

Потенциально токсичные элементы в микрочастицах, вымываемых дождями из атмосферы (по данным Московского эксперимента)

Д.В. Власов (vlasgeo@yandex.ru), И.Д. Еремина (meteo@rambler.ru)

XIV Международный симпозиум
«Проблемы экоинформатики»
1-3 декабря 2020 г.

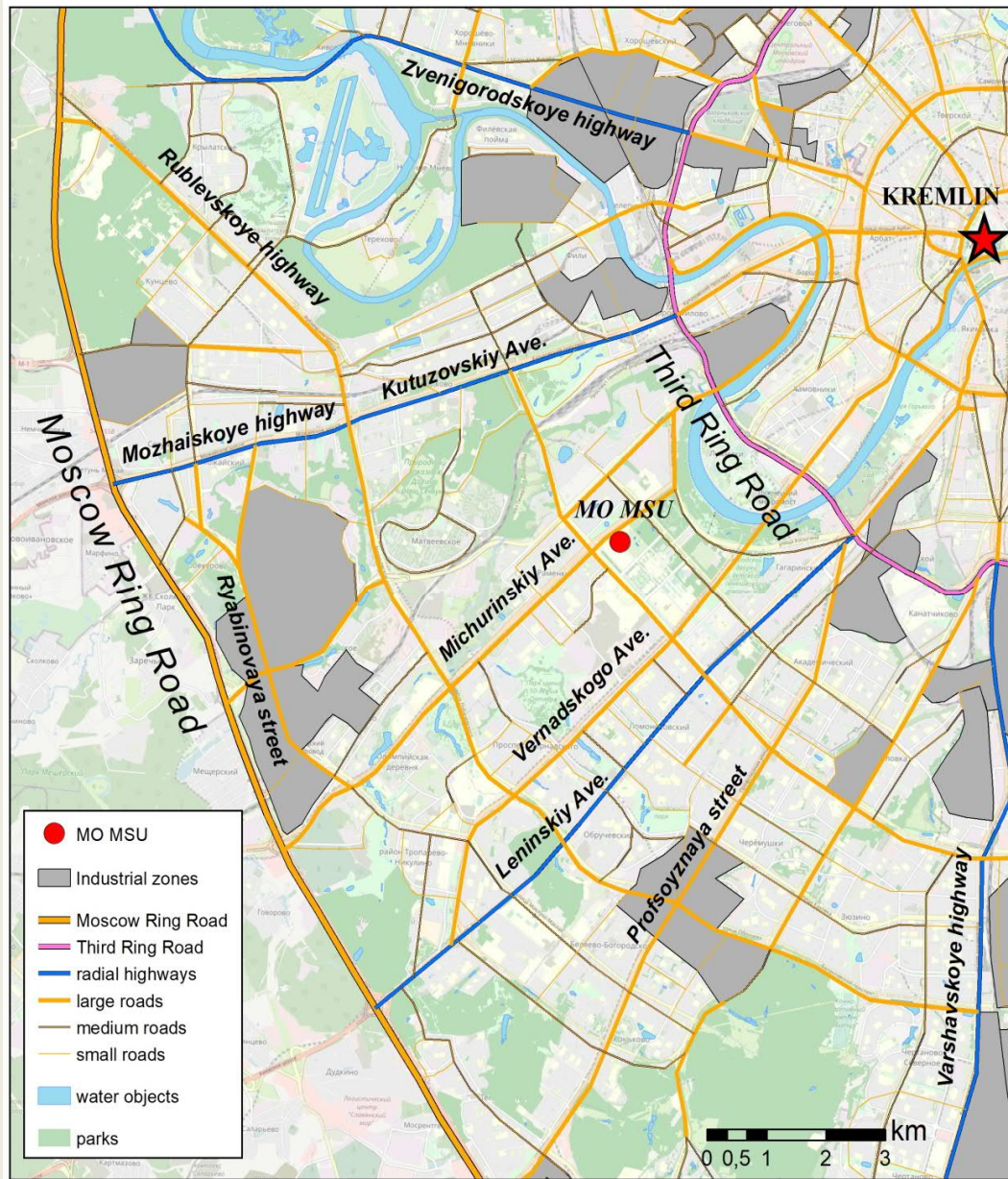
Актуальность и цель исследования

Атмосферные осадки в виде дождя являются важнейшим фактором самоочищения воздуха от атмосферных аэрозолей, микрочастиц и потенциально токсичных элементов (ПТЭ) за счет процессов внутриоблачного и подоблачного вымывания (Bayramoğlu Karşı et al., 2018).

Микроэлементный состав атмосферных осадков исследован подробно во многих городах мира. В Москве – крупнейшем мегаполисе Европы – на территории Метеорологической обсерватории Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МО МГУ) с середины 1950-х гг. проводится комплекс метеорологических наблюдений (Чубарова и др., 2014), а с 1982 г. также организован мониторинг физико-химических свойств и макрокомпонентного состава атмосферных осадков (Еремина, 2019). Изучено распределение органических соединений в отдельных пробах московских дождей (Polyakova et al., 2018). Однако детальный анализ загрязнения ПТЭ микрочастиц, вымываемых дождями из атмосферы, в Москве ранее не проводился.

Цель работы – оценить интенсивность обогащения микрочастиц ПТЭ и выявить различия между весенним и летним сезонами. Такие периоды выбраны, так как в это время наблюдается наибольшее разнообразие метеорологических условий, типичных для холодного и теплого сезонов года, и выбросов в атмосферу веществ от различных источников

Место проведения эксперимента



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 80x80 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.

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.

Химико-аналитические работы

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» (AAS.A.00255), национальной системе аккредитации (RA.RU.21ГП11), а также соответствует требованиям Международных стандартов ISO Guide 34:2009 и ISO/IEC 17025:2017.

Концентрации ПТЭ в микрочастицах, вымываемых осадками из атмосферы

ПТЭ	Весна (апрель–май), <i>n</i> =15		Лето (июнь–июль), <i>n</i> =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

Оценка степени обогащения ПТЭ микрочастиц, вымываемых из атмосферы дождями

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 (Al) в пробе осадков, K_i и K_{Al} – кларк i -го и нормирующего элемента (Al) в верхней части континентальной земной коры по (Rudnick, Gao, 2014).

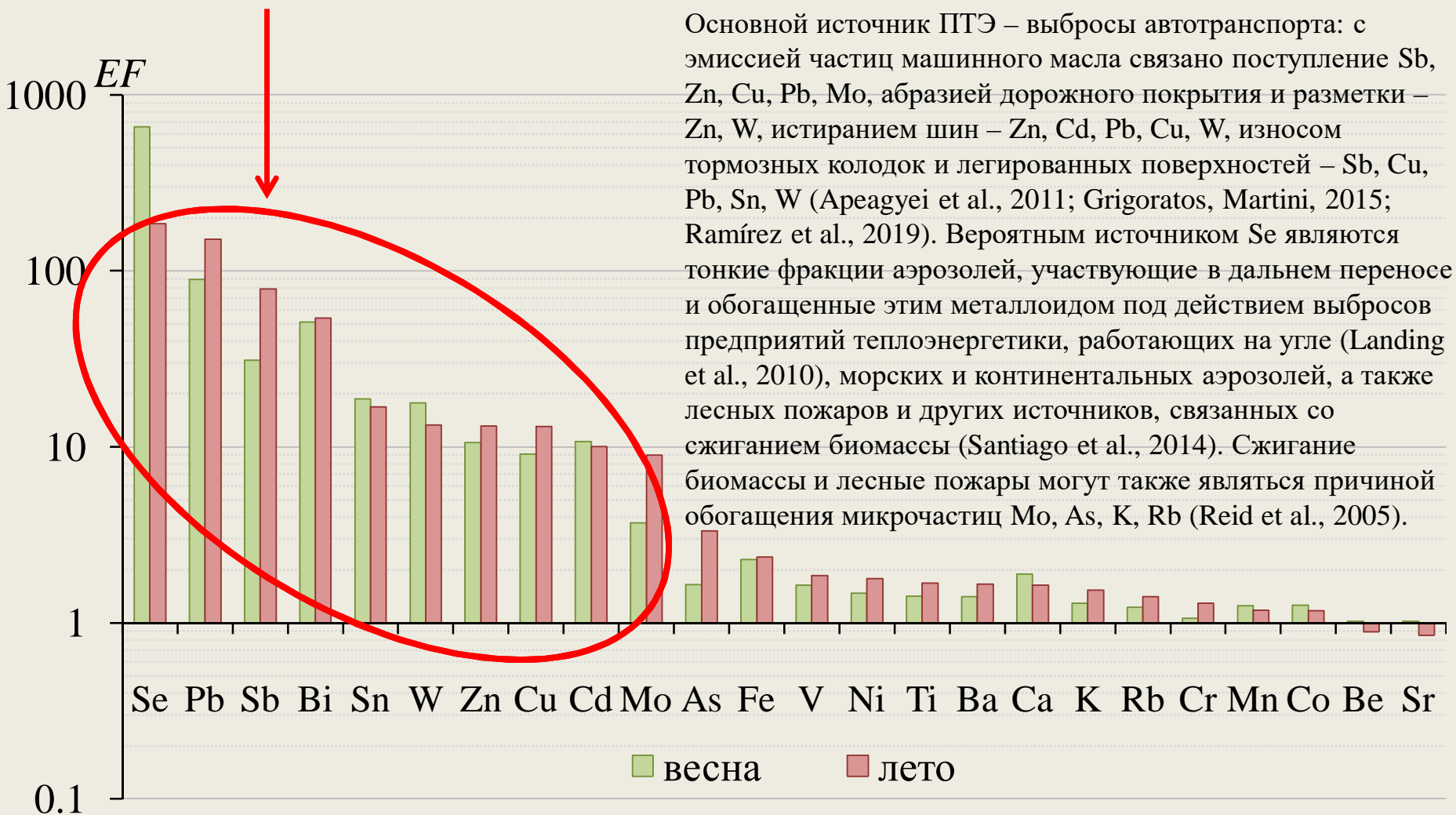
Значения $EF < 1$ указывают на преимущественное поступление элементов из земной коры, EF от 1 до 10 – действуют источники смешанного техногенно-терригенного происхождения, $EF \geq 10$ – ПТЭ имеют явно техногенное происхождение (Guo et al., 2014).

Для оценки уровня обогащения микрочастиц ПТЭ и соответствующего ему загрязнения использовались следующие градации EF (Alves et al., 2018):

- < 2 – минимальное обогащение и загрязнение,
- 2–5 – среднее,
- 5–20 – значительное,
- 20–40 – очень высокое,
- ≥ 40 – экстремально высокое.

Обогащение микрочастиц ПТЭ: техногенные источники поступления

Техногенное происхождение ($EF > 10$) в микрочастицах, вымываемых дождями в Москве, имеют Se, Pb, Sb, Bi, Sn, W, Zn, Cu, Cd, в отдельные эпизоды – Mo. Интенсивность обогащения микрочастиц Se, Pb, Sb и Bi экстремально высокая, Sn, W, Zn, Cu, Cd, Mo – значительная.



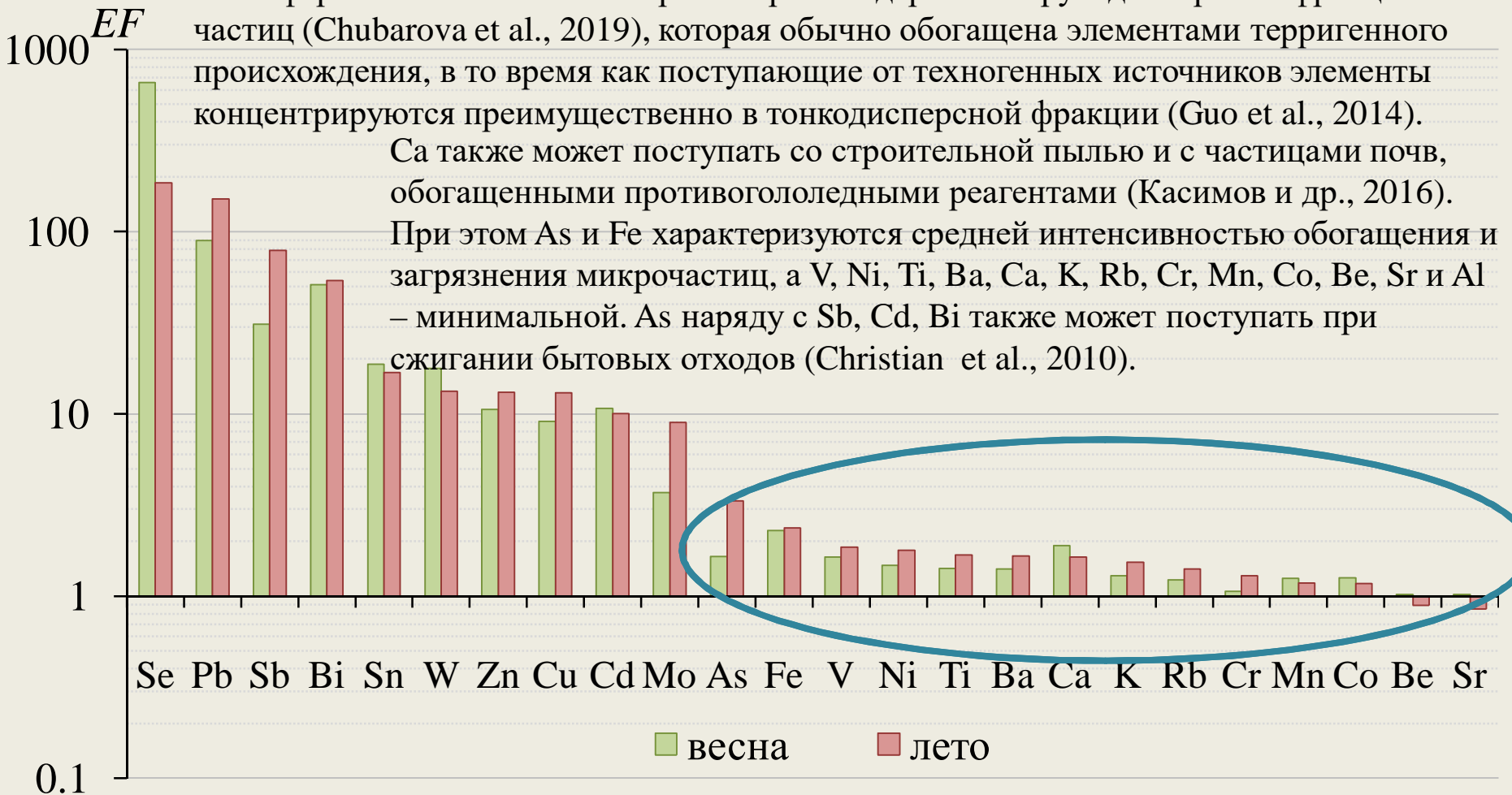
Обогащение микрочастиц ПТЭ: техногенно-терригенные и терригенные источники

Смешанное техногенно-терригенное происхождение ($EF = 1-10$) имеют As, Fe, V, Ni, Ti, Ba, Ca, K, Rb, Cr, Mn, Co, преимущественно терригенное ($EF \leq 1$) – Al, Be, Sr.

Главные источники – почвообразующие породы, почвы, природные строительные материалы для создания дорожного полотна и т.д. (Ramírez et al., 2019). Весной в атмосфере Москвы отмечается резкий рост содержания грубодисперсной фракции частиц (Chubarova et al., 2019), которая обычно обогащена элементами терригенного происхождения, в то время как поступающие от техногенных источников элементы концентрируются преимущественно в тонкодисперсной фракции (Guo et al., 2014).

Ca также может поступать со строительной пылью и с частицами почв, обогащенными противогололедными реагентами (Касимов и др., 2016).

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 (Christian et al., 2010).



Выводы

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 с более интенсивным воздействием транспорта, 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.Б.Поповичевой и коллег (Popovicheva et al., 2020). 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 с изучением состава зимнего снега).

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

Благодарим за внимание