

УДК 543

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ПРИ ОЦЕНКЕ ВКЛАДА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В ЗАГРЯЗНЕНИЕ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ

© 2020 г. М. С. Ермолин^{a, *}, П. С. Федотов^{a, b, **}, В. К. Карандашев^c, Р. Х. Дженлода^a, А. И. Иванеев^a, Т. В. Буркат^d, В. С. Буркат^d

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^cИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
ул. Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^dДепартамент экологии ОП ООО “РУСАЛ ИТЦ”
Средний проспект Васильевского острова, 86, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: ermolin@geokhi.ru

**e-mail: fedotov_ps@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 01.03.2020 г.

Изучение и анализ нано- и микрочастиц пыли необходимы при оценке антропогенной нагрузки на окружающую среду и определении источников загрязнения городских экосистем. В настоящей работе на основе метода многоступенчатой мембранной фильтрации предложен подход к оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение нано- и микрочастиц городской пыли. Оценен вклад алюминиевого завода в загрязнение пыли в г. Кандалакша. Изучен элементный состав исходных образцов пыли. Выделены, охарактеризованы и проанализированы фракции частиц пыли размером <0.45, 0.45–2.5 и 2.5–10 мкм. Оценена степень загрязнения образцов пыли и их размерных фракций на основе рассчитанных коэффициентов обогащения ($K_{об}$) пыли элементами, характерными для алюминиевого завода. Заметный вклад завода в загрязнение пыли вне его территории (7.4%) выявлен только для одного из исследуемых образцов в 200 м от границы санитарно-защитной зоны предприятия. Показано, что незначительное загрязнение характерно для размерных фракций городской пыли 0.45–2.5 и 2.5–10 мкм ($K_{об}$ 1.1–1.8). Для фракции частиц <0.45 мкм вклада завода в загрязнение не наблюдали ($K_{об}$ 0.8–1.0).

Ключевые слова: пыль, алюминиевый завод, наночастицы, микрочастицы, мембранная фильтрация, загрязнение.

DOI: 10.31857/S0044450220090108

Взвешенные частицы являются одним из основных компонентов, загрязняющих воздушное пространство [1]. Размер частиц является важным параметром, определяющим не только их поведение и подвижность в окружающей среде, но и потенциальный риск для здоровья человека. В 2013 г. международное агентство по изучению рака Всемирной организации здравоохранения признало взвешенные частицы размером <10 мкм (PM_{10}) и <2.5 мкм ($PM_{2.5}$) канцерогенными [2]. При этом наночастицы (<100 нм) за счет высокой проникающей способности в живые организмы и подвижности в окружающей среде представляют наибольший риск как для здоровья человека, так

и для городских экосистем в целом [3]. Известно, например, что наночастицы пыли способны проникать в нижние отделы дыхательных путей и даже попадать в кровоток, вызывая различные заболевания [4]. Помимо “размерного” фактора нано- и микрочастицы могут иметь различный химический состав. Так, например, наночастицы за счет высокой удельной поверхности способны поглощать и накапливать токсичные вещества и служить их переносчиками [5].

Взвешенные частицы могут иметь различные источники происхождения – как природные (пылевые бури, вулканические извержения, лесные пожары и др.), так и антропогенные (например,

выбросы автотранспорта и промышленных предприятий, добыча полезных ископаемых и др.) [3, 6]. Следует отметить, что антропогенные частицы пыли являются наиболее опасными для живых организмов [7, 8]. Пыль, отобранная в зоне воздействия металлургического предприятия, отличается высокими содержаниями токсичных элементов, а именно Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, Cd и др., концентрации которых могут быть в сотни раз выше, чем их концентрации в фоновых образцах пыли (не подверженных воздействию предприятия) [6, 9, 10]. Таким образом, пылегазовые выбросы металлургического производства являются существенными источниками загрязнения окружающей среды [6, 9, 10].

В зависимости от типа металлургического предприятия химический состав пыли может варьироваться. Например, высокие содержания в пыли Pb, Zn и Cd могут свидетельствовать о воздействии на нее выбросов завода по производству цинка [6]. В свою очередь, предприятие по производству меди является источником накопления в городской пыли As, Cu и Zn [9]. Отдельно следует выделить предприятия по производству алюминия, где загрязняющие атмосферу прямые пылегазовые выбросы мелкодисперсных частиц незначительны, поскольку согласно технологическому процессу алюминий получают с помощью электролиза криолито-глиноземного расплава [11, 12]. В связи с этим по сравнению с другими металлургическими предприятиями воздействие завода по производству алюминия на окружающую среду в части загрязнения ее частицами пыли PM_{10} и $PM_{2.5}$ должно быть менее негативным.

В настоящее время сведений о поведении, подвижности и токсичности взвешенных нано- и микрочастиц окружающей среды, к сожалению, недостаточно. Ключом к пониманию происхождения и потенциального риска для здоровья человека нано- и микрочастиц является изучение их химического состава. Проблемы определения химического состава связаны как с фракционированием, так и с количественным анализом частиц [13]. Как правило, для отбора и фракционирования взвешенных нано- и микрочастиц используют каскадные импакторы, принцип работы которых заключается в прокачивании больших объемов воздуха через каскад перфорированных пластин, позволяющих выделить фракции взвешенных частиц в зависимости от их аэродинамического диаметра [14–16]. Одно из ограничений использования импакторов – малое количество выделяемых фракций частиц, которое в ряде случаев не позволяет количественно изучить их химический состав. Альтернативным объектом анализа может служить осевшая пыль, отобранная, например, с автомобильных дорог, тротуаров, крыш и стен зданий и т.п. [17]. При этом малая доля нано- и микрочастиц (размером до 10 мкм) в образце может

быть компенсирована относительно большой массой образцов отобранной осевшей пыли. Кроме этого, фракционирование образцов осевшей пыли можно проводить в лабораторных условиях с применением эффективных методов разделения и концентрирования частиц в жидких средах [18], что позволяет расширить возможности последующего анализа. Необходимо отметить, что с точки зрения представительности пробы осевшей пыли являются интегральными, т.е. накопившимися за определенный промежуток времени, и отражают усредненный состав взвешенных частиц, осевших за определенное время. Кроме того, осевшая пыль является важным источником нано- и микрочастиц при их повторном диспергировании в воздушную фазу ветром и поэтому представляет собой важный объект исследования [17].

Существуют различные методы разделения частиц в жидких средах, из которых методы проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке (ВСК), мембранной фильтрации и седиментации позволяют работать с относительно большим количеством образца (один грамм и более), что важно при исследовании нано- и микрочастиц окружающей среды, доля которых в полидисперсных образцах может быть крайне мала. Так, например, доля наночастиц в полидисперсном образце пыли может составлять всего десятые или сотые доли процента [13]. Сравнение перечисленных методов показало, что проточное фракционирование частиц в ВСК является более эффективным при выделении наночастиц из образца вулканического пепла по сравнению с мембранной фильтрацией и седиментацией [19]. Метод проточного фракционирования частиц в ВСК успешно применяли при выделении весовых количеств фракций нано- и микрочастиц городской пыли для их последующего количественного анализа [20]. Несмотря на свои аналитические преимущества метод проточного фракционирования в ВСК требует наличия специального оборудования (а именно, планетарных центрифуг, оснащенных ВСК) и поэтому недоступен в большинстве лабораторий. Метод мембранной фильтрации хорошо известен и часто применяется для фракционирования частиц почвы, пыли, пепла и водных коллоидов [21–24]. Мембранная фильтрация может служить эффективным инструментом для фракционирования нано- и микрочастиц городской пыли при проведении скрининговых экоаналитических исследований.

Цель настоящей работы – развитие методологии фракционирования, характеристики и элементного анализа нано- и микрочастиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли. Методология основана на комбинировании методов многоступенчатой мембранной фильтрации, лазерной дифракции, атомно-эмис-

Таблица 1. Описание исследуемых образцов пыли

Номер образца	Направление от завода	Расстояние от завода	Место отбора пробы
1	—	—	Территория завода, заводоуправление
2	—	—	Территория завода, фонарь корпуса 1, крыша
3	—	—	Завод, корпус лаборатории напротив электролизного корпуса
4	Юго-восток	1.4 км	Дворец спорта, Кировская аллея, 2А
5	Юг	0.7 км	ул. Батюты, 11
6	Юго-восток	0.3 км	СЗЗ, гаражи + подоконник магазина “Автозапчасти”
7	Юг	4.0–4.5 км	ул. Питео, окна жилого дома
8	Юго-восток	5.0 км	ул. Рыбоводная, 7 (фоновый образец)

сионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Исследование проведено на примере пыли г. Кандалакша, где располагается Кандалакшский алюминиевый завод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы. В настоящей работе исследовали образцы осевшей пыли, отобранные в г. Кандалакше на разном расстоянии от завода. Описание отобранных образцов пыли представлено в табл. 1.

Изучение гранулометрического состава образцов пыли и выделенных фракций. Размерное распределение пыли изучали методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7500nano, Япония). Диапазон измеряемых размеров частиц составлял от 7 нм до 800 мкм.

Фракционирование частиц пыли осуществляли методом многоступенчатой мембранной фильтрации. Использовали фильтрационную ячейку (Millipore) объемом 10 мл. Перед фильтрацией готовили суспензию из 0.2 г пыли и 10 мл деионизированной воды. Затем суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. После этого отстаивали в течение 1 мин для удаления крупных частиц и декантировали супернатант. Полученный супернатант фильтровали через мембрану (Millipore) со средним диаметром пор 10 мкм. Полученный фильтрат фильтровали через мембрану со средним диаметром пор 2.5 мкм (Sartorius). В результате на фильтре получали осажденную фракцию частиц диаметром 2.5–10 мкм. Далее полученный на предыдущей стадии фильтрат фильтровали через мембранный фильтр со средним диаметром пор 0.45 мкм (Sartorius). В результате получали осажденную фракцию частиц диаметром 0.45–2.5 мкм. Затем полученный фильтрат фильтровали через мембрану со средним диаметром пор 50 нм (Владипор). В результате на фильтре осаждалась самая тонкая фракция пыли (<0.45 мкм). Фильтры с осажденными частицами сушили в эксикаторе для последующего

разложения и анализа методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

Выделенные на каждом этапе фракции частиц изучали методом лазерной дифракции.

Разложение образцов пыли для определения валового состава. Применяли кислотное разложение в открытой системе. Для анализа использовали навески образцов массой ≈ 100 мг. Вместе с анализируемыми образцами проводили разложение 3 контрольных образцов и одного стандартного образца. Образцы помещали в тefлоновые стаканы (емк. 50 мл), для контроля химического выхода при проведении процедуры добавляли 0.1 мл раствора, содержащего по 8 мкг/л ^{145}Nd , ^{161}Dy и ^{174}Yb , смачивали несколькими каплями деионизированной воды. Затем добавляли 0.5 мл HClO_4 , 3 мл HF , 0.5 мл HNO_3 и выпаривали до появления интенсивных белых паров. Стаканы охлаждали, их стенки обмывали водой и раствор снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли 2 мл HCl и 0.2 мл 0.1 М раствора H_3BO_3 и упаривали до объема 0.5–0.7 мл. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.1 мл раствора, содержащего 10 мг/л In (внутренний стандарт), разбавляли деионизированной водой до 20 мл и проводили анализ. В качестве контрольных образцов в тefлоновых стаканах проводили описанные выше процедуры без образцов, и полученные растворы использовали как контрольные.

Разложение фильтров с осажденными частицами проводили партиями, состоящими из анализируемых и контрольных образцов. Использовали систему автоклавного разложения с резистивным нагревом, разработанную и изготовленную в ИПТМ РАН, позволяющую нагревать реакционные камеры объемом 30 мл до максимальной температуры 240°C и давления 20 МПа (200 бар). Образцы помещали в тefлоновые реакционные емкости автоклавов и добавляли 0.5 мл HClO_4 , 3 мл HF и 0.5 мл HNO_3 . Реакционные емкости закры-

вали крышками и герметизировали в титановых кожухах аналитических автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали по 1 ч при 160, 180 и 200°C. После охлаждения автоклавы открывали, полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.2 мл раствора, содержащего 10 мг/л In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), разбавляли водой до 10 мл. В качестве контрольных опытов описанные выше процедуры проводили в тефлоновых реакционных емкостях без образца. Конечные растворы использовали как контрольные.

Анализ растворенных образцов пыли и выделенных фракций. Для определения элементного состава растворов, полученных после разложения образцов пыли, а также выделенных фракций и фильтратов использовали методы АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Содержание Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr и Ba в пробах определяли методом АЭС-ИСП (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель VeeSpray, стеклянная распылительная камера циклонного типа, расход плазмообразующего потока Ar 12 л/мин, расход вспомогательного потока Ar 0.5 л/мин, расход анализируемого образца 1.8 мл/мин.

Содержание Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th и U в образцах определяли методом МС-ИСП (X-7, Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы X-7: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель концентрический PolyCon, кварцевая охлаждаемая распылительная камера (3°C), расход плазмообразующего потока Ar 13 л/мин, расход вспомогательного потока Ar 0.9 л/мин, расход потока Ar в распылителе 0.89 л/мин, расход анализируемого образца 0.8 мл/мин, разрешение 0.8 М.

Предел обнаружения (ПО) рассчитывали как $ПО = 3s$ (s – стандартное отклонение для элемента (изотопа) i при анализе контрольных образцов). Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.2 при определении содержания этих элементов ниже 5ПО и не превышало 0.1 при определении содержания выше 5ПО.

Для проверки правильности анализа образцов пыли использовали стандартный образец Andesite, AGV-2 (US Geological Survey).

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов пыли проводили на приборе ARL 9900 Workstation

(Thermo Scientific). В качестве источника излучения для флуоресцентного анализа в приборе применяли вертикально расположенную над образцом рентгеновскую трубку с водяным охлаждением мощностью 3600 Вт с Rh-анодом и Ве-окном толщиной 0.075 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав образцов пыли. Результаты элементного анализа образцов пыли представлены в табл. 2. Показано, что образцы пыли, отобранные на территории алюминиевого завода (образцы 1–3), отличаются очень высоким содержанием оксида алюминия (65–80%), что, очевидно, вызвано их загрязнением глиноземом, который является сырьем при производстве алюминия. Самый загрязненный образец пыли анализировали также методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (табл. 3). Данные РФА согласуются с данными АЭС-ИСП и МС-ИСП. Результаты элементного анализа показали, что основными макрокомпонентами пыли алюминиевого завода являются Al, F и Na, что подтверждает предположение о происхождении пыли. Наличие Na и F, вероятно, обусловлено наличием в пыли солей фтора, например, криолита ($Na_3[AlF_6]$), который используют в качестве электролита при производстве алюминия. Основными источниками пыли алюминиевого завода являются выбросы электролизных корпусов, а также сырье (глинозем и криолит), которое может попадать в окружающую среду во время разгрузочных работ.

Оценка степени загрязнения образцов городской пыли. Для оценки степени загрязнения городской пыли рассчитали коэффициенты обогащения ($K_{об}$) относительно фонового образца пыли, отобранного в лесопарковой зоне на расстоянии 5 км от завода:

$$K_{об} = \frac{\left(\frac{C_{ЭЛЕМЕНТ}}{C_{Ce}} \right)_{образец}}{\left(\frac{C_{ЭЛЕМЕНТ}}{C_{Ce}} \right)_{фон}}$$

Церий (Ce) использовали для нормализации коэффициентов обогащения как матричный элемент, имеющий природное происхождение. Рассчитанные $K_{об}$ показывают, насколько антропогенный вклад в общее содержание конкретного элемента/оксида выше природного (фоновое). Принято использовать следующую классификацию коэффициентов обогащения: <2 – отсутствие обогащения или минимальное обогащение, 2–5 – умеренное обогащение, 5–20 – значительное обогащение, 20–40 – очень высокое обогащение, >40 – чрезвычайно высокое обогащение [25, 26].

Таблица 2. Элементный состав образцов пыли г. Кандалакша по данным атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Оксид/элемент	ПО	Образец пыли							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация, мас. %									
Na ₂ O	0.006	0.8	2.9	2.1	3.0	1.8	3.5	1.7	1.9
MgO	0.005	0.5	0.1	0.6	2.5	1.6	1.9	1.8	1.5
Al ₂ O ₃	0.008	77	80	64	16	18	14	11	12
P ₂ O ₅	0.004	0.1	0.03	0.04	0.2	0.8	0.2	0.3	0.4
S _{общ}	0.002	0.08	0.3	0.4	0.1	0.3	0.07	0.3	0.3
K ₂ O	0.001	0.3	0.05	0.4	1.5	1.0	1.5	1.0	1.2
CaO	0.006	1.2	0.3	3.7	4.7	9.8	4.3	5.5	3.6
TiO ₂	0.0005	0.1	0.01	0.5	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4
Fe ₂ O ₃	0.005	1.7	0.3	1.5	7.6	3.7	4.7	13	15
Концентрация, мкг/г									
V	0.9	120	164	117	104	169	63	220	105
Cr	0.7	26	8.5	28	118	68	90	151	116
Co	0.2	6.5	7.9	6.6	16	11	13	17	18
Ni	0.7	173	567	275	86	151	68	167	160
Cu	0.8	136	339	204	61	97	37.4	127	131
Zn	0.6	571	68	375	501	787	611	1673	973
Ga	0.04	104	146	109	18	22	14	13	13
As	0.08	14	21	13	3.1	4.8	2.1	5.1	6.0
Cd	0.06	2.4	5.7	4.2	0.4	1.2	0.3	0.9	0.5
Sn	0.05	2.5	1.1	1.6	1.3	1.7	0.7	3.8	0.7
Sb	0.04	2.9	4.0	3.0	2.0	2.2	1.2	4.4	3.2
Ba	0.08	200	73.1	135	438	397	502	375	331
La	0.006	4.2	0.5	4.3	16	13	13	13	13
Ce	0.01	7.4	0.12	8.0	33	22	28	22	24
W	0.04	1.8	0.6	0.8	1.8	1.4	1.5	2.2	4.0
Hg	0.005	0.036	0.11	0.032	0.006	0.008	0.011	0.025	0.029
Tl	0.006	0.21	0.39	0.32	0.21	0.16	0.13	0.21	0.15
Pb	0.03	47	42	35	28	56	43	883	76
Bi	0.01	3.9	3.9	3.0	0.4	0.6	0.2	0.7	0.7

Коэффициенты обогащения для исследуемых образцов пыли представлены в табл. 4. Видно, что для образца пыли 2, отобранного на территории завода, значения $K_{об}$ наибольшие. Очевидно, он имеет антропогенное происхождение. Коэффициент обогащения алюминием для образца пыли 2 превышает 1300. Анализируя полученные значения коэффициентов обогащения, можно выделить основные референтные элементы, которые могут свидетельствовать о загрязнении городской среды пылью алюминиевого завода. Помимо Al к таким элементам можно также отнести Ga, Bi, Cd, As, Ni, Cu, Hg, Sn, и Sb. Коэффициенты обо-

гащения образца 2 данными элементами достигают двух тысяч.

Образцы пыли 1 и 3, также отобранные на территории завода, значительно меньше загрязнены частицами оксида алюминия. Коэффициенты обогащения референтных элементов для данных образцов почти на один–два порядка ниже по сравнению с образцом 2, что свидетельствует о локализации источника загрязнения пыли на заводе в районе отбора образца пыли 2.

Установлено, что образцы городской пыли, отобранные в юго-восточном направлении от завода (образцы 4 и 6 – на расстоянии 1.4 и 0.3 км

Таблица 3. Состав образца пыли 2 по данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Элемент/оксид	Концентрация, %	s_r , %
Al ₂ O ₃	81	0.200
F	14	0.180
Na ₂ O	3.5	0.090
P ₂ O ₅	0.07	0.003
CaO	0.5	0.025
Fe ₂ O ₃	0.4	0.020
S	0.39	0.019
SiO ₂	0.079	0.004
MgO	0.226	0.011
NiO	0.100	0.005
K ₂ O	0.042	0.002
Ga ₂ O ₃	0.018	0.001
Cr ₂ O ₃	—	—
ZnO	0.008	0.000
Cl	0.012	0.001
TiO ₂	0.016	0.001
V ₂ O ₅	0.040	0.002
CuO	0.053	0.003

соответственно) не обогащены элементами, характерными для пылевых выбросов завода (в первую очередь Al, Ga). Для образцов пыли 5 и 7, отобранных в южном направлении от завода на расстоянии 0.7 и 4.0–4.5 км соответственно, характерно незначительное обогащение Al и Ga. Для образца пыли 5, который отобран ближе к заводу на расстоянии 0.7 км от территории промплощадки, коэффициенты обогащения Al и Ga выше (1.7 и 1.8 соответственно) по сравнению с образцом пыли 7 (1.1 для Al и Ga). С другой стороны, такой незначительный коэффициент обогащения (1.1) может быть обусловлен просто природной вариабельностью содержаний элементов в минеральных частицах пыли.

В целом для исследуемых образцов городской пыли можно отметить отсутствие или минимальную степень обогащения токсичными и потенциально токсичными элементами, что говорит об отсутствии загрязнения или минимальной его степени. Это вполне справедливо для микроэлементов, однако коэффициент обогащения по макрокомпоненту Al₂O₃, равный 1.7 (для образца пыли 5), свидетельствует о том, что его антропогенный вклад в содержание соотносится с природным как 0.7 : 1. Тогда для содержания Al₂O₃ в образце пыли 5 справедливы следующие выражения:

$$c_{\text{пр}} + c_{\text{ант}} = c_{\text{общ}},$$

$$c_{\text{ант}} = 0.7c_{\text{пр}},$$

Таблица 4. Коэффициенты обогащения образцов пыли г. Кандалакша относительно фонового образца

Оксид/элемент	Образец пыли						
	1	2	3	4	5	6	7
Na ₂ O	1.5	298	3.4	1.2	1.1	1.6	1.0
MgO	1.1	11.7	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2
Al ₂ O ₃	21	1339	17	1.0	1.7	1.0	1.1
P ₂ O ₅	1.0	13.5	0.3	0.4	2.5	0.4	0.8
S _{общ}	0.8	169	4.4	0.2	1.2	0.2	1.2
K ₂ O	0.8	7.3	0.8	0.9	0.9	1.1	0.8
CaO	1.0	18	3.1	1.0	3.0	1.0	1.7
TiO ₂	0.8	5.3	3.6	0.8	0.7	0.7	1.2
Fe ₂ O ₃	0.4	4.2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.9
V	3.7	303	3.3	0.7	1.8	0.5	2.3
Cr	0.7	14	0.7	0.7	0.6	0.7	1.4
Co	1.1	84	1.1	0.6	0.7	0.6	1.0
Ni	3.5	688	5.1	0.4	1.0	0.4	1.1
Cu	3.3	501	4.7	0.3	0.8	0.2	1.0
Zn	1.9	14	1.2	0.4	0.9	0.5	1.9
Ga	25.6	2159	25	1.0	1.8	0.9	1.1
As	7.5	679	6.7	0.4	0.9	0.3	0.9
Cd	14.8	2107	24	0.5	2.4	0.5	1.8
Sn	11.8	298	6.8	1.4	2.7	0.9	5.9
Sb	2.9	240	2.8	0.5	0.8	0.3	1.5
Ba	1.9	43	1.2	1.0	1.3	1.3	1.2
La	1.1	7.2	1.0	0.9	1.1	0.9	1.1
Ce	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
W	1.5	33	0.6	0.3	0.4	0.3	0.6
Hg	4.0	710	3.3	0.2	0.3	0.3	0.9
Tl	4.6	511	6.3	1.0	1.1	0.7	1.5
Pb	2.0	106	1.4	0.3	0.8	0.5	12.5
Bi	18.9	1116	13	0.4	1.1	0.2	1.2

где $c_{\text{пр}}$ и $c_{\text{ант}}$ — природный и антропогенный вклады в общее содержание Al₂O₃ соответственно. Можно рассчитать, что из 18% Al₂O₃ в образце пыли 5 около 7.4% приходится на Al₂O₃ антропогенного происхождения, т.е. на частицы глинозема. Кроме того, сравнивая концентрации Al₂O₃ в образце пыли 5 и фонового образце, можно отметить разницу в их концентрации около 6%, что хорошо согласуется с расчетами. С нашей точки зрения такой вклад пыли алюминиевого завода в загрязнение городской пыли следует считать более заметным, чем в остальных точках.

Размерное распределение частиц пыли в выделенных фракциях. На каждом этапе фракционирования образцов пыли изучали размерное распределение частиц в выделенных фракциях. Раз-

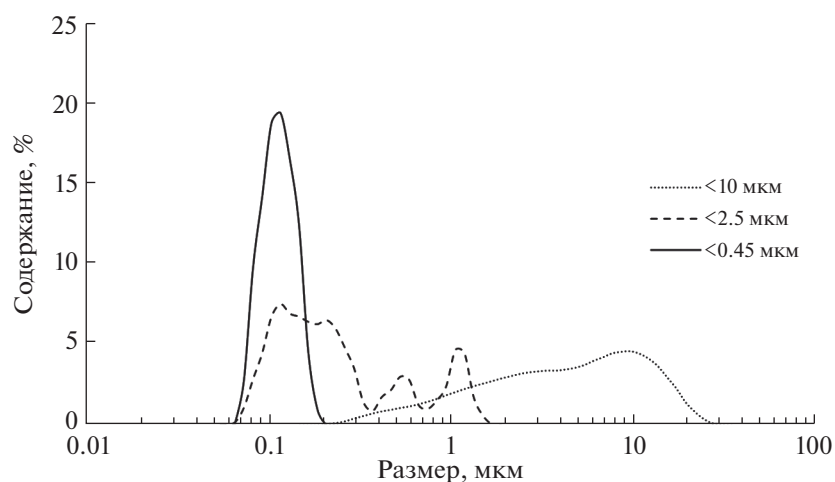


Рис. 1. Размерное распределение фракций частиц размером <10 , <2.5 и <0.45 мкм, выделенных методом многоступенчатой мембранной фильтрации.

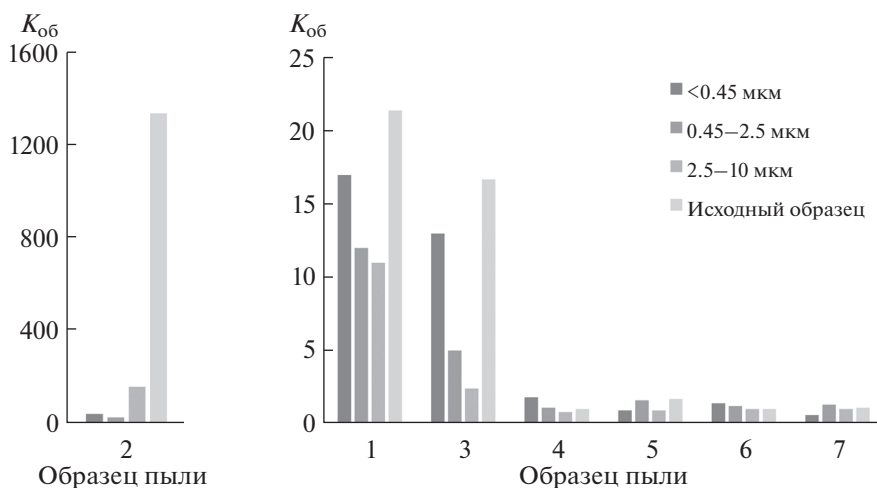


Рис. 2. Коэффициент обогащения алюминием исходных образцов пыли и фракций частиц размером <0.45 , $0.45-2.5$ и $2.5-10$ мкм.

мерное распределение фракций <0.45 , <2.5 и <10 мкм для образца пыли 2 представлено на рис. 1. Как видно, размерное распределение частиц во фракциях соответствует ожидаемому. Размерное распределение частиц во фракциях других образцов пыли по своему диапазону соответствует распределению, полученному для образца пыли 2.

Оценка степени загрязнения размерных фракций городской пыли. Выделенные фракции частиц пыли размером <0.45 , $0.45-2.5$ и $2.5-10$ мкм анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП после разложения. На основе результатов анализа рассчитали коэффициенты обогащения для каждой размерной фракции (табл. 5). В качестве фоновых значений использовали содержания того или иного элемента в такой же размерной фракции, выделенной из фонового образца.

Обнаружено, что коэффициенты обогащения повышены для образцов пыли, отобранных на территории завода. Для всех отобранных на территории завода образцов пыли коэффициент обогащения исходных образцов пыли алюминием выше, чем их размерных фракций (рис. 2), что, вероятно, обусловлено вкладом природных аэрозольных частиц во фракции частиц <10 мкм. Частицы размером <10 мкм достаточно подвижны в окружающей среде и могут оседать на территории завода и таким образом смешиваться с пылью алюминиевого завода. Данный эффект в большей степени выражен для наиболее загрязненного образца пыли 2 и, наоборот, в меньшей степени для образцов 1 и 3. Для образца пыли 2 коэффициент обогащения алюминием (и другими элементами, характерными для пыли алюминиевого завода)

Таблица 5. Коэффициенты обогащения фракций частиц пыли размером <0.45, 0.45–2.5, 2.5–10 мкм различными элементами

Элемент	Образец пыли																				
	1			2			3			4			5			6			7		
	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм	<0.45 мкм	0.45–2.5 мкм	2.5–10 мкм
Na	2.8	2.2	3.4	29	20	68	22	28	1.3	0.8	2.8	2.5	0.8	0.6	0.8	0.1	0.6	1.1	0.3	1.1	0.7
Mg	1.4	1.6	1.7	1.6	3.9	4.7	1.6	3.6	0.3	0.9	3.2	3.0	1.3	0.9	1.0	0.5	1.0	0.7	1.1	1.1	0.8
Al	17	12	11	43	28	160	13	5.0	2.4	1.8	0.9	1.6	0.9	1.1	1.2	1.4	1.2	1.0	1.3	1.0	1.0
P	–	–	0.9	–	–	8.0	–	–	0.2	–	–	2.9	5.6	–	–	0.2	–	0.3	0.4	–	1.2
S	1.2	1.1	2.2	6.1	7.3	36	7.7	12.0	0.8	0.4	2.1	2.2	1.1	0.4	0.3	0.1	0.3	0.4	0.2	0.9	1.1
K	0.2	0.5	0.9	–	1.1	5.2	0.6	1.6	0.2	0.0	0.9	1.0	0.9	0.2	0.6	0.1	0.4	0.8	0.0	0.4	0.7
Ca	1.2	1.5	2.8	–	3.4	8.2	4.4	6.3	1.3	0.6	2.8	4.8	15.1	0.5	1.1	0.1	0.5	0.5	0.3	1.3	2.1
Ti	0.7	1.9	1.4	1.2	3.9	6.7	1.8	5.6	0.6	0.2	0.7	1.2	1.1	1.2	1.0	0.2	1.1	0.8	0.1	1.6	0.9
V	–	–	6.0	–	–	159	–	–	1.3	–	–	–	0.8	–	0.5	–	–	0.4	–	–	2.5
Cr	–	–	2.1	–	–	17	–	–	0.4	–	–	–	0.6	–	0.9	–	–	0.7	–	–	0.9
Fe	0.7	0.5	1.0	0.2	0.6	9.4	0.6	0.3	0.2	0.3	–	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.5	0.6
Co	–	2.4	4.4	–	7.2	95	–	–	1.1	–	–	–	0.7	0.5	0.7	–	0.6	0.7	–	0.7	0.8
Ni	6.6	7.9	16	43	40	517	13	6.0	5.2	0.5	1.9	1.3	1.4	0.5	0.6	0.3	0.6	0.5	0.4	1.4	1.4
Cu	3.2	2.8	8.9	15	14	281	11	7.9	3.3	0.7	3.6	1.4	1.1	0.6	0.5	0.3	0.6	0.7	0.3	1.2	1.2
Zn	2.1	1.1	1.0	1.5	4.6	1.8	2.8	1.7	0.2	0.3	0.5	1.7	0.6	0.3	0.6	0.3	0.5	0.6	0.2	0.6	1.2
Ga	–	69	46	–	62	643	–	2.0	9.4	–	–	1.2	1.2	0.6	0.7	–	0.8	0.7	–	1.0	0.9
As	–	–	23	–	–	551	–	–	3.8	–	–	–	–	–	0.7	–	–	0.3	–	–	1.7
Cd	–	8.7	19	–	44	404	–	36	6.9	–	–	2.7	2.8	1.4	0.9	–	0.5	0.6	–	2.1	2.8
Sn	–	–	4.6	–	–	45	–	–	0.6	–	–	–	0.3	–	0.4	–	–	0.5	–	–	1.5
Sb	1.4	3.6	7.3	–	8.6	107	–	–	1.6	1.1	5.4	–	0.8	0.4	0.4	0.2	0.6	0.6	0.6	1.9	1.6
Ba	2.8	1.7	4.2	7.2	3.8	19	1.9	1.7	0.8	0.6	2.6	1.6	1.7	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.9	1.1	1.1
La	0.9	0.8	1.2	0.7	0.5	3.7	1.1	0.8	1.4	1.0	0.6	1.1	1.2	1.1	1.1	0.9	1.0	0.9	0.5	1.1	1.2
Ce	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
W	2.9	1.9	3.4	9.3	4.6	17	7.8	18	0.4	0.7	3.4	1.1	0.5	0.7	0.8	0.4	1.1	1.2	0.3	1.3	0.8
Hg	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Tl	11	5.0	6.6	79	23	117	22	8.6	1.4	–	4.3	–	0.7	0.5	0.6	0.6	0.5	0.7	0.4	1.1	1.0
Pb	1.5	1.1	1.7	3.9	2.4	23	1.6	0.5	0.3	0.5	1.1	0.7	0.5	0.3	0.3	0.7	0.6	0.6	2.7	5.2	5.4
Bi	9.1	7.4	14	11	12	170	–	–	2.7	0.2	–	0.4	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5

для фракции 2.5–10 мкм выше, чем для фракций <0.45 и 0.45–2.5 мкм, что, вероятно, обусловлено меньшим вкладом природных частиц размером 2.5–10 мкм по сравнению с частицами <0.45 и 0.45–2.5 мкм.

В целом для образцов городской пыли 4–7 коэффициенты обогащения алюминием (<2) незначительны. Необходимо отметить, что для фракции частиц размером 2.5–10 мкм коэффициент обогащения не превышает единицы, т.е. данная фракция частиц не загрязнена пылью алюминиевого завода. Для образцов пыли 5 и 7, отобранных в южном направлении от завода, наибольшие значения $K_{об}$ (Al) приходятся на фракцию частиц 0.45–2.5 мкм (1.6 и 1.3 соответственно). Для образцов 4 и 6, отобранных в юго-восточном направлении от завода, наибольшие значения $K_{об}$ (Al) соответствуют фракции <0.45 мкм (1.8 и 1.4 соответственно). Следует отметить, что для исходных образцов пыли 4 и 6 коэффициент обогащения равен 1.0. Более высокие значения $K_{об}$ для фракций <0.45 и 0.45–2.5 мкм по сравнению с фракцией 2.5–10 мкм, вероятно, обусловлены большей подвижностью мелких частиц по сравнению с крупными. Таким образом, важно контролировать загрязнение городской пыли именно тонкодисперсными фракциями антропогенной пыли (<2.5 мкм), обладающими наибольшей подвижностью в окружающей среде и представляющими наибольший вред для здоровья населения. Валового (общего) анализа пыли для оценки степени загрязнения и потенциальных рисков недостаточно.

Предложенный в настоящей работе подход к оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение нано- и микрочастиц городской пыли позволил оценить влияние алюминиевого завода на загрязнение пыли в г. Кандалакша. Показана эффективность простого и экспрессного метода многоступенчатой мембранной фильтрации для скрининговых экологических исследований, подразумевающих фракционирование и анализ большого количества образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10417) в части изучения элементного состава загрязненных образцов пыли взаимодействующими аналитическими методами. Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nel A. Air pollution-related illness: Effects of particles // *Science*. 2005. V. 308. № 5723. P. 804.
2. Loomis D., Grosse Y., Lauby-Secretan B., Ghissassi F., El Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Baan R., Mattock H., Straif K. The carcinogenicity of outdoor air pollution // *Lancet Oncol*. 2013. V. 14. № 13. P. 1262.
3. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // *Biointerphases*. 2007. V. 2. № 4. P. MR17.
4. Geiser M., Kreyling W.G. Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles // *Part. Fibre Toxicol*. 2010. V. 7.
5. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale // *Chemosphere*. 2018. V. 200. P. 16.
6. Žibret G. Influences of coal mines, metallurgical plants, urbanization and lithology on the elemental composition of street dust // *Environ. Geochem. Health*. 2019. V. 41. № 3. P. 1489.
7. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations // *Beilstein J. Nanotechnol*. 2018. V. 9. № 1. P. 1050.
8. Ray P.C., Yu H., Fu P.P. Toxicity and environmental risks of nanomaterials: Challenges and future needs // *J. Environ. Sci. Heal. Part C*. 2009. V. 27. № 1. P. 1.
9. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Burmistrov A.A., Tatsy Y.G. Assessment of elemental composition and properties of copper smelter-affected dust and its nano- and micron size fractions // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2016. V. 23. № 23.
10. Hao Y., Meng X., Yu X., Lei M., Li W., Shi F., Yang W., Zhang S., Xie S. Characteristics of trace elements in PM_{2.5} and PM₁₀ of Chifeng, northeast China: Insights into spatiotemporal variations and sources // *Atmos. Res*. 2018. V. 213. P. 550.
11. Frank W.B., Haupin W.E., Vogt H., Bruno M., Thonstad J., Dawless R.K., Kvande H., Taiwo O.A. Aluminum. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 584 p.
12. Votano J., Parham M., Hall L. Handbook of Aluminum / Ed. Totten G., Scott MacKenzie D. CRC Press, 2003. 731 p.
13. Ermolin M.S., Fedotov P.S. Separation and characterization of environmental nano- and submicron particles // *Rev. Anal. Chem*. 2016. V. 35. № 4. P. 185.
14. Reid E.A., Reid J.S., Meier M.M., Dunlap M.R., Cliff S.S., Broumas A., Perry K., Maring H. Characterization of African dust transported to Puerto Rico by individual particle and size segregated bulk analysis // *J. Geophys. Res. D: Atmos*. 2003. V. 108. № 19. P. 8591.
15. Hata M., Zhang T., Bao L., Otani Y., Bai Y., Furuuchi M. Characteristics of the nanoparticles in a road tunnel // *Aerosol Air Qual. Res*. 2013. V. 13. № 1. P. 194.
16. Traversi D., Alessandria L., Schilirò T., Gilli G. Size-fractionated PM₁₀ monitoring in relation to the contribution of endotoxins in different polluted areas // *Atmos. Environ*. 2011. V. 45. № 21. P. 3515.
17. Yang Y., Vance M., Tou F., Tiwari A., Liu M., Hochella M.F. Nanoparticles in road dust from impervious urban surfaces: Distribution, identification, and environmental implications // *Environ. Sci. Nano*. 2016. V. 3. № 3. P. 534.
18. Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Y. Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media // *Anal. Bioanal. Chem*. 2011. V. 400. № 6. P. 1787.

19. *Ivaneev A.I., Faucher S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Fedotov P.S., Lespes G.* Separation of nanoparticles from polydisperse environmental samples: comparative study of filtration, sedimentation, and coiled tube field-flow fractionation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. P. 8011.
20. *Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V.* Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column // *Talanta.* 2014. V. 130. P. 1.
21. *Hofman J., Bartholomeus H., Janssen S., Calders K., Wuyts K., Van Wittenberghe S., Samson R.* Influence of tree crown characteristics on the local PM 10 distribution inside an urban street canyon in Antwerp (Belgium): A model and experimental approach // *Urban For. Urban Green.* 2016. V. 20. № 2016. P. 265.
22. *Guénet H., Demangeat E., Davranche M., Vantelon D., Pierson-Wickmann A.-C., Jardé E., Bouhnik-Le Coz M., Lotfi E., Dia A., Jestin J.* Experimental evidence of REE size fraction redistribution during redox variation in wetland soil // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 631–632. P. 580.
23. *Niyungeko C., Liang X., Liu C., Liu Z., Sheteiwy M., Zhang H., Zhou J., Tian G.* Effect of biogas slurry application rate on colloidal phosphorus leaching in paddy soil: A column study // *Geoderma.* 2018. V. 325. P. 117.
24. *Imoto Y., Yasutaka T., Someya M., Higashino K.* Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 624. P. 96.
25. *Yongming H., Peixuan D., Junji C., Posmentier E.S.* Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China // *Sci. Total Environ.* 2006. V. 355. № 1-3. P. 176.
26. *Kartal Ş., Aydın Z., Tokaloğlu Ş., Aydın Z., Tokaloğlu Ş.* Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 132. № 1 SPEC. ISS. P. 80.