

УДК [550.462:613.15](5-012)

АТМОСФЕРНЫЕ ВЗВЕСИ ВЛАДИВОСТОКА: ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

© 2013 г. ^{1,2,3}К. С. Голохваст, ¹П. А. Никифоров,
^{1,2}П. Ф. Кику, ¹В. В. Чайка, ¹Е. Г. Автомонов,
^{1,3}В. В. Чернышев, ¹Н. К. Христофорова,
⁴И. Ю. Чекрыжов, ⁴П. П. Сафронов, ^{1,3}А. Н. Гульков

¹Дальневосточный федеральный университет,

²ВФ ДНЦ ФПД СО РАМН – НИИ медицинской климатологии
и восстановительного лечения,

³ЗАО ДВНИПИ нефтегаз,

⁴Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Атмосферные взвеси как абиотический фактор среды изучаются сравнительно недавно, и на данный момент, к сожалению, приходится констатировать, что системные наблюдения за размерным (гранулометрическим) и вещественным составом взвесей большинства городов России, и в том числе Дальнего Востока, отсутствуют.

При этом стоит отметить, что загрязнение атмосферного воздуха является одним из ведущих факторов риска для здоровья населения. К настоящему времени установлена статистически достоверная зависимость от загрязнения атмосферного воздуха заболеваемости бронхитом, пневмонией, эмфиземой легких, а также другими респираторными заболеваниями. Считается, что наиболее опасными являются нано- и микрочастицы воздушных взвесей с диаметром менее 10 мкм (по международной классификации PM_{10}), легко проникающие в организм человека. Кроме того, взвешенные частицы адсорбируют большое количество токсичных веществ, которые также могут попадать во внутреннюю среду организма.

Выбор для исследования фона природных и техногенных взвесей города-порта Владивостока и его пригородной зоны на примере связан с особым расположением города на полуострове, далеко выступающем в море, величиной (самый крупный в Дальневосточном федеральном округе) и небольшим прессом предприятий.

Выбросы большинства промышленных предприятий Владивостока, рассредоточенных по всей территории города, происходят на высоте не более 50 м, за исключением ТЭЦ-1 (работает на мазуте) и ТЭЦ-2 (работает на угле), высота труб которых достигает 60–180 м при наибольшем радиусе разброса от 5 до 7 км. Климат Владивостока муссонный: с континентальным атмосферным переносом в зимнее время и морским – в летнее.

Целью настоящего исследования являлись эколого-гигиенический анализ и характеристика частиц атмосферных взвесей Владивостока с использованием лазерной гранулометрии и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом. Исследование продолжает нашу серию работ, посвященных сбору данных о количественном (гранулометрическом и фракционном), а также качественном (минералогическом и химическом) составех взвесей городов Дальнего Востока [2–5].

Методы

Пробы снега ($n = 5$) собирались на тринадцати станциях, различающихся экологическими условиями, расположенных как непосредственно в черте города, так и в его пригородной зоне (рис. 1, табл. 1).

Снег собирался в момент снегопада зимой 2011/2012 года. Чтобы исключить вторичное загрязнение антропогенными аэрозолями,

В работе приведены результаты гранулометрического и вещественного исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей, содержащихся в снеге г. Владивостока зимой 2011/2012 года. Показано применение лазерного анализатора частиц для изучения качественного и количественного состава взвесей атмосферных осадков. Выявлено распределение взвешенных в воздухе частиц различных размеров и генезиса в различающихся антропогенной нагрузкой районах города.

Ключевые слова: взвеси, микрочастицы, PM_{10} , PM_{4} , $PM_{2,5}$, PM_{1} , экологический фактор



Рис. 1. Места отбора проб в г. Владивостоке (расшифровка станций отбора в табл. 1)

Таблица 1

Станции отбора проб в г. Владивостоке

Станция	Характеристика
1 – район Первая река	Крупный транспортный узел. Близость ТЭЦ-1, работающей на жидком топливе
2 – район Вторая река	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока
3 – Военное шоссе	Крупный транспортный узел. Близость железнодорожной развязки
4 – Дальневосточный геологический институт ДВО РАН	Относительно экологически благополучный район с отсутствием крупных транспортных развязок. Рядом располагается крупная котельная
5 – Институт биологии моря ДВО РАН	Относительно экологически благополучный район с отсутствием крупных предприятий и транспортных развязок. Близость железной дороги. Побережье моря
6 – площадь Луговая	Один из крупнейших транспортных узлов Владивостока
7 – улица Всеволода Сибирцева («проспект Красоты»)	Одна из самых высоких точек Владивостока
8 – улица Пушкинская	Крупный транспортный узел. Близость автодороги
9 – полуостров Шкота	Крупный транспортный узел. Близость железной дороги и крупного морского порта
10 – район Змеинка	Относительно экологически благополучный район с отсутствием крупных предприятий и транспортных развязок
11 – бухта Тихая	ТЭЦ-2, работающая на твердом топливе
12 – район Садгород	Чистая пригородная зона
13 – поселок Емар	Чистая пригородная зона. Здесь находится Всероссийский детский центр «Океан»

собирался верхний слой (5–10 см) только что выпавшего снега. Его помещали в стерильные контейнеры объемом 1 л. Через пару часов, когда снег в контейнерах растаял, из каждого образца набирали 40 мл жидкости и анализировали на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTech (фирма Fritsch), позволяющем в ходе одного измерения устанавливать распределение частиц по размерам, а также определять их форму. У частиц также измерялись морфометрические показатели: средний арифметический диаметр, мода, медиана, отклонение, среднеквадратичное отклонение, коэффициент отклонения и площадь удельной поверхности. Анализатор обладает не только хорошей воспроизводимостью, точностью и высоким разрешением, но и большим диапазоном измерений (от 10 нм до 2 мм). Измерение частиц можно проводить как в жидкой, так и в сухой средах.

Вещественный анализ взвесей производили на электронных микроскопах: Zeiss Ultra Plus с энергодисперсионным спектрометром и Hitachi S3400N с энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific. Напыление образцов для электронного микроскопа производили в первом случае золотом, во втором – платиной.

Результаты

Ранее [2–5], анализируя атмосферные взвеси, мы разделили их по размерам частиц, согласно данным лазерного анализатора, на пять классов: первый –

от 0,1 до 1 мкм (соответствует PM_{10}); второй – от 1 до 10 (соответствует PM_{10}); третий – от 10 до 50 мкм; четвертый – от 50 до 100 и пятый – более 100 мкм.

С учетом наблюдений в течение трех лет и на примере нескольких городов Дальнего Востока (Хабаровск, Биробиджан, Благовещенск, Магадан, Уссурийск, Белогорск, Партизанск, Соловьевск) необходимо внести в данную классификацию дополнения. Класс пятый ограничить размером частиц от 100 до 400 мкм и добавить еще два класса частиц: шестой – от 400 до 700 мкм и седьмой – от 700 до 1 000 мкм (табл. 2).

Обсуждение результатов

Как можно видеть, частицы с экологически значимым диаметром выявлены на полуострове Шкота (точка 9 – 100 % частиц 6–15 мкм) и в районе Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН – ДВГИ ДВО РАН (точка 4 – 34 % частиц 5–10 мкм). Эти микрочастицы скорее всего являются продуктами выбросов ТЭЦ-1 и транспортной нагрузки в первом случае и продуктами выбросов котельной – во втором.

В районах «Вторая речка» и «площадь Луговая» были выявлены, правда, в незначительных количествах частицы размером 200–300 нм и достаточно значимое количество потенциально опасных для здоровья микрочастиц (7–15 мкм), что объясняется, по-видимому, автотранспортной нагрузкой.

Таблица 2

Распределение частиц в снеге по фракциям на станциях отбора проб, мкм, %

Класс размерности, Ø, мкм	Точка отбора проб												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Первый 0,1–1		0,2–0,3 6%				0,2–0,3 1%							
Второй 1–10	5–7 2%	3–4 1%		5–10 34%	4–5 1%							5–10 5%	6–10 2%
		4–5 5%											
Третий 10–50	30–40 7%	7–15 25%		20–30 18%	35–45 2%	8–15 33%		15–35 28%	6–15 100%	15–30 22%		25–35 10%	
		30–40 63%		40–50 48%		30–40 9%		40–55 4%					
Четвертый 50–100					50–60 3%	60–80 48%							
Пятый 100–400	100–200 5%		200–400 100%			300–400 10%	100–400 55%						
	300–400 4%												
Шестой 400–700	500–700 48%				500–1000 94%		400–700 45%	400–700 67%		400–700 60%	450–700 50%	400–1000 85%	300–500 95%
Седьмой 700–1000	800–1000 36%							800–1000 2%		800–1000 18%	700–1000 50%		600–1000 3%

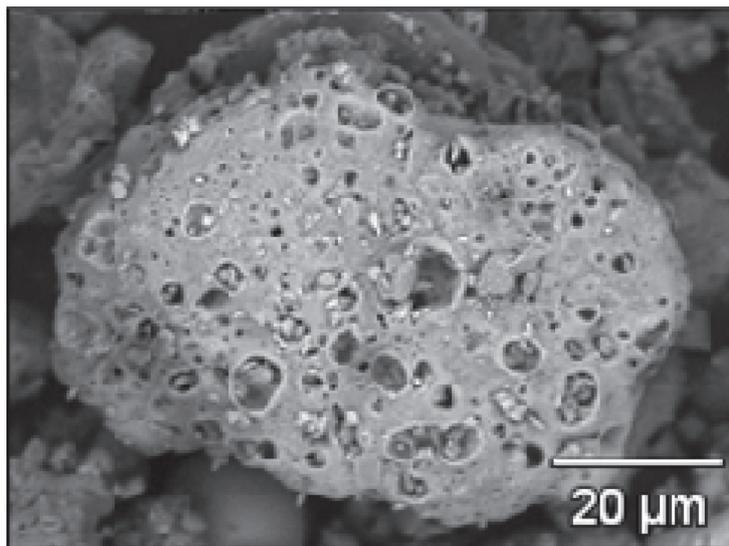


Рис. 2. Техногенная частица из образца снега, собранного в районе бухты Тихой (ТЭЦ-2). Спектры точек 1, 2 и 3 приведены в табл. 3

На станции отбора проб, расположенной в районе ТЭЦ, преобладает доля крупных частиц шестого и седьмого размерных классов. Типичная техногенная частица из проб в этом районе изображена на рис. 2. В качестве интересного наблюдения стоит отметить наличие в частице взвеси иридия, происхождение которого можно связать с тем фактом, что иридий наряду с медью и платиной применяется в свечах зажигания двигателей внутреннего сгорания в качестве материала для изготовления электродов и как компонент автокатализаторов.

На станции отбора проб, расположенной в районе Змеинка, также преобладает доля крупных частиц шестого и седьмого размерных классов. В составе частиц преобладают в основном природные минералы (SiO_2 – спектр 2 и алюмосиликат – спектр 4) и органический детрит (спектры 1 и 3), что видно на рис. 3 и табл. 4.

Более детальные физические характеристики обнаруженных в снеге частиц взвеси, которые также получены с помощью лазерного анализатора, приведены в табл. 5.

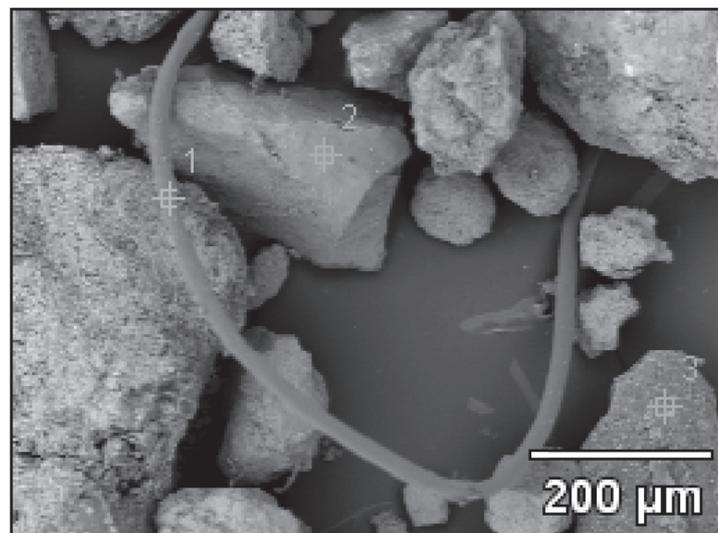


Рис. 3. Взвесь природных минералов из образца снега, собранного в районе ул. Зои Космодемьянской (Змеинка)

Таблица 3
Состав микрочастиц из района ТЭЦ по данным энергодисперсионного анализа

Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	Масс. %	Атомн. %	Масс. %	Атомн. %	Масс. %	Атомн. %
O	40,97	64,04	40,43	56,02	46,02	58,93
Ca	9,84	6,14	11,86	6,56	2,04	1,04
Na			0,55	0,53	0,51	0,45
Mg	0,43	0,44	1,04	0,95	0,70	0,59
Al	9,49	8,80	12,64	10,39	19,54	14,84
Si	14,31	12,74	20,85	16,46	26,73	19,50
C	1,35	2,82	1,91	3,52	1,91	3,27
K	3,37	2,16	4,56	2,58	2,11	1,11
Fe	0,77	0,34	4,25	1,69		
Ir	19,46	2,53				
S			1,46	1,01	0,44	0,28
Cl			0,45	0,28		
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 4
Состав микрочастиц из района Змеинка по данным энергодисперсионного анализа

Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4	
	Масс. %	Атомн. %						
O	19,83	16,46	49,33	61,94	36,11	33,90	36,41	47,48
N	32,59	30,91			12,31	13,20		
Ca					7,37	2,76	4,30	2,24
Al					1,53	0,85	12,45	9,63
Si			48,77	34,88	4,55	2,43	31,95	23,74
C	47,59	52,63	1,90	3,17	37,06	46,35	5,55	9,64
S					1,07	0,50	1,60	1,04
Na							5,20	4,72
Mg							0,37	0,31
Cl							0,66	0,39
K							1,50	0,80
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 5
Физические параметры частиц взвеси, содержащихся в снеге в различных районах г. Владивостока

Точка отбора	Параметр						
	Средний арифм. диаметр, мкм	Мода, мкм	Медиана, мкм	Отклонение, мкм ²	Среднеквадратичное отклонение, мкм	Коэфф. отклонения, %	S удел. поверх., см ² /см ³
1	638,45	1003,37	610,23	88986,00	298,30	46,72	328,11
2	16,83	21,92	21,47	68,52	8,27	49,18	20313,61
3	285,05	294,74	282,75	1816,20	42,61	14,95	215,21
4	25,03	39,70	20,06	225,27	15,01	59,94	3991,41
5	724,45	773,76	774,14	55666,7	235,93	32,56	396,62
6	69,61	69,29	65,73	6571,69	81,06	116,45	4095,93
7	384,67	477,55	379,92	17555,62	132,49	34,44	177,96
8	365,94	514,36	481,95	61409,98	247,81	67,71	1078,62
9	8,68	8,35	8,64	0,58	0,76	8,83	6962,86
10	519,04	596,70	569,81	90922,28	301,53	58,09	884,48
11	719,39	931,58	646,88	35386,81	188,11	26,15	89,42
12	727,179	864,755	837,667	100637,5	317,23	43,62	850,76
13	398,40	367,84	378,27	11563,3	107,53	26,99	201,41

Частицы третьего и четвертого размерных классов (10–100 мкм) обнаруживаются в районах с повышенной автотранспортной нагрузкой (Вторая речка, перекрестки улиц, площадь Луговая) и, по-видимому, являются частицами автомобильной резины, сажи и асфальта [3].

В образцах из районов поселок Емар и Садгород преобладают наименее опасные с точки зрения экологии и гигиены частицы размером от 300 до 500 мкм, которые визуальнo представляют собой песок и гравий.

Стоит отметить, что атмосферные взвеси Владивостока в целом отражают экологические и геогра-

фические предпосылки к их составу — небольшое количество источников техногенных взвесей и побережье моря как источник минеральной пыли.

По сравнению с ранее опубликованными данными по отбору снега во Владивостоке в 2009–2010 годах [2] стоит отметить преобладание в большинстве (9 из 12) станций отбора проб достаточно крупных частиц пятого, шестого и седьмого размерных классов и низкой удельной поверхностью.

Изменчивость качественного и гранулометрического состава взвесей в одной и той же точке пространства, даже в течение одного дня, уже отмечалась исследователями [1, 6–9]. Становится понятным, что при установлении характеристик взвесей в тех или иных районах можно говорить лишь о преобладающих размерах или фракциях, поскольку на данные показатели влияет огромное количество факторов как постоянных (климат, направление ветра, сезонность), так и временных (техногенные: строительство дорог, появление новых предприятий с большим выбросом и природные: пыльные бури и тайфуны).

В целом Владивосток с учетом трехлетних наблюдений за гранулометрическим и вещественным составом атмосферных взвесей можно отнести к разряду относительно экологически благополучных городов.

Список литературы

1. Богатиков О. А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 426–428.
2. Гранулометрический и минералогический анализ взвешенных в атмосферном воздухе частиц / К. С. Голохваст, Н. К. Христофорова, П. Ф. Кику, А. Н. Гульков // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. 2011. № 2(40). С. 94–100.
3. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Владивостока / К. С. Голохваст, И. Ю. Чекрыжов, А. М. Паничев, П. Ф. Кику, Н. П. Христофорова, А. Н. Гульков // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13, № 1(8). С. 1853–1857.
4. Голохваст К. С., Алейникова Е. А., Никифоров П. А., Гульков А. Н., Христофорова Н. К. Гранулометрический анализ взвешенных микрочастиц в атмосферных осадках г. Хабаровска // Вода: химия и экология. 2012. № 6. С. 117–122.
5. Голохваст К. С., Соболева Е. В., Никифоров П. А., Гульков А. Н., Христофорова Н. К. Гранулометрический анализ нано- и микрочастиц в снеге Уссурийска // Вода: химия и экология. 2012. № 11. С. 108–112.
6. Куценогий К. П., Куценогий П. К. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований // Сибирский экологический журнал. 2000. № 1. С. 11–20.
7. Лисицын А. П. Процессы океанской седиментации. М., 1978. 389 с.
8. Мельчаков Ю. Л. Закономерности элементопереноса в системе «почва – атмосфера» (на примере Северного Урала) // Литосфера. 2008. № 2. С. 133–138.
9. Шевченко В. П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М. : Наука, 2006. 226 с.

References

1. Bogatkov O. A. *Vestnik RAN* [RAS Bulletin]. 2003, vol. 73, no. 5, pp. 426-428. [in Russian]
2. Golokhvast K. S., Khristoforova N. K., Kiku P. F., Gulkov A. N. *Byulleten' fiziologii i patologii dykhaniya* [Bulletin of Respiration Physiology and Pathology]. 2011, no. 2(40), pp. 94-100. [in Russian]
3. Golokhvast K. S., Chekryzhov I. Yu., Panichev A. M., Kiku P. F., Khristoforova N. K., Gulkov A. N. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Bulletin of RAS Samara Research Center]. 2011, vol. 13, no. (8), pp. 1853-1857. [in Russian]
4. Golokhvast K. S., Aleynikova E. A., Nikiforov P. A., Gulkov A. N., Khristoforova N. K. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2012, no. 6, pp. 117-122. [in Russian]
5. Golokhvast K. S., Soboleva E. V., Nikiforov P. A., Gulkov A. N., Khristoforova N. K. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2012, no. 11, pp. 108-112. [in Russian]
6. Kutsenogii K. P., Kutsenogii P. K. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal* [Siberian Ecological Journal]. 2000, no. 1, pp. 11-20. [in Russian]
7. Lisitsyn A. P. *Protsessy okeanskoj sedimentatsii* [Processes of ocean sedimentation]. Moscow, 1978, 389 p. [in Russian]
8. Mel'chakov Yu. L. *Litosfera* [Earth crust]. 2008, no. 2, pp. 133-138. [in Russian]
9. Shevchenko V. P. *Vliyanie aerazolei na sredu i morskoe osadkonakoplenie v Arktike* [Effect of aerosols on environment and sea sedimentation in the Arctic]. Moscow, 2006, 226 p. [in Russian]

ATMOSPHERIC SUSPENSIONS OF VLADIVOSTOK CITY: GRANULOMETRIC AND SUBSTANTIAL ANALYSIS

^{1,2,3}K. S. Golokhvast, ¹P. A. Nikiforov, ^{1,2}P. F. Kiku, ¹V. V. Chayka, ¹E. G. Avtomonov, ^{1,3}V. V. Chernyshev, ³N. K. Khristoforova, ⁴I. Yu. Chekryzhov, ⁴P. P. Safronov, ^{1,3}A. N. Gulkov

¹Far East Federal University, Vladivostok

²SR Institute of Medical Climatology and Rehabilitation SB RAMS, Vladivostok

³JSC DVNIPI-neftegas, Vladivostok

⁴Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia

The paper presents the results of a granulometric and substantial study of nano- and microparticles in air suspensions collected in the snow in the Vladivostok city in winter 2011-2012. Application of the laser particle analyzer for the study of qualitative and quantitative composition of atmospheric precipitations has been shown. Distribution of the particles differing by size and genesis in the city areas with different anthropogenic loads has been revealed.

Key words: suspension, microparticles, PM₁₀, PM₄, PM_{2.5}, PM₁, ecological factors

Контактная информация:

Голохваст Кирилл Сергеевич — кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии Инженерной школы ФГФОУ «Дальневосточный федеральный университет» Министерства образования и науки РФ

Адрес: 690990, г. Владивосток, ул. Пушкинская, д. 37

Тел./факс (423) 222-64-51

E-mail: droopy@mail.ru