

АНАЛИЗ

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ

В СНЕГЕ Г. УССУРИЙСК

Приведены результаты исследования нано- и микрочастиц атмосферных взвесей, содержащихся в снеге г. Уссурийск зимой 2011-2012 г. 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.



Рис. 1. Станции отбора проб (пояснение в табл. 1).

Введение

Атмосфера – один из каналов обмена и перераспределения вещества на Земле [1], поэтому изучение качественного и количественного состава атмосферных взвесей, содержащихся в дождевой воде и снеге, позволяет получить важные сведения о круговороте вещества в природе.

Данная работа продолжает нашу серию исследований, посвященных сбору данных о количественном (гранулометрическом и фракционном), а также качественном (минералогическом и химическом) составе взвесей городов Дальнего Востока [2, 3].

В работе использован метод гранулометрического анализа взвесей, находящихся в снеге.

Материалы и методы исследования

Пробы снега собирались на 10 станциях в г. Уссурийск, различающихся экологическими условиями (рис. 1).

Снег собирался по методике [4] в момент снегопада зимой 2011-2012 г.

Гранулометрический анализ осуществляли на лазерном анализаторе частиц «Analysette

К.С. Голохваст*,
кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Е.В. Соболева,
кандидат биологических наук, доцент кафедры естественнонаучного образования, Школа педагогики, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

22 NanoTech» (фирма «Fritsch»). Атомно-абсорбционный анализ проводили на спектрофотометре «Shimadzu 6800».

Результаты и их обсуждение

Согласно нашей классификации [2], частицы взвесей разделяются по размерам на пять классов: 1) от 0,1 до 1 мкм (соответствует PM1), 2) от 1 до 10 (соответствует PM10), 3) от 10 до 50 мкм, 4) от 50 до 100 и 5) более 100 мкм.

Размеры и процентное соотношение фракций в пробах взвеси со всех станций отбора показаны на рис. 1-3 в виде кривых. Результаты по району 8 даны в табл. 2).

Обобщающие результаты приведены в табл. 2. Как можно видеть, самые опасные частицы с диаметром от 10 до 70 нм в преобладающей концентрации (более 80 %) найдены в районе 6, где находится Уссурийский локомотиворемонтный завод филиал ОАО "ЖЕЛДОР-РЕММАШ" и рефрижераторное вагонное

* Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru

депо "Уссурийск" ОАО «РЖД», железнодорожные пути и автомобильная трасса.

Мы предположили, что это наночастицы металлов или их оксидов, поскольку природные (минеральные) или техногенные частицы, кроме, может быть, металлических микрометеоритов [5], в таком состоянии в снеге находиться не могут [6, 7]. В пользу этой гипотезы можно привести тот факт, что на официальном сайте Уссурийского ЛРЗ (<http://www.ulrz.ru>) приводятся следующие услуги: «... Восстановление деталей методом хромирования, осталивания, лужения, цинкования, никелирования...».

Была выдвинута гипотеза, что это наночастицы оксидов железа (Fe_2O_3) или хрома (Cr_2O_3), как продукты «пыления» наиболее распространенных технологий. Для верификации пробы снега в растаявшем состоянии были исследованы методом атомной адсорбции и показано присутствие в пробах Cr в концентрации 0,001 мкг/мл, т.е. $\sim 1 \text{ мг/м}^3$.

Была предпринята попытка выявить и верифицировать частицы металлов с помощью сканирующей электронной микроскопии. К сожалению, учитывая размерность частиц (от 10 до 70 нм) и ограниченность ширины электронного пучка зондовой приставки к микроскопу достоверно установить тип металла не удалось.

Значимые концентрации «экологически важных» частиц (менее 10 мкм (PM10)), взвешенных в атмосферном воздухе, выявлено в районах 3, 4, 9 и 10. Это можно объяснить повышенным грузопотоком транспорта (районы 3 и 4) и близко находящимися котельными (район 9 и 10).

Гранулометрический состав взвесей даже без качественного анализа может быть полезным для оценки экологической нагрузки. Можно предположить, что наиболее показательным примером выбросов котельных является район 9, в гранулометрическом анализе взвесей которого выделяется три пика: сажа (от 3 до 50 мкм), продукты неполного горения (от 50 до 100 мкм) и угольная пыль, сдуваемая из вагонов при транспортировке и выгрузке (300-600 мкм).

Наиболее крупные частицы взвесей (до 1 мм) встречались в образцах из районов, находящиеся в фоновой зоне (район 7) и лесополосе (район 1).

П.А. Никифоров,

кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии металлов и металловедения, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Н.К. Христофорова,

доктор биологических наук, профессор кафедры общей экологии, Школа естественных наук, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

А.Н. Гульков,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

Таблица 1

Станции отбора в г. Уссурийск

Станция	Описание
1	Юго-восточная часть города, микрорайон «Сахарный завод», трасса (до осени 2011 г. – федеральная трасса М 60). Пробы отобраны на расстоянии 50 м от трассы в районе лесополосы.
2	«Юго-восточная часть города, микрорайон «Сахарный завод», трасса (до осени 2011 г. – федеральная трасса М 60). Во время отбора регистрировался с-з ветер. Крупные предприятия – ОАО «Приморский сахар», Уссурийский мясокомбинат, расположены по этому направлению. Пробы отобраны на расстоянии 20 м от трассы.
3	Объездная трасса с подветренной стороны. 5 м от трассы.
4	Объездная трасса – противоположная обочина. 5 м от трассы
5	Западная часть г. Уссурийск, промышленная зона – Уссурийский локомотивно-ремонтный завод, вагонно-рефрижераторное депо, железнодорожная станция «Уссурийск», железная дорога, автомобильная трасса. Во время отбора ветра не наблюдалось (экран домов). Пробы отбирались рядом с жилым домом (пр-т Блюхера, 38), рядом с автобусной остановкой, 5 м от дороги.
6	Западная часть г. Уссурийска. Рядом со станцией «5», но на противоположной стороне проспекта. Проба отобраны на расстоянии 5 м у дороги.
7 («фон»)	Южная окраина г. Уссурийск, с. Утесное, лесополоса. Станция характеризуется низкой величиной грузопотока, отсутствием крупных промышленных предприятий. 20 м от проселочной дороги.
8	Центр г. Уссурийск, небольшие котельные, грузопоток 1560 автомобилей в час, плотное размещение светофоров, скопление транспорта в пробках. 10 м от дороги.
9	Крупная котельная № 5 УМУПТС, регулярно по железно-дорожным путям подходят составы с углем. Пробы отобраны за территорией предприятия с подветренной стороны.
10	Северный микрорайон города. Здесь расположены многочисленные оптовые базы, несколько небольших котельных, мощный грузопоток (до осени 2011 г. – федеральная трасса М 60). 20 м от трассы

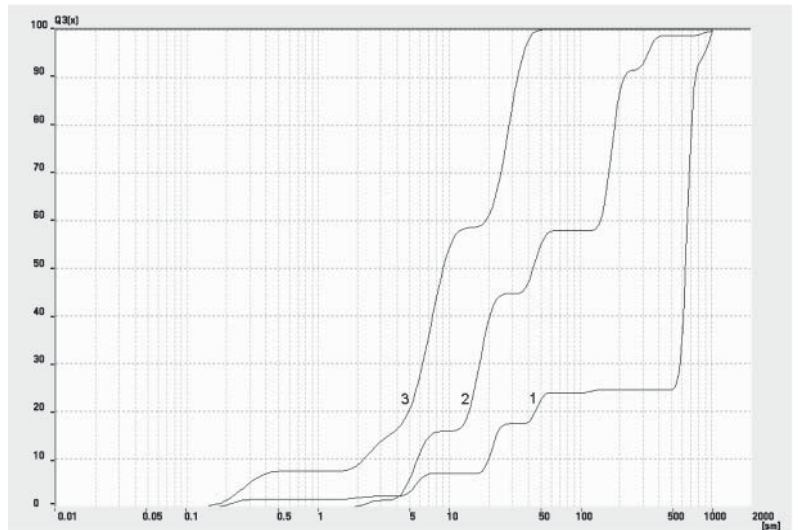


Рис. 1. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов 1, 2 и 3.

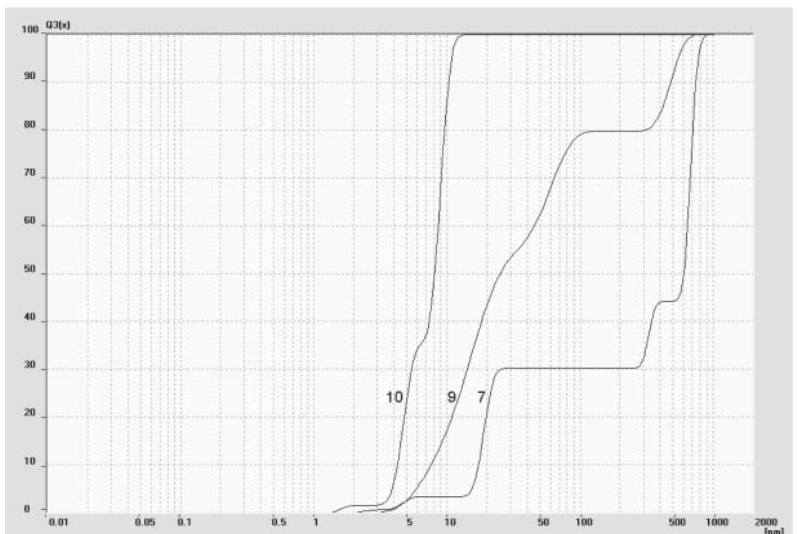
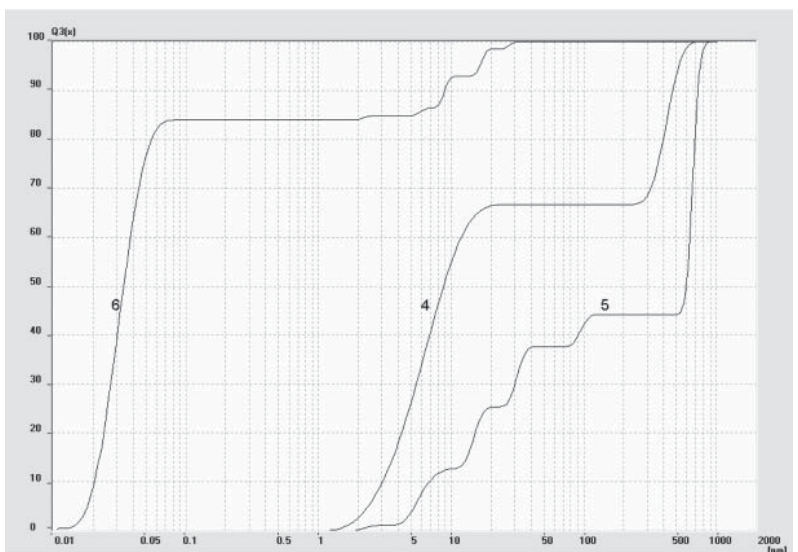


Рис. 2. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов 4, 5 и 6.



← Рис. 3. Размеры частиц и их доля (в %) в пробах взвеси из районов 7, 9 и 10.

Таблица 2

Распределение частиц в снеге по фракциям на станциях отбора проб*

Фракция, Ж	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 0,1 - 1	0,2-0,3 2%		0,15-0,5 8%			0,01-0,07 84%		0,1-0,5 5%		
2 1 - 10	2-3 1%	2-3 2%	2-5 7%	1-20 66%	2-3 1%	2-3 1%	2-3 1%			2-3 2%
	4-8 7%	4-9 13%	6-15 40%		4-10 12%	5-7 3%	4-6 4%	5-10 15%	3-50 55%	4-6 33%
3 10 - 50	20-35 10%	10-30 30%			10-25 14%	20-30 5%	20-35 26%	10-20 80%		
	40-50 7%	35-60 14%	20-50 45%		30-45 12%	30-40 2%				
4 50 - 100					70-120 7%				50-100 25%	
5 более 100	100-120 1%	120-300 33%		300-600 34%			350-450 14%		300-600 20%	
	500-800 65%	300-450 6%			500-900 54%					
	800-1000 7%	700-1000 2%					500-1000 55%			

* Черным цветом выделена крайне опасная зона, красным – зона с повышенной экологической нагрузкой, желтым – с умеренной нагрузкой, зеленая - относительно безопасная зона.

Таблица 3

Физические параметры частиц взвеси, содержащихся в снеге в различных районах г. Усурийск

Параметры /район	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Средний арифметический диаметр, мкм	519,41	104,67	15,43	146,99	386,19	2,06	432,22	15,60	120,85	7,48
Мода, мкм	642,69	175,28	30,62	427,28	666,99	0,031	666,99	11,66	495,62	8,99
Медиана, мкм	633,24	43,78	9,02	8,77	588,89	0,034	599,06	11,89	25,13	8,08
Отклонение, мкм ²	87950,51	16927,15	155,95	42353,05	104835,48	29,05	91953,38	83,06	35803,62	5,84
Среднеквадратичное отклонение, мкм	296,56	130,10	12,49	205,79	323,78	5,39	303,24	9,11	189,22	2,41
Коэффициент отклонения, %	57,09	124,30	80,90	140,00	83,84	260,96	70,16	58,42	156,56	32,29
Удельная поверхность, см ² /см ³	5554,40	3324,78	24167,38	8331,55	2346,65	1711471,75	1436,91	5286,37	3264,41	9303,11

Примечание: – черным цветом выделена крайне опасная (с точки зрения экотоксикологии) удельная поверхность.

Более детальные физические характеристики частиц взвеси, полученные с помощью лазерного анализатора, приведены в табл. 3).

Следует отметить, что частицы наиболее мелкого размерного состава из района 6 обладают большой удельной площадью поверхности (до $1\,711\,471,75\text{ см}^2/\text{см}^3$) и могут сорбировать на себе значительное количество токсических веществ.

Частицы в наноразмерном состоянии, согласно [8], обладают наиболее реакционной активностью, среди остальных размерных форм (микро, мезо, макро) – вплоть до токсического поражения. Эти свойства наночастиц можно объяснить их уникальными физико-химическими свойствами, среди которых, как наиболее важные, необходимо выделить критический дзета-потенциал поверхности и малые размеры, позволяющие частицам попадать внутрь клетки. Эти свойства, в основном, и характеризуют токсичность наноматериалов, в первую очередь, из-за вызова активации внутриклеточных процессов перекисного окисления.

Полученные данные позволяют провести первичное эколого-гигиеническое районирование г. Уссурийск по содержанию нано- и микрочастиц атмосферных взвесей.

Литература

1. Шевченко В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.

Ключевые слова:

взвеси,
микрочастицы,
экологический фактор

2. Голохваст К.С. 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. Голохваст К.С. Первые данные по вещественному составу атмосферных взвесей Владивостока / К.С. Голохваст, И.Ю. Чекрызов, 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. Патент на полезную модель № 100263 / Голохваст К.С., Гульков А.Н., Паничев А.М. Устройство для исследования природных взвесей в воздухе. Заявлено 08.07.2010. Опубликовано 10.12.2010. Бюл. №34. Приоритет 08.07.2010.

5. Мезенин Н.А. Занимательно о железе. М.: «Металлургия», 1972. 200 с.

6. Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН, 2003. Т. 73. № 5. С. 426-428.

7. Мохов А.В. Луна под микроскопом: Новые данные по минералогии Луны: Атлас. / А.В. Мохов, П.М. Карташов, О.А. Богатиков. М.: Наука, 2007. 128 с.

8. Дурнев А.Д. Токсикология наночастиц // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2008. Т. 145. № 1. С. 78–80.



K.S. Golokhvast, E.V. Soboleva, P.A. Nikoforov, N.K. Khristoforova, A.N. Gulkov

ANALYSIS OF NANO-AND MICROPARTICLES IN SNOW COVER NEXT TO THE USSURIYSK CITY

The paper presents results of a study of air-suspended nano-and microparticles contained in snow. The study was made in the winter of 2011-2012 in the Ussuriisk City. The qualitative and quantitative particle analysis was made using laser particle analyzer. The results obtained enable plotting the distribution of suspended particles in size and map the particulate load in different parts of the city.

Key words: suspension, microparticles, PM10, PM4, PM2,5, PM1, ecological factors