

УДК 550.42 + 615.013

Нано- и микрочастицы металлов в городской атмосфере (на примере городов Владивосток и Уссурийск)

К. С. ГОЛОХВАСТ¹, Е. В. СОБОЛЕВА¹, П. А. НИКИФОРОВ¹, И. Ю. ЧЕКРЫЖОВ², П. П. САФРОНОВ², Т. Ю. РОМАНОВА²,
Н. К. ХРИСТОФОРОВА^{1,3}, В. В. ЧАЙКА¹, А. М. ПАНИЧЕВ^{1,3}, А. Н. ГУЛЬКОВ¹

¹Дальневосточный федеральный университет,
ул. Пушкинская, 37, Владивосток 690090 (Россия)

E-mail: droopy@mail.ru

²Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН,
проспект 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток 690022 (Россия)

³Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения РАН,
ул. Радио, 7, Владивосток 690041 (Россия)

(Поступила 02.08.12)

Аннотация

Исследованы атмосферные взвеси районов двух дальневосточных городов – Владивостока и Уссурийска. В трех из 21 пар проб свежеснеженного снега и сушевоздушных взвесей, собранных в различных районах этих городов, обнаружены нано- и микрочастицы железа, хрома, свинца и цинка. При этом наночастицы зафиксированы в пробах, отобранных рядом с гальваническим производством, микрочастицы – вблизи дорог, насыщенных автотранспортом.

Ключевые слова: наночастицы, микрочастицы, атмосферные взвеси, металлы

ВВЕДЕНИЕ

Жизнь на Земле развивалась в присутствии в атмосфере минеральных наночастиц, обусловленных вулканическими взрывами, ветровым разносом почв, горных пород и частиц морской соли. По мере развития технологической цивилизации появлялись искусственные источники наночастиц. Их происхождение связано с выхлопами двигателей, промышленными дымами, всевозможными взрывными процессами [1–4]. Автор [5] считает, что в атмосфере городов примерно половину наночастиц искусственного происхождения составляют органические соединения, остальные представлены оксидами металлов, элементарным углеродом, сульфатами, нитратами, хлоридами и аммонием. Влияние это-

го нового фактора окружающей среды на биоту только начинает изучаться [4], однако уже установлено [3, 6, 7], что наиболее токсичны для человека микро- и наноразмерные фракции частиц металлов и их оксидов.

Ранее [8] нам удалось выявить наличие нано- и микрочастиц в воздушной среде Владивостока. В данной работе мы попытались выявить и идентифицировать нано- и микрочастицы металлов в атмосферных взвесах в ряде районов уже двух дальневосточных городов – Владивостока и Уссурийска.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения состава атмосферных взвесей использованы два типа проб и две техно-

логии их отбора соответственно. Отбирали свежее выпавший снег с дальнейшим изучением аэрозольных частиц непосредственно в жидкости и после высушивания. Пробы атмосферного воздуха отбирались спустя неделю после снегопада: с помощью специального пробоотборника методом прокачки воздуха через мембранные фильтры отбирали сухую взвесь и далее изучали сухую пыль на фильтрах. Во Владивостоке отобрано 12 пар проб, в Уссурийске – 10. Все пробы собраны в зимний период 2011–2012 гг. в разных городских районах непосредственно во время снегопадов. Пробы снега отбирали из верхнего слоя свежее выпавшего снега и собирали в контейнеры вместимостью 1 л.

После таяния снега в контейнерах жидкость взбалтывали, из каждой пробы набирали 40 мл в кювету и анализировали на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTech (Fritsch, Германия). Данный метод позволяет определять форму частиц и устанавливать их распределение по размерным фракциям.

Для дальнейшего изучения частиц в жидких пробах воду выпаривали. Сухой остаток изучали с помощью электронного микроскопа, часть его растворяли в кислоте и анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6800 (Япония) в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГУП «ТИНРО-центр» (исполнитель канд. биол. наук Л. Т. Ковековдова), а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плаз-

мой Element XR (Thermo, США) в лаборатории рентгеновских методов исследования ДВГИ ДВО РАН (исполнитель Т. Ю. Романова).

Для получения сухих проб непосредственно из воздуха применялись пробоотборник LSV 3.1 (Derenda, Германия) с фильтром MGG (стеклянная микроволоконистая бумага) диаметром 47 мм (Munktell, Германия) с использованием оголовника PM₁₀, а также пробоотборник ПУ-3Э/12 с фильтрами типа АФА (перхлорвинил). Первый тип пробоотборника использовался во Владивостоке, второй – в Уссурийске.

Микрофотографирование и определение вещественного состава отдельных частиц выполнено с использованием сканирующих электронных микроскопов: Zeiss EVO 40XVP с энергодисперсионной приставкой INCA Energy и Hitachi S3400 с энергодисперсионной приставкой Thermo Scientific. Количественные расчеты состава микрочастиц нормализованы (суммы приведены к 100 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы металлов

Наночастицы металлов обнаружены в пробе снега из западной (промышленной) части Уссурийска, где расположены железнодорожная станция Уссурийск с проходящей ря-

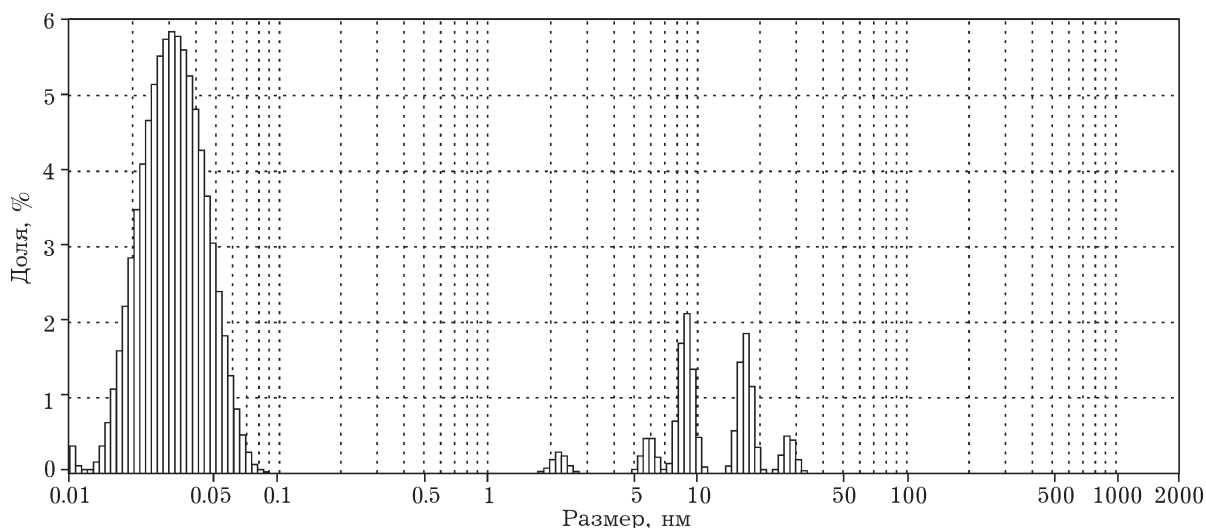


Рис. 1. Распределение частиц по размеру и их доля во взвеси (пробы снега отобраны в западной части Уссурийска).

ТАБЛИЦА 1

Морфометрические параметры частиц металлов в пробах снега, отобранных в западной части Уссурийска

Параметры	Значение
Средний арифметический диаметр, мкм	2.06
Мода, мкм	0.031
Медиана, мкм	0.034
Отклонение, мкм ²	29.05
Среднеквадратичное отклонение, мкм	5.39
Коэффициент отклонения, %	260.96
Удельная поверхность, см ² /см ³	1 711 471.75

дом федеральной автомобильной трассой (грузопоток – около 1200 авт./ч), Уссурийский локомотивно-ремонтный завод (УЛРЗ) и вагонно-рефрижераторное депо. Пробы снега отбирались напротив жилого дома по адресу: проспект Блюхера, 38, – на расстоянии 5 м от дороги. Отбор снега проводился в безветренную погоду. Характер распределения частиц взвесей в жидкой пробе представлен на рис. 1. Содержание частиц диаметром 0.01–0.07 мкм составляло 84 %, 2–3 мкм – 1 %, 5–7 мкм – 3 %, 7–12 мкм – 5 %, 20–30 мкм – 5 %, а 30–40 мкм – 2 %. В табл. 1 приведены морфометрические параметры частиц металлов во взвеси проб снега, отобранных в западной части Уссурийска

Судя по высокой концентрации наночастиц во взвеси (см. рис. 1), они могут быть представлены металлами или их оксидами – продуктами “пыления” гальванического цеха. В пользу такой гипотезы говорит тот факт, что на официальном сайте УЛРЗ рекламируются услуги по восстановлению деталей методом хромирования, остаивания, лужения, цинкования, никелирования и др. (URL: <http://www.ulrz.ru>).

Для верификации такого предположения часть пробы снега переведена в кислый раствор и исследована методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии (ААС), а также методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). В обоих случаях установлено наличие в пробе хрома, причем при исследовании методом ААС его содержание составляет 0.001 мкг/мл, а методом МС-ИСП – на уровне 0.3 мкг/мл. Помимо хрома методом МС-ИСП также выявлено наличие в пробе железа (10–12 мкг/л).

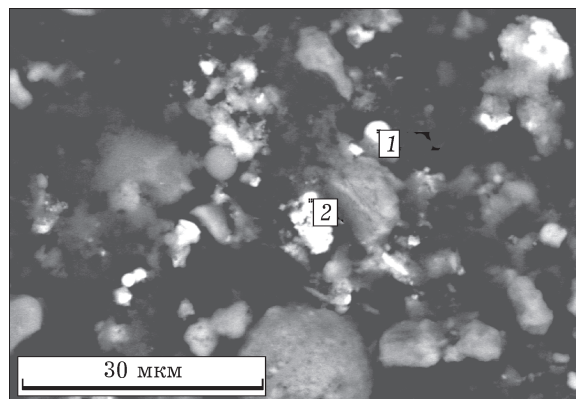


Рис. 2. Обзорный микроснимок частиц из пробы снега в западной части Уссурийска, выполненный в отраженных электронах: 1, 2 – спектры микрочастиц железа различной морфологии.

ТАБЛИЦА 2

Состав микрочастиц железа различной морфологии по данным ЭДР-анализа

Элементы	Спектр 1		Спектр 2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	7.11	20.52	24.20	50.44
Al	тс.	Отс.	2.93	3.62
Si	3.18	5.24	4.12	4.89
Fe	89.71	74.24	68.75	41.05
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Примечание. Здесь и в табл. 3–7: отс. – отсутствует.

Для подтверждения рабочей гипотезы о том, что данные частицы являются наночастицами металлов, с помощью электронного микроскопа исследована сухая взвесь из собранного снега. На рис. 2 приведен обзорный микроснимок, а в табл. 2 – результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального (ЭДР) анализа двух частиц из наиболее тяжелых. Размер изученных частиц меньше или сопоставим с диаметром электронного пучка микроскопа, поэтому при проведении ЭДР-анализа в регистрируемый от частицы сигнал вносят вклад расположенные рядом частицы алюмосиликатов, что подтверждается регистрацией примесей Si и Al. Видно, что микрочастицы железа окислены. При этом бесформенные (ксеноморфные) частицы окислены в гораздо большей степени (спектр 2), нежели сфероидальные (спектр 1).

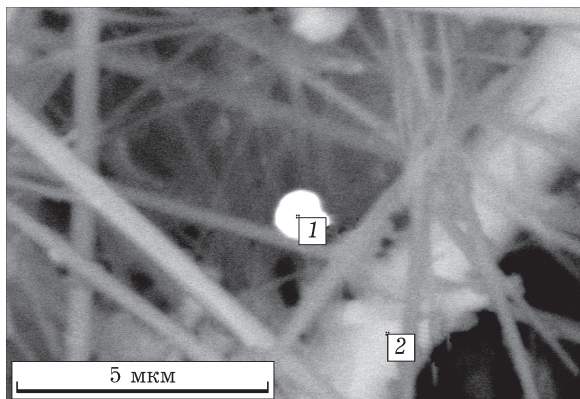


Рис. 5. Микроснимок частицы свинца (1) на фильтре воздушного пробоотборника из района “Заря” (Владивосток) и волокон фильтра (2), выполненный в отраженных электронах.

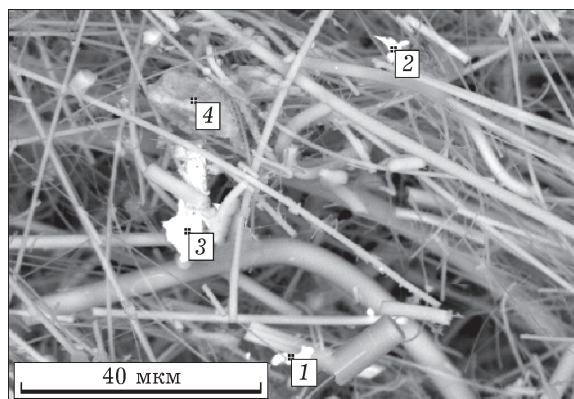


Рис. 6. Обзорный микроснимок частиц на фильтре пробоотборника из района ул. Пушкинской (Владивосток), выполненный в отраженных электронах: 1–3 – оксиды хромсодержащей стали; 4 – минералы цинка и бария. Нити серого цвета – волокна фильтра.

ТАБЛИЦА 5

Состав микрочастиц свинца по данным ЭДР-анализа

Элементы	Спектр 1		Спектр 2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	38.37	66.61	42.87	56.43
Na	7.55	9.12	11.45	10.49
Mg	отс.	отс.	1.63	1.41
Al	2.61	2.68	2.89	2.26
Si	17.17	16.98	34.59	25.94
K	отс.	отс.	2.13	1.15
Ca	отс.	отс.	4.44	2.33
Pb	34.29	4.60	отс.	отс.

При исследовании микрочастиц на фильтре воздушного пробоотборника из западной части Уссурийска обнаружено, что из металлов присутствуют только железо (вероятно, оксиды), алюмосиликаты и титаносодержащие минералы (возможно, ильменит или рутил).

Выполненный комплекс исследований (рис. 3, табл. 3) с высоким уровнем достоверности указывает на то, что обнаруженные нами в свежевывавшем снеге в западной части Уссурийска наночастицы представлены железом и хромом (или их оксидами).

Микрочастицы металлов обнаружены также в нескольких пробах снега и воздуха, ото-

ТАБЛИЦА 6

Состав микрочастиц разного состава по данным ЭДР-анализа

Элементы	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	13.31	29.64	16.97	34.40	отс.	отс.	44.60	60.82
Na	7.30	11.31	7.99	11.27	отс.	отс.	8.47	8.04
Mg	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	0.79	0.71
Al	отс.	отс.	1.70	2.05	отс.	отс.	2.96	2.39
Si	12.42	15.75	15.50	17.90	1.54	2.99	30.00	23.31
K	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	1.74	0.97
Ca	1.04	0.92	2.34	1.89	отс.	отс.	3.57	1.95
Cr	6.96	4.77	6.39	3.98	15.8	16.58	отс.	отс.
Fe	58.98	37.62	49.11	28.52	82.60	80.43	отс.	отс.
Zn	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	3.24	1.08
Ba	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	4.62	0.73

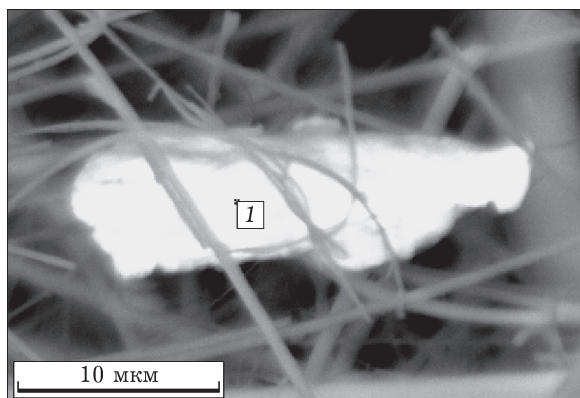


Рис. 7. Микроснимок частицы цинка (1) на фильтре пробоотборника из района ул. Пушкинской (Владивосток) в отраженных электронах. Нити серого цвета – волокна фильтра.

ТАБЛИЦА 7

Состав микрочастицы цинка по данным ЭДР-анализа

Элементы	Спектр	
	мас. %	ат. %
C	23.22	53.25
O	8.21	14.14
Al	3.04	3.10
Si	3.38	3.32
Cu	0.90	0.39
Zn	61.24	25.80

бренных во Владивостоке. Так, в районе фабрики “Заря” в пробах присутствуют металлические микрочастицы железа, свинца и минералы бария (рис. 4, 5, табл. 4, 5).

Металлические микрочастицы обнаружены также в пробах снега, отобранных на ул. Пушкинской, и преимущественно представлены частицами хрома (возможно, хромсодержащей стали), цинка и алюмосиликаты (рис. 6, 7, табл. 6, 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нано- и микрочастицы многих металлов и их оксидов, в том числе Cr, Pb, Fe, Ti, Zn, в соответствии с представлениями в области классической токсикологии и нанотоксикологии [2], проявляют выраженные токсичные свойства. При этом наночастицы обладают наибольшей реакционной активностью среди прочих размерных групп (микро-, мезо-, макрогрупп). Наличие нано- и микрочастиц металлов уже в первом десятке проб атмосферного воздуха определяет актуальность углубленного изучения этого эколого-гигиенического фактора. Особое внимание при исследовании этого вопроса следует уделить местам размещения технологически устаревших химико-гальванических производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ильин И. С. Моделирование регионального баланса тяжелых металлов в атмосфере: Дис. ... канд. геогр. наук. М., 2001. 154 с.
- 2 Трубецкой К. Н., Викторов С. Д., Галченко Ю. П., Одинцев В. Н. // Вестн. РАН. 2006. Т. 76, № 4. С. 318–332.; Рапута В. Ф., Коковкин В. В., Морозов С. В. // Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 1. С. 63–70.
- 3 Skinner H. C. W. // Annual. Rev. Earth Planet. Sci. 2007. No. 35. P. 177–213.; Селегей Т. С., Куценогий К. П., Филоненко Н. Н., Попова С. А., Ленковская Т. Н., Бизин М. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 4. С. 401–407.
- 4 Xie Y., Williams N. G., Tolic A., Chrisler W. B., Teeguarden J. G., Maddux B. L. S., Pounds J. G., Laskin A., Orr G. // Toxicol. Sci. 2012. Vol. 125, Issue 2. P. 450–461.
- 5 Богатиков О. А. // Вестн. РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 426–428.
- 6 Дурнев А. Д. // Бюлл. эксперим. биологии и медицины. 2008. Т. 145, № 1. С. 78–80.
- 7 Yang Y., Mao P., Xu C.-L., Chen S.-W., Zhang J.-H., Wang Z.-P. // Aerosol Air Quality Res. 2011. Vol. 11, Issue 4. P. 466–472.
- 8 Голохваст К. С., Христофорова Н. К., Кику П. Ф., Гульков А. Н. // Бюлл. физиологии и патологии дыхания. 2011. № 2 (40). С. 94–100.