бензина.

Авторами [8] был изучен элементарный состав аэрозолей в целом (аэрозольная фракция) и их субмикронной фракции (частиц размером < 0,03 мкм). Установлено, что химические элементы, содержащиеся в аэрозолях, разделяются на несколько групп. Первую группу образуют Na, Sc, Cr, Br, Se, содержания которых в общей пробе аэрозолей уменьшаются (в центре зоны техногенного загрязнения по сравнению с фоновыми участками), однако увеличивается их доля в субмикронной фракции. Вторую группу образуют Co и Eu, которые характеризуются ростом содержаний в аэрозольной фракции в зонах техногенного загрязнения. Третья группа (Ca и Fe) отличается стабильностью форм нахождения металлов в фоновых и техногенных районах. Четвертая группа включает Zn, Sb, Cs, La, Sm, Au и Th, для которых не установлено каких-либо явных закономерностей в распределении. Более детальное изучение распределения брома, содержание которого в субмикронной фракции закономерно увеличивалось в промышленных районах (особенно в зонах с интенсивным автомобильным движением), показало, что средняя концентрация его в аэрозоле составила 10,3 нг/м³ и значительно менялась в течение 9 дней опробования. Распределение брома по размерам несущих частиц было достаточно стабильное. Его содержание в субмикронной фракции в среднем составляло 31 нг/м³, что в 3 раза выше концентрации в аэрозольной фракции, но при этом отмечалась сильная изменчивость его уровней – от 2 до 128,5 нг/м³.

Достаточно давно установлен факт накопления разного количества органических веществ в различных по размеру частицах атмосферного аэрозоля. Например, разделение аэрозолей на фракции и определение в каждой из них концентрации органических веществ, выполненные в свое время на горе Канобили (Грузия), показали, что во фракции с минимальным диаметром частиц аэрозоля (0,1 мкм) содержалось до 40–70% органических веществ (табл. 6), имеющих достаточно сложный состав. В частности, анализ поверхностных слоев частиц атмосферных аэрозолей Новосибирской области и Байкальского региона методом вторичной ионной масс-спектрометрии показал, что их поверхностные слои (один-два монослоя) покрыты адсорбированными углеводородами, азотсодержащими соединениями и другими, более сложными соединениями, а также водой [13].

Таблица 6

Концентрация органического углерода во фракциях аэрозоля [1]

Содержание $S_{орг}$ в пробе, мкг/м ³	Доля $S_{орг}$ (в %) во фракциях аэрозоля разного диаметра (мкм)					
	2,35	1,7	0,85	0,5	0,25	0,1
0,87	8,1	9,2	13	5,9	5,3	58,5
0,51	7,4	3,5	8,2	9,2	10,7	61
0,86	8,8	8,8	18,1	15,2	10,8	38

Таким образом, установление дисперсного состава атмосферных аэрозолей с изучением особенностей распределения химических элементов в их гранулометрическом спектре имеет важное значение для понимания процессов миграции и трансформации поллютантов в атмосфере и для оценки вероятности их поступления в организм человека. С этой точки зрения осо-

бую роль играют тонкие (субмикронные) частицы, с которыми нередко связаны наиболее высокие уровни и основная масса тяжелых металлов и некоторых других химических элементов. Характерной особенностью является концентрирование химических элементов, поступающих в атмосферу в основном от техногенных источников (широкая группа тяжелых металлов, бром, селен, мышьяк, сурьма), в частицах размером менее 1 мкм. Это определяет вероятность их дальнего переноса от источников загрязнения, увеличивает период выведения из воздушных миграционных потоков и способствует интенсивному накоплению в атмосферном воздухе при застойных метеоусловиях. Так называемые матричные элементы аэрозолей твердых частиц (Al, Fe, Si, Na), поступающие в основном из природных источников (почва, горные породы, морская соль), обычно связаны с более крупными фракциями (размером 3–5 мкм и больше). В общем случае в природных условиях частицы, радиус которых находится в пределах 0,1–1 мкм, заключают в себе большую часть массы атмосферного аэрозоля

Литература

1. *Андрюков В.П., Федорович Р.М., Фадеева Т.Н. и др.* Состав органического аэрозоля // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 2. – Л.: Гидрометеонздат, 1984, с. 97–104.
2. *Бретшнайдер Б., Курфюрст П.* Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 288 с.
3. *Бримблкумб П.* Состав и химия атмосферы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 352 с.
4. *Вилсон Р.* Особенности воздушного загрязнения // Экологические проблемы промышленных зон Урала. Сб. научн. трудов Междунар. научно-технич. конф. Т. 1. – Магнитогорск: МГМА, 1998, с. 10–15.
5. *Виноградова А.А., Малков П.П., Полисар А.В., Храмов Н.Н.* Элементный состав приземного атмосферного аэрозоля арктических районов России // Известия Академии наук. Физика атмосферы и океана, 1993, 29, № 2, с. 164–172.
6. *Волох А.А.* Оценка уровня загрязнения атмосферного воздуха территорий хозяйственного освоения: Автореф. дис. ... кандидата геол.-мин. наук. – М., 1992. – 22 с.
7. *Волох А.А.* Опыт контроля за загрязнением атмосферного воздуха металлами и летучими органическими соединениями на городских и фоновых территориях // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 40–58.
8. *Волох А.А., Горбунов А.В., Ревич Б.А.* Изучение физико-химических свойств атмосферного аэрозоля // Разведка и охрана недр, 1990, № 3, с. 33–36.
9. *Гинзбург А.С., Губанова Д.П., Минашкин В.М.* Влияние естественных и антропогенных аэрозолей на глобальный и региональный климат // Российский химический журнал (Журнал Российского химического об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 5, с. 112–119.
10. *Грабовский Р.П.* Атмосферные ядра конденсации. – Л.: Гидрометеонздат, 1956. – 164 с.
11. *Загрязнение воздуха и легкие:* Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1980. – 180 с.
12. *Защита атмосферы от промышленных загрязнений:* Справ. изд.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1988. – Т. 1. – 760 с.; Т. 2. – 712 с.

13. Иванов В.П., Трухан С.Н., Кочубей Д.П. и др. Химический состав поверхностных слоев частиц атмосферных аэрозолей (Новосибирская и Иркутская области) // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, 13, с. 51–63.

14. Павлов А.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. – 366 с.

15. Павлов А.С., Довгалок Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. – 194с.

16. Пажовкина Н.П., Артеха С.Н., Ерохин Н.С., Михайловская А.А. Аэрозоль и активность вихрей в атмосфере // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса, 2018, т. 15, № 3, с. 226–235

17. Куценогий К.П., Куценогий П.К. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований // Сибирский экологический журнал, 2000, № 1, с. 11–20.

18. Лукашин В.Н., Кловиткин А.А., Бобров В.А. и др. Химический состав аэрозолей Северной Атлантики // Океанология, 2018, т. 58, № 5, с. 781–791.

19. Пушкин С.Г., Михайлов В.А. Компараторный нейтронно-активационный анализ. Изучение атмосферных аэрозолей. – Новосибирск: Наука, 1989. – 125 с.

20. Терминологический словарь по загрязнению атмосферного воздуха: Пер. с англ. – Копенгаген: ВОЗ, 1982. – 156 с.

21. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с.

22. Филиппова У.Г. Химический состав аэрозолей разных размерных фракций в атмосфере на Байкальской природной территории: Автореф. дис. ... канд. географических наук. – СПб., 2011. – 23 с.

23. Ходжер Т.В., Буфетов Н.С., Голобокова А.П. и др. Исследование дисперсного состава аэрозолей на Ю. Байкале // География и природные ресурсы, 1996, № 1, с. 73–79.

24. Шевченко В.П. Роль аэрозолей в загрязнении морей и океанов тяжелыми металлами и климатических изменениях // Научный альманах, 2016, № 12-2(26), с. 394–404.

25. Янин Е.П. Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.

26. Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M., Martins J. Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon basin // J. Geophys. Res. D., 1994, v. 99, № 11, p. 22857–22868.

27. Barrie L.A., Staebler R., Toom D. et al. Arctic aerosol size-segregated chemical observations in relation to ozone depletion during polar Sunzise experiment // J. Geophys. Res. D., 1994, v. 99, № 12, p. 25439–25451.

28. Borbely-Kiss J., Koltay E., Szabo Gy. Elemental composition of rural aerosol collected in Hortobagy National Park, Hungary: Abstr. Eur. Aerosol. Conf., Delft, 9–12 Sept., 1996 // J. Aerosol Sci., 1996, v. 27, Suppl. № 1, p. 91–92.

29. Bufetov N.S., Kontzenogii K.P., Makarov V.I., Baryshev V.B. The dynamic of the changes in the atmospheric near large industrial towns // J. Aerosol Sci., 1995, v. 26, Suppl. № 1, p. 77–78.

30. Davison R.L., Natuch D.F.S., Wallace J.R., Evans C.A. Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on particle size // Environ. Sci. Technol., 1974, v. 8, p. 1107–1113.

31. Hacon S., Artaxo P., Gerab F. et al. Atmospheric mercury and trace elements in the region of alta Floresta in the Amazon Basin // Water, Air, and Soil Pollut., 1995, 80, № 1–4, p. 273–283.

32. *Harvath H.* Atmospheric aerosols, atmospheric optics and visibility // *J. Aerosol. Sci.*, 1994, 25, Suppl. № 1, p. 23–24.
33. *Keller G., Glinsorn G., Pirrone N.* Particulate mercury in the atmosphere: Its significance transport, transformation and sources // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1995, v. 80, № 1–4, p. 159–168.
34. *Kelley A., Jaffe A., Bakeanov A., Mahura A.* Heavy metals on the Kola Peninsula: Aerosol size distribution // *Sci. Total Environ.*, 1995, v. 160–161, c. 135–138.
35. *Murphy D.M., Hudson P.K., Cziczo D.J. et al.* Distribution of lead in single atmospheric particles // *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, № 7, p. 3195–3210.
36. *Robinson J.W., Rhodes L., Wolcott D.K.* The determination and identification of molecular lead pollutants in the atmosphere // *Analytica Chimica Acta*, 1975, № 78, p. 474–478.
37. *Sakabys I., Knietkus K.* Trace metals control and origin determination by a cascade impactor in the atmosphere // *Atmos. Phys.*, 1994, № 16, p. 127–128.
38. *Sohn D., Heo M., Kang C.* Particulate size distribution of heavy metals in the urban air of Seoul Korea // *Man and Ecosyst.: Proc. 8th World Clean Air Congr. The Hague, 11–15 Sept., 1989. Vol. 3. – Amsterdam etc., 1989, p. 633–638.*
39. *Stropnik B., Byrne A.R., Smodis B., Jacimovic R.* Air pollution monitoring in the salek valley. 2. Elemental composition of size-fractionated lignite coal-combustion particles during Sostanj TPP operation // *Acta chim. slov.*, 1994, v. 41, № 1, p. 65–82.
40. *Whitby K.T., Husar R.B., Liu B.Y.H.* The aerosol size distribution of Los Angeles smog // *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, v. 1., p. 177–204.
41. *Whitby K.T., Clark W.E., Marple V.A. et al.* Characterization of California aerosols. 1. Size distribution of freeway aerosols // *Atmos. Environ.*, 1975, v. 9, p. 463–482.