

АЭРОЗОЛЬНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ МОСКОВСКОГО МЕГАПОЛИСА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ: СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ

© 2023 г. А. В. Семёнова^{a,*}, О. Б. Поповичева^{b,**}, Ю. А. Завгородняя^{a,***}, М. А. Чичаева^{a,****},
Р. Г. Ковач^{a,*****}, Н. Е. Кошелева^{a,*****}, Т. М. Минкина^{a,c,*****}, Н. С. Касимов^{a,*****}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^bНИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^cЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: AVSemyonova@mail.ru

**E-mail: olga.popovicheva@gmail.com

***E-mail: zyu99@mail.ru

****E-mail: shamora777@yandex.ru

*****E-mail: rkovach@yandex.ru

*****E-mail: natalk@mail.ru

*****E-mail: tminkina@mail.ru

*****E-mail: nskasimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023 г.

Изучение загрязнения атмосферы крупных городов полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) относится к приоритетным задачам оценки качества воздуха и экологических рисков для здоровья населения. Авторами проведён анализ химического состава аэрозолей, отобранных в весенний (2018), осенний и зимний (2019–2020) сезоны на Аэрозольном комплексе МГУ, который располагается на условно фоновой территории московского мегаполиса. Методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии определены 16 приоритетных соединений ПАУ. Медианное значение суммарной концентрации 16 ПАУ ($\Sigma_{16}\text{ПАУ}$) увеличивается от весеннего сезона (1.43 нг/м^3) к осеннему (1.68 нг/м^3) и далее — к зимнему (2.47 нг/м^3). На основании диагностических отношений ПАУ определён доминирующий вклад транспорта, промышленных предприятий и отопительной системы в общий объём выбросов. Розы загрязнений указывают на расположение источников максимальных концентраций низко-, средне- и высокомолекулярных ПАУ. Выделяются эпизоды загрязнений: весной 2018 г. под воздействием переноса дымовых шлейфов сельскохозяйственных пожаров, осенью 2019 г. в результате петрогенных эмиссий и увеличения сжигания биомассы в жилом секторе вокруг Москвы. В зимний и осенний сезоны зафиксированы наибольшие значения канцерогенного (0.45 и 0.42) и мутагенного (0.58 и 0.55) эквивалентов по бенз(а)пирену в сравнении с весенним (0.26 и 0.38). Пожизненный риск развития рака лёгких, рассчитанный по данным за три сезона, составляет 0.5 случая на 1 млн человек.

Ключевые слова: загрязнение, атмосфера, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), московский мегаполис, токсикологические риски.

DOI: 10.31857/S0869587323070071, **EDN:** RQONHB

СЕМЁНОВА Арина Владиславовна — магистрант кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. ПОПОВИЧЕВА Ольга Борисовна — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. ЗАВГОРОДНЯЯ Юлия Анатольевна — кандидат биологических наук, доцент кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова. ЧИЧАЕВА Марина Александровна — научный сотрудник кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. КОВАЧ Роман Геннадьевич — научный сотрудник кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. КОШЕЛЕВА Наталья Евгеньевна — доктор географических наук, профессор кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. МИНКИНА Татьяна Михайловна — доктор биологических наук, заведующая кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ. КАСИМОВ Николай Сергеевич — академик РАН, заведующий кафедрой геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) представляют собой группу устойчивых соединений, состоящих из двух и более конденсированных бензольных колец. В окружающей среде они накапливаются преимущественно в результате сжигания и переработки органического сырья. В организм человека ПАУ поступают в составе частиц вдыхаемой фракции, обуславливая значительную часть токсического действия дымовых аэрозолей [1]. Отмечается негативное воздействие этих веществ на нервную, сердечно-сосудистую, иммунную и гормональную системы человека [2]. Ряд индивидуальных соединений классифицированы как мутагенные (Regulation (EC) № 1272/2008), вызывающие изменения в генетическом материале, а также канцерогенные из-за способности провоцировать развитие злокачественных новообразований [3].

Из-за негативного воздействия на здоровье населения, высокой устойчивости и способности к накоплению в объектах окружающей среды соединения ПАУ подлежат контролю на национальном и международном уровне [4]. Для мониторинга качества воздуха выделены 16 приоритетных индивидуальных полиаренов: нафталин (НАФ), аценафтилен (АЦЕ), аценафтен (АЦН), флуорен (ФЛУ), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТ), флуорантен (ФЛР), пирен (ПИР), хризен (ХР), бензо(а)антрацен (БаА), бензо(к)флуорантен (БкФ), бензо(б)флуорантен (БбФ), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(аh)антрацен (ДБА), бенз(ghi)перилен (БгП), индено(1,2,3-cd)пирен (ИсдП) [5]. Для бенз(а)пирена установлено значение предельно допустимой концентрации (ПДК) в воздухе 0.001 мкг/м^3 . В зависимости от молекулярной массы полиарены разделены на группы: низкомолекулярные (НМПАУ, молекулярная масса 128–178 г/моль; 2- и 3-кольчатые НАФ, АЦЕ, АЦН, ФЛУ, ФЕН, АНТ), среднемолекулярные (СМПАУ, 202–228 г/моль; 4-кольчатые ФЛР, ПИР, ХР, БаА) и высокомолекулярные (ВМПАУ, более 228 г/моль; 5- и 6-кольчатые БкФ, БбФ, БаП, ДБА, БгП, ИсдП).

Для атмосферы густонаселённых областей характерны высокие концентрации ПАУ и их канцерогенные риски [6]. К пирогенным относятся источники сжигания ископаемого топлива (бензин, дизель, газ, уголь) в транспортных, промышленных и отопительных системах, а также органического сырья (растительная биомасса, мусор) в жилом секторе, к петрогенным — эмиссии при транспортировке, хранении и переработке нефтепродуктов [7]. В холодный сезон среди источников ПАУ доминируют выбросы отопительных систем [8], а в тёплый — лесные пожары и сельскохозяйственные палы [9]. Соотношения концентраций индивидуальных полиаренов широко используются при выявлении их источников [10].

Сезонная динамика химического состава аэрозолей определяется изменением вкладов источников эмиссий и метеорологическими условиями [6, 11]. Зимой содержание ПАУ в аэрозоле существенно возрастает из-за понижения температуры, увеличения объёмов выбросов отопительных систем и низкой фотохимической деградации [12]. В безветренную погоду концентрации могут достигать максимальных значений, превышающих ПДК [13]. На уровень загрязнения атмосферы городов также влияют локальные эмиссии и перенос воздушных масс из регионов [14]. В составе аэрозолей соединения ПАУ способны преодолевать сотни километров [15]. Фотоокислительная деградация ПАУ с низкой молекулярной массой происходит более интенсивно, что приводит к накоплению высокомолекулярных полиаренов в составе аэрозолей и увеличению дальности их переноса [16].

Зарубежные исследования происхождения и сезонной динамики ПАУ в странах Европы [17], Азии [11] и США [18] показывают сильно различающиеся уровни их концентраций: в азиатских городах, где в энергетике и жилом секторе используется в основном уголь, среднегодовые концентрации полиаренов выше, чем в европейских. Наиболее значительные уровни загрязнения наблюдаются в промышленных центрах, например, в Улан-Баторе (Монголия), в Иркутске (Россия) [6, 13].

Москва — крупнейший мегаполис Европы с высокой плотностью населения, развитой транспортной и промышленной инфраструктурой. Согласно оценке индекса качества воздуха в городе низкий уровень загрязнения [19]: среднегодовые концентрации твёрдых частиц диаметром менее 10 мкм (PM_{10}) составили $29 \pm 20 \text{ мкг/м}^3$ в 2018 г. [20] и $32 \pm 12 \text{ мкг/м}^3$ в 2019 г. [21], что ниже принятого в России норматива качества атмосферного воздуха (ПДК = 60 мкг/м^3) городских и сельских поселений [22]. Анализ продуктов сжигания природных ископаемых топлив в составе аэрозолей указал на эмиссии транспорта, промышленности и системы отопления как основные источники загрязнения атмосферы [23, 24]. В осенний и зимний сезоны зарегистрирована большая доля выбросов от сжигания биомассы в жилом секторе Московской области, весной и летом — шлейфов сельскохозяйственных палов и лесных пожаров на территории европейской части России [25]. Стоит отметить, что в период локдауна во время пандемии COVID-19 наблюдалось улучшение качества воздуха в результате снижения экономической активности [26].

Аэрозольное загрязнение полиаренами в период с 29 апреля по 1 мая 2019 г. достигло 5.5 нг/м^3 [23]: наиболее высокие значения по бенз(к)флуорантену, бензо(б)флуорантену и пирену говорили о вкладе эмиссий от сжигания ископаемого топ-

лива и горения биомассы [23]. Определён высокий уровень бенз(а)пирена в городской пыли в Москве, превосходящий фоновые значения, которые характерны для почв Мещерской низменности [26, 27]. Отсутствие сезонных наблюдений за уровнем аэрозольных загрязнений ПАУ в атмосфере и выявление степени их негативного влияния на здоровье населения обусловили необходимость длительных исследований состава аэрозолей и проведения оценки токсических рисков.

Данная работа посвящена исследованию аэрозольного загрязнения московского мегаполиса полициклическими ароматическими углеводородами. Представлены результаты измерений, выполненных на базе инструментального Аэрозольного комплекса МГУ в весенний 2018 г., осенний 2019 г. и зимний 2019–2020 гг. сезоны. На основании диагностических соотношений ПАУ идентифицированы основные их источники, проведены расчёты токсикологических рисков и рисков возникновения рака лёгких. Выявлены основные отличия аэрозольного загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами атмосферы Москвы от других крупных городов и промышленных центров.

Измерительная кампания, место и метод отбора проб. Москва с населением около 13.1 млн человек является одним из крупнейших городов мира. Она находится в центре Восточно-Европейской равнины, в зоне влажного умеренно континентального климата [28]. Масштабное дорожное строительство, развитие общественного транспорта, улучшение структуры автопарка и запрет на использование топлива ниже стандарта Евро-5 способствуют уменьшению выбросов автотранспорта, плотность которых не превышает 500 т/км²/год на 70% территории города [29]. В общем объёме промышленных эмиссий в Москве преобладают выбросы производств электроэнергии (около 50% всех загрязняющих атмосферу веществ), среди которых 50 нефтеперерабатывающих предприятий (НефтеСинтез, Московский нефтеперерабатывающий завод компании “Газпром нефть”, и др.), машиностроительных и мусоросжигательных заводов [30]. В Москве функционирует система центрального отопления, которая на 96.7% обеспечивается газом, что значительно снижает выбросы по сравнению с отопительными системами на твёрдых и жидких видах ископаемого топлива. Такая структура потребления топлива отличает Москву от многих городов Европы и Азии, использующих уголь и биомассу [31, 32].

Измерения аэрозольной нагрузки атмосферы проводились на инструментальном Аэрозольном комплексе МГУ (АК МГУ), расположенном на территории Метеорологической обсерватории МГУ на юго-западе Москвы (рис. 1). Комплекс

находится в отдалении от локальных источников загрязнения, автомагистралей и промышленных предприятий, на расстоянии 800 м южнее жилого квартала и шоссе, более чем в 4 км от промышленных объектов. На юго-востоке от него расположены ТЭЦ-20 (7.3 км) и производство асфальтобетона “АБЗ ПК Вираз” (6.2 км), в юго-западном направлении — промышленная зона “Очаково” (5.6 км) и крупнейшая ТЭЦ-25 (4.8 км), а в северо-западном — промышленная зона “Фили” (5.7 км). Система отбора аэрозолей располагается на крыше павильона АК МГУ и снабжена импактором для сепарации крупных частиц. Частицы диаметром менее 10 мкм (PM₁₀) отбирались с помощью низкообъёмного сборника аэрозолей LVS (Derenda, Germany), находящегося внутри павильона, в течение 24 ч. Отбор проводился на 47-миллиметровые кварцевые фильтры, предварительно прокалённые до 600°C в течение 6 ч. Объём прокачанного воздуха определялся при стандартных атмосферных условиях ($T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$).

Измерительная кампания осуществлялась в весенний (17.04.2018–22.05.2018), осенний (23.09.2019–30.11.2019) и зимний (01.12.2019–18.01.2020) сезоны. Для оценки массовых концентраций PM₁₀ использовались данные анализатора пыли TEOM 1405, предоставленные станцией Мосэкомониторинга, которая находится на территории обсерватории МГУ. Измерения метеопараметров проводились на Метеорологической обсерватории МГУ каждые 3 ч. Отметим, что осень и зима в Москве в 2019–2020 гг. были аномально тёплыми. В весенний, осенний и зимний сезоны температуры были +16.5, +5.4 и +0.4°C соответственно, что оказалось на 6.2, 2.3 и 6.1°C выше средних показателей за предыдущие 30 лет наблюдений [24]. Розы ветров во все исследуемые периоды представлены в работах [23, 24].

Отопительный сезон в Москве начинается при температуре ниже 8°C и заканчивается при её установлении выше 8°C, формально разделяя год на холодный и тёплый периоды. В 2018 г. отопительный (холодный) сезон закончился 6 мая, так что весенний сезон отбора охватывал холодный и в тёплый периоды. Осенний и зимний отборы проводились в отопительный сезон, который начался 23 сентября 2019 г.

Пространственное распределение источников. Анализ изменений аэрозольных характеристик в зависимости от направления ветра, представленных в виде роз загрязнений, позволяет установить расположение источников высоких концентраций веществ по методике, описанной в [29]. Метод нахождения отношения траекторий переноса воздушных масс к концентрации аэрозолей в момент их прихода в точку наблюдений (Concentration Weight Trajectories, CWT) служит эффектив-

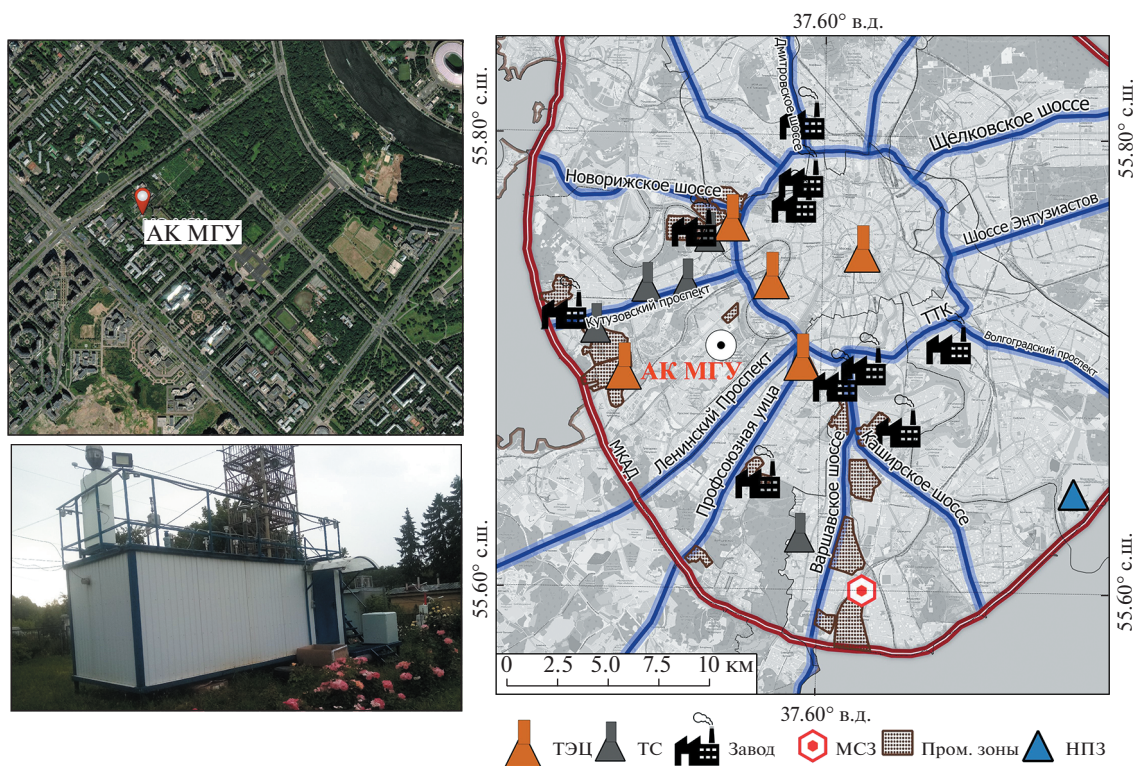


Рис. 1. Расположение Аэрозольного комплекса МГУ (АК МГУ) на юго-западе Москвы, транспортных магистралей, ближайших промышленных зон и заводов, объектов топливно-энергетического сектора (ТЭЦ, ТС), нефтеперерабатывающих (НПЗ) и мусоросжигательных (МСЗ) заводов в пределах МКАД

ным инструментом для анализа возможного происхождения загрязнений [33]. Концентрация C_{ij} для каждой ячейки сетки (i, j) рассчитывается как:

$$\ln(\bar{C}_{ij}) = \frac{1}{\sum_{k=1}^N \tau_{ijk}} \sum_{k=1}^N \ln(C_k) \tau_{ijk}, \quad (1)$$

где i и j – широта и долгота ячейки; k – индекс траектории; N – общее число рассчитанных траекторий; C_k – концентрация в момент прихода траектории k в место измерений; τ_{ijk} – время пребывания траектории k в ячейке (i, j) . Полученные по результатам длительных исследований поля концентраций C_{ij} помогают установить связь между высоким содержанием веществ в точке наблюдений и траекториями движения воздушных масс, то есть указывают на области с повышенной интенсивностью эмиссии и вероятного расположения источника загрязнения.

С помощью модели HYSPLIT лаборатории “Air Resources Laboratory” [34] проведён расчёт массива обратных траекторий переноса воздушных масс с временным интервалом 1 ч и шагом 72 ч назад от момента расчёта на высоте 500 м над уровнем земли и пространственным разрешением 1° широты и 1° долготы. Данные о пожарной

активности получены из системы Resource Management System спутникового зондирования термоактивных точек на поверхности Земли, созданной NASA/GSFC Earth Science Data Information System (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map>).

Аналитические методы. В пробах PM_{10} измерялось содержание 16 индивидуальных полиаренов, отнесённых к приоритетным органическим поллютантам (List Priority Pollutant, 2014). Экстракцию ПАУ с фильтров проводили хлороформом с использованием системы ASE200 (Dionex, США). Полученные экстракты отгоняли под вакуумом на ротационном испарителе и перерастворяли в 0.1 мл ацетонитрила. Количественное определение содержания ПАУ проводили методом обратнофазной хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с флуориметрическим детектором и системой обработки данных ChemStation, HPChem. Параметры хроматографического процесса: колонка Zorbax Extend-C18 (5 мкм, 4.6×150 мм); режим термостабильности $+30^\circ\text{C}$; размер петли 10 мкл; скорость потока элюента 1 мл/мин; элюент ацетонитрил-вода, режим элюирования градиентный (от 50 до 100% ацетонитрила); режим детектирования мультиэмиссионный, длина волны возбуждения 280 нм, длины волн эмиссии 350, 405, 420, 500 нм.

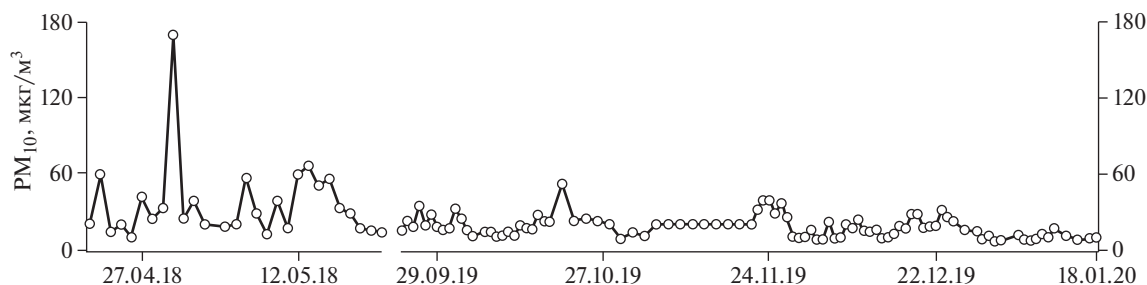


Рис. 2. Сезонная динамика среднесуточных значений массовых концентраций PM_{10} за весь период наблюдений

Калибровочные кривые по пяти точкам были получены с применением стандартов ПАУ (РАН Mixture, Ultra Scientific). Для каждого из 10 фильтров экстракцию и анализ проводили в трёхкратной повторности, среднеквадратичное отклонение использовали для расчёта относительной погрешности измерения для индивидуальных полиаренов. Относительная погрешность определения составила от 2 до 15%. Максимальный коэффициент вариации (15%) был у инденто(1,2,3-сд)пирена.

Оценка степени корреляции полученных данных проводилась по методу параметрической статистики критерия корреляции Пирсона, позволяющего определить наличие или отсутствие линейной связи между концентрациями индивидуальных ПАУ [35]. Для изомеров полиаренов рассчитывались диагностические отношения, широко используемые для идентификации источников происхождения веществ [10].

Оценки токсикологических, мутагенных и канцерогенных рисков. Для оценки рисков, связанных с присутствием в воздухе приоритетных полиаренов, использовался токсикологический эквивалент их смеси, рассчитанный на основе эквивалентных факторов, показывающих степень канцерогенной и мутагенной активности индивидуально соединения относительно бенз(а)пирена (БаП). Степень опасности воздействия ПАУ оценивалась по значениям токсического и мутагенного эквивалентов по отношению к бенз(а)пирену, а также по возрастанию риска развития рака лёгких [36]. По концентрациям 16 ПАУ проводился расчёт токсического эквивалента по бенз(а)пирену (TEQ):

$$TEQ_{16ПАУ} = \sum_i^{16} (C_i \times TEF_i). \quad (2)$$

Аналогичным образом находился мутагенный эквивалент по бенз(а)пирену:

$$MEQ_{16ПАУ} = \sum_i^{16} (C_i \times MEF_i), \quad (3)$$

где C_i — концентрация индивидуального ПАУ; TEF_i и MEF_i — токсические эквивалентные факторы, отражающие степень канцерогенной и мутагенной активности относительно бенз(а)пирена [37].

Увеличение риска возникновения случаев рака лёгких на 1 млн человек, возникающее из-за содержания в воздухе полиаренов, рассчитывалось по величине TEQ и значению единичного риска для ингаляционного воздействия в течение всей жизни IUR_{Adj-70} :

$$ILCR = TEQ_{16ПАУ} IUR_{Adj-70}, \quad (4)$$

где IUR_{Adj-70} — дополнительный риск заболевания раком в течение всей жизни при ингаляционном воздействии БаП с концентрацией 1 нг/м^3 (равен 8.7×10^{-5} , согласно данным ВОЗ [38], и 1.1×10^{-6} , согласно US EPA [39]). ILCR, равное 1, интерпретируется как один дополнительный случай рака в популяции 1 млн человек, на протяжении всей жизни ежедневно подвергающихся экспозиции наблюдаемой суммарной концентрации ПАУ.

Сезонная динамика концентраций полиаренов. Сезонная динамика среднесуточных значений PM_{10} во все сезоны представлена на рисунке 2. Наибольшее превышение ПДК зарегистрировано 30 апреля 2018 г., когда содержание PM_{10} в воздухе возросло до 168 мкг/м^3 . Во время новогодних праздников (с 1 по 10 января 2020 г.) показатели находились в пределах $6.7\text{--}9.5 \text{ мкг/м}^3$, что ниже среднего $20.9 \pm 12 \text{ мкг/м}^3$ за весь период наблюдений. Массовая концентрация PM_{10} достигает средних значений весной 2018 г. ($33 \pm 29 \text{ мкг/м}^3$), осенью 2019 г. ($20 \pm 9 \text{ мкг/м}^3$) и зимой ($9.4 \pm 2.8 \text{ мкг/м}^3$) 2019–2020 гг.

Временная динамика суммы концентраций 16 полиаренов ($\Sigma_{16}ПАУ$) за три периода отражена на рисунке 3. За всё время $\Sigma_{16}ПАУ$ изменялась в диапазоне $0.4\text{--}11.6 \text{ нг/м}^3$: высокие цифры зафиксированы в декабре (7.4 нг/м^3), апреле (9.5 нг/м^3) и ноябре (11.4 нг/м^3), минимальные — в апреле (0.4 нг/м^3) и новогодние праздники (0.6 нг/м^3). Средние значения $\Sigma_{16}ПАУ$ по сезонам представлены в таблице 1. Статистическая обработка дан-

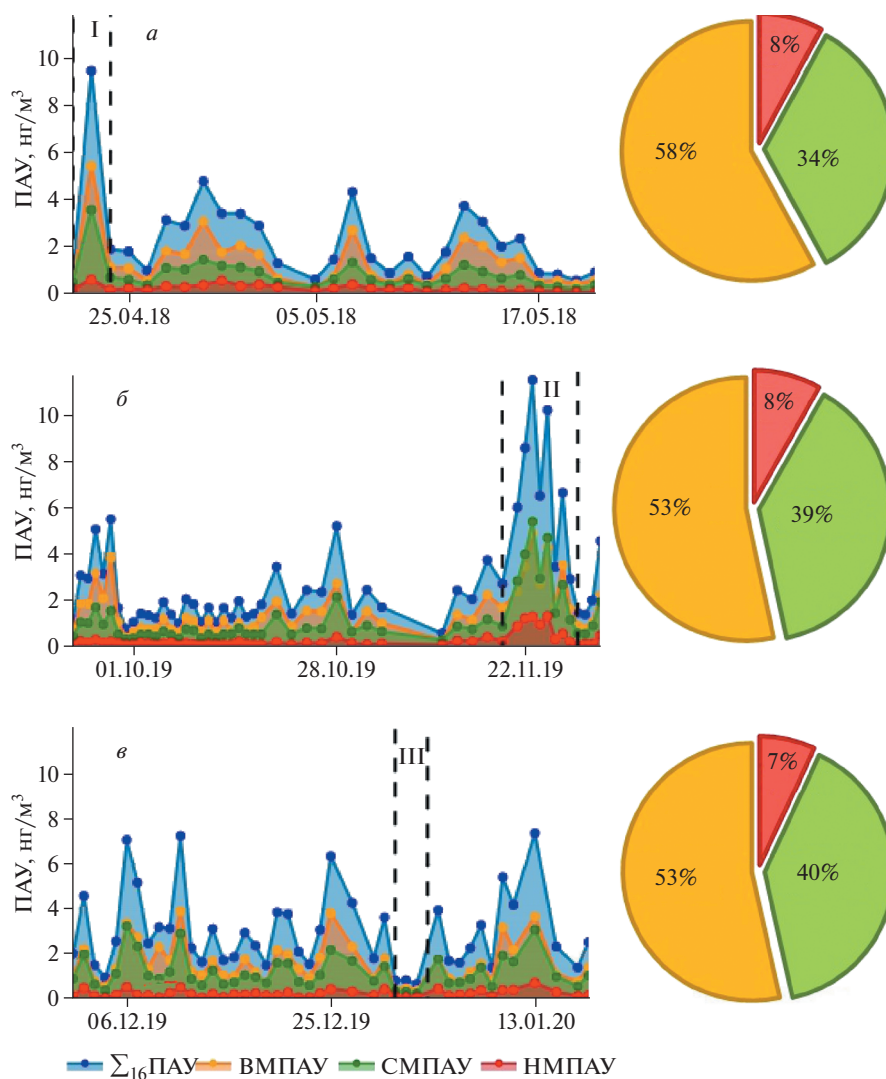


Рис. 3. Сезонная динамика среднесуточных значений суммы концентраций 16 ПАУ, высоко-, средне- и низкомолекулярных ПАУ весной 2018 г. (а), осенью 2019 г. (б), зимой 2019–2020 гг. (в)
Эпизоды повышенного загрязнения весной (I) и осенью (II), и низкого — зимой (III); круговые диаграммы отражают процентный вклад групп ПАУ в Σ₁₆ПАУ

ных выявила тенденцию повышения медианного показателя от весеннего сезона (1.4 нг/м^3) к осеннему (1.6 нг/м^3) и далее к зимнему (2.5 нг/м^3) (рис. 4). Такой же рост в холодные сезоны отмечен в европейских [8, 12] и азиатских городах [40], что объясняется увеличением выбросов отопительными системами и метеорологическими условиями, препятствующими рассеиванию загрязнителей по причине высокого атмосферного давления [11]. Для холодных сезонов также характерно менее интенсивное фотохимическое окисление ПАУ [41] и более высокая степень их накопления в аэрозольной фазе из-за снижения летучести [8]. Доля полиаренов в массовой концентрации PM_{10} весьма мала: процентный вклад Σ₁₆ПАУ в PM_{10} за период наблюдений составляет $0.015 \pm 0.01\%$,

весной он был наименьшим — $0.007 \pm 0.004\%$, в осенний — $0.01 \pm 0.009\%$, в зимний — $0.023 \pm 0.02\%$.

Заметных различий в относительном содержании групп НМПАУ, СМПАУ и ВМПАУ между весной, осенью и зимой не наблюдается (см. рис. 3). Процентное содержание групп в Σ₁₆ПАУ за всё время исследования составило 55, 37 и 8% соответственно, что указывает на доминирующий вклад высокомолекулярных и минимальный вклад низкомолекулярных соединений. Были выделены эпизоды повышенных значений Σ₁₆ПАУ относительно средних за сезон: повышение с 2.0 до 3.1 нг/м^3 с 22 по 25 апреля 2018 г. (эпизод I), с 2.9 до 8.4 нг/м^3 с 21 по 26 ноября 2019 г. (эпизод II). Заметим, что подобного повышения кон-

Таблица 1. Средние ($\pm$ стандартное отклонение) сезонные концентрации Σ ПАУ*, БаП и значения TEQ, MEQ (нг/м^3); средние риски возникновения случаев рака лёгких на 1 млн человек $\text{ILCR}_{\text{adj-70}}^{\text{WHO}}$ и $\text{ILCR}_{\text{adj-70}}^{\text{EPA}}$, рассчитанные по данным на АК МГУ в Москве, Иркутске [42] и Владивостоке [14]

Город, сезон	Σ ПАУ	БаП	TEQ	MEQ	$\text{ILCR}_{\text{adj-70}}^{\text{WHO}}$ ($\times 10^{-6}$)	$\text{ILCR}_{\text{adj-70}}^{\text{EPA}}$ ($\times 10^{-6}$)
Москва, АК МГУ						
Весна	2.0 ± 1.8	0.1 ± 0.1	0.3	0.4	22.2	0.3
Эпизод I	3.1 ± 3.6	0.2 ± 0.3	0.4	0.6	—	—
Осень	2.9 ± 2.4	0.2 ± 0.2	0.4	0.6	36.9	0.5
Эпизод II	8.4 ± 2.0	0.7 ± 0.2	1.2	1.5	—	—
Зима	2.9 ± 1.8	0.2 ± 0.2	0.5	0.6	38.8	0.5
Эпизод III	0.7 ± 0.1	0.043 ± 0.007	0.08	0.13	—	—
Иркутск						
Весна	1.9–24**	0.03–2.4	0.1–1.8	—	—	—
Осень	2.2–89	0.02–6.8	0.1–0.2	—	—	—
Зима	8.1–318	0.10–27	2.1–38	—	—	—
Лето	1.1–12	0.01–0.04	7.9–10	—	—	—
Владивосток						
Зима	18.6 ± 9.80	2.14 ± 1.35	2.84	—	—	—
Лето	0.54 ± 0.21	0.03 ± 0.01	0.05	—	—	—

Примечание: * Σ ПАУ – это Σ_{16} ПАУ, Σ_{20} ПАУ и Σ_{10} ПАУ по данным в Москве, Иркутске и Владивостоке соответственно; **разброс значений суммарной концентрации Σ_{20} ПАУ

центрации для PM_{10} не наблюдалось, что говорит о существенной разнице в источниках полиаренов и полной массовой концентрации аэрозолей. В новогодние праздники с 1 по 3 января 2019 г. зарегистрировано уменьшение Σ_{16} ПАУ с 2.3 до 0.7 нг/м^3 в результате падения полной аэрозольной нагрузки (эпизод III).

Статистические характеристики концентрации индивидуальных ПАУ за три рассматриваемых сезона представлены на рисунке 5: везде наблюдаются более высокие концентрации ВМПАУ по сравнению с СМПАУ и НМПАУ. Наибольшие цифры показывают БбФ, характерный для эмиссий автотранспорта [1], и БгП – маркер сжигания бензина и дизеля [43]. Отметим, что высокие концентрации БкФ, БаП, ИсдП, БаА и БбФ фиксируются в выбросах стационарных источников сжигания ископаемого топлива, в том числе газа [43]. У НМПАУ минимальные концентрации, среди них 3-кольчатые АЦЕ и АЦН показывают самые низкие значения.

Концентрация БаП изменялась от 0.01 нг/м^3 (18–21 апреля) до 0.95 нг/м^3 (эпизод II), не пре-

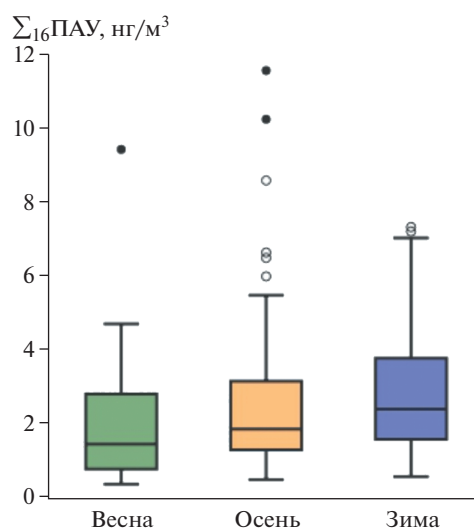


Рис. 4. Суммы концентраций 16 ПАУ, усреднённые за весенний, осенний и зимний сезоны

Линией внутри ящичной диаграммы с ограничителями выбросов указаны медианные значения, нижняя и верхняя границы соответствуют 25-му и 75-му процентилем, вертикальными линиями обозначены экстремумы, точками – выбросы

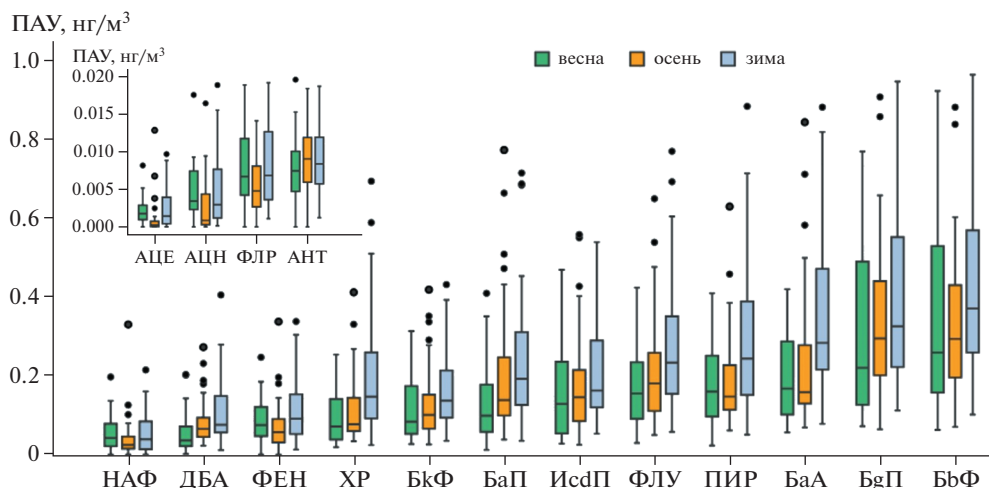


Рис. 5. Средние значения концентраций индивидуальных ПАО за весенний, осенний и зимний сезоны

Линией внутри ящичной диаграммы с ограничителями выбросов указаны медианные значения, нижняя и верхняя границы соответствует 25-му и 75-му процентилем, вертикальными линиями обозначены экстремумы, точками — выбросы

вышая ПДК во время всего периода наблюдений (см. табл. 1). Для сравнения, в атмосфере европейских и азиатских городов более высокие средние концентрации БаП: 1.05 нг/м³ в Дуйсбурге (Германия) осенью; 3.1 нг/м³ в Праге (Чехия) осенью и зимой; 11 нг/м³ в Фушуне (Китай) зимой [44].

Анализ относительного содержания полиаренов в Σ_{16} ПАО показывает идентичный вклад индивидуальных соединений в весеннем и зимнем сезонах. Осенью происходило нарастание 3- и 4-кольчатых ПАО за счёт повышения доли фенантрена, флуорантена и пирена, вклад 5- и 6-кольчатых снижался. Обращает на себя внимание увеличенный процентный вклад ФЕН и ФЛР в течение осеннего эпизода II, что может свидетельствовать о повышении доли эмиссий от промышленных предприятий [45].

Увеличение процентной доли ФЕН и ФЛР в концентрации Σ_{16} ПАО (рис. 6) в осенний эпизод II говорит о повышении роли эмиссий от промышленных источников [45], а доли ПИР — от источников, связанных с горением биомасс [9]. Отсутствие иных существенных различий во вкладах ПАО между сезонами свидетельствует об общих источниках их происхождения, что также подтверждается высоким коэффициентом корреляции между всеми индивидуальными ПАО ($R > 0.75$). Отметим, что весной 2017 г. высокие коэффициенты корреляции Пирсона ($R > 0.8$) были получены для ПИР, ФЛУ, БаА, БбФ, БкФ, АЦЕ, БаП, ИcdП, БгП, в то время как ДБА и АНТ не показали пропорциональной изменчивости [23], возможно, из-за сильного влияния на состав аэрозолей переноса дымовых эмиссий из пригорода

Москвы в период майских праздников и сельскохозяйственных палов.

Для сравнения, на фоновых территориях европейских городов зафиксированы следующие среднегодовые значения Σ_{16} ПАО: 2.2 нг/м³ в Мадриде (Испания) [46], 4.2 нг/м³ во Флоренции (Италия) [47]. В азиатских городах, для которых характерна большая доля сжигаемого в энергетике и жилом секторе угля, наблюдаются высокие концентрации: 8 нг/м³ в городском округе Хэфэй (Китай) [11], 62 нг/м³ в Улан-Баторе (Монголия) [6].

Многолетний анализ загрязнения атмосферы в Иркутске, промышленном центре Прибайкалья, показал Σ_{20} ПАО в диапазоне 1.9–24 нг/м³ весной, 1.1–12 нг/м³ летом и 2.2–89 нг/м³ осенью (см. табл. 1) [42]. Среднемесячные Σ_{20} ПАО в ноябре и декабре 2020 г. составили 22 и 52 нг/м³ соответственно. Для оценочного сравнения, по данным Аэрозольного комплекса МГУ в Москве, среднемесячные Σ_{16} ПАО в ноябре и декабре 2019 г. зарегистрированы на уровне 4.4 и 3.1 нг/м³, что в разы ниже Иркутских показателей. В прибрежном Владивостоке, где отопительная система функционирует преимущественно на угле, анализ сезонного загрязнения полиаренами показал, что средние концентрации Σ_{10} ПАО зимой 2019–2020 гг. (18.6 нг/м³) значительно отличаются от летних 2020 г. (0.54 нг/м³) [14]. Существенный вклад в загрязнение атмосферы зимой вносит атмосферный перенос из густонаселённых регионов Китая [14], в частности, средние концентрации Σ_{10} ПАО зимой 2019–2020 гг. в 7.5 раза превысили показа-

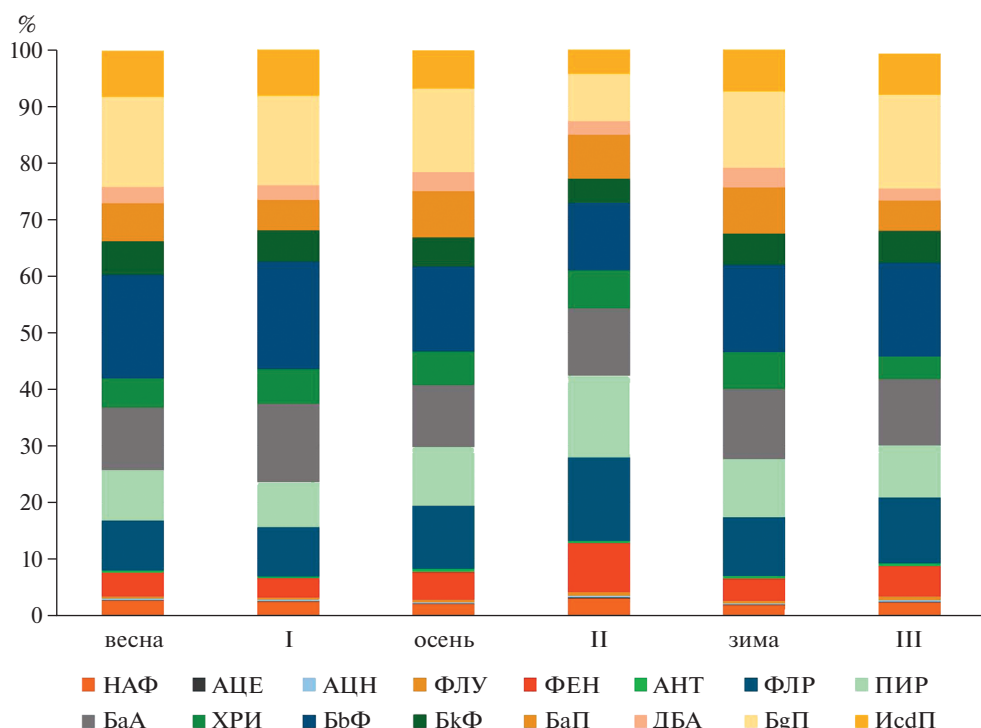


Рис. 6. Вклад индивидуальных ПАУ в $\Sigma_{16}\text{ПАУ}$ весной 2018 г., осенью 2019 г. и зимой 2019–2020 гг., а также в эпизоды загрязнений I, II, III

тели, полученные на АК МГУ в Москве в тот же период.

Идентификация источников ПАУ. В таблице 2 приведены значения диагностических отношений ПАУ, наиболее часто используемых для оценок источников аэрозольных загрязнений в городской среде [10]. На доминирование пироженных источников сжигания природного ископаемого топлива, в том числе биомасс и угля, указывают $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{ХР}) > 0.2$, $\text{ИcdП}/(\text{ИcdП}+\text{BgП}) > 0.2$, $\text{АНТ}/(\text{АНТ}+\text{ФЕН}) > 0.1$, $\text{ФЛР}/(\text{ФЛР}+\text{ПИР}) > 0.4$. Соотношение $\text{BaП}/\text{BgП} > 0.6$ служит маркером транспортных выхлопов [48].

Идентификация источников ПАУ по данным с АК МГУ осуществляется на основе расчёта при-

ведённых диагностических отношений (табл. 3). В каждом из трёх сезонов $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{ХР})$, $\text{ФЛР}/(\text{ФЛР}+\text{ПИР})$, $\text{ИcdП}/(\text{ИcdП}+\text{BgП})$ и $\text{АНТ}/(\text{АНТ}+\text{ФЕН})$ находятся в диапазоне 0.66–0.69, 0.49–0.53, 0.31–0.34 и 0.08–0.15 соответственно, что указывает на доминирующий вклад автотранспорта, промышленных предприятий и отопительной системы московского мегаполиса. Более того, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{ХР}) > 0.2$ говорит об эмиссии сжигания биомасс и угля.

В весенний эпизод I изменение состава ПАУ по сравнению с характерным для этого сезона выражено слабо и заметнее всего в снижении $\text{BaП}/\text{BgП}$ (см. рис. 6) в результате повышения доли эмиссий от сжигания биомассы. Значение

Таблица 2. Диагностические отношения ПАУ, характерные для эмиссий пироженных и петрогенных источников в городской среде, по литературным источникам

Диагностические отношения	Пироженные		Петрогенные	Литература
	сжигание биомассы/древесного угля	сжигание ископаемого топлива		
$\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{ХР})$	>0.2		<0.2	[49, 50]
$\text{ФЛР}/(\text{ФЛР}+\text{ПИР})$	>0.5	0.4–0.5	<0.4	[51]
$\text{ИcdП}/(\text{ИcdП}+\text{BgП})$	>0.5	0.2–0.5	<0.2	[50]
$\text{АНТ}/(\text{АНТ}+\text{ФЕН})$	>0.1		<0.1	[52]

Таблица 3. Диагностические отношения ПАУ весной 2018 г., осенью 2019 г., зимой 2019–2020 гг. и в эпизодах I, II и III, по данным АК МГУ

Диагностические отношения	Весна		Осень		Зима	
	сезон	эпизод I	сезон	эпизод II	сезон	эпизод III
БаА/(БаА+ХР)	0.69 ± 0.05	0.73 ± 0.03	0.66 ± 0.03	0.64 ± 0.02	0.67 ± 0.04	0.74 ± 0.02
ФЛР/(ФЛР+ПИР)	0.49 ± 0.05	0.53 ± 0.07	0.51 ± 0.04	0.55 ± 0.03	0.53 ± 0.04	0.50 ± 0.01
ИсдП/(ИсдП+БгП)	0.34 ± 0.05	0.34 ± 0.03	0.31 ± 0.04	0.33 ± 0.03	0.34 ± 0.04	0.30 ± 0.06
АНТ/(АНТ+ФЕН)	0.10 ± 0.04	0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.09	0.05 ± 0.01	0.13 ± 0.06	0.09 ± 0.03
БаП/БгП	0.43 ± 0.16	0.28 ± 0.09	0.52 ± 0.1	0.68 ± 0.06	0.57 ± 0.13	0.32 ± 0.3

ФЛР/(ФЛР+ПИР) выше 0.5 в эпизоды I и II даёт основание предполагать влияние сжигания биомассы на аэрозольное загрязнение атмосферы мегаполиса. Увеличенный процентный вклад ФЕН во время осеннего эпизода II (см. рис. 6) отражается на падении АНТ/(АНТ+ФЕН) до 0.05, что указывает на петрогенные эмиссии от нефтеперерабатывающих заводов, хранения и транспортировки нефтепродуктов. Уменьшение БаП/БгП в эпизод III (новогодние праздники) до 0.32 свидетельствует о большом снижении транспортной нагрузки.

Розы загрязнения ПАУ. Во все сезоны наблюдалась отрицательная корреляция Σ_{16} ПАУ со скоростью ветра, что объясняется интенсивным рассеиванием загрязняющих примесей при усилении ветра и их накоплением в безветренную погоду. Низкий коэффициент корреляции Σ_{16} ПАУ и скорости ветра указывает на высокую изменчивость атмосферных условий по причине переноса и смещения воздушных масс. В те же периоды исследования зарегистрирована обратно пропорциональная связь между концентрациями чёрного углерода¹ и скоростью ветра [23].

Согласно шкале Бофорта, принятой Всемирной метеорологической организацией для приблизительной оценки скорости ветра, “тихий” ветер – 0.3–1.5 м/с, “лёгкий” – 1.6–3.3 м/с, “слабый” – 3.4–5.4 м/с. С уменьшением скорости ветра возрастает процентный вклад ВМПАУ (см. рис. 6). При тихом ветре зафиксированы максимальные концентрации НАФ и ФЛУ и минимальные ДБА и БбФ. Наибольшая разница в концентрациях – у высокомолекулярных ПАУ, наименьшая – у низкомолекулярных.

Розы загрязнения отражают распределение концентраций полиаренов в зависимости от направления ветра. Высокие концентрации указывают на местоположение источников. На рисунке 7

представлены розы загрязнения низко-, средне- и высокомолекулярных ПАУ для весеннего, осеннего и зимнего сезонов. Весной 2018 г. отмечены высокие концентрации НМПАУ (0.6 нг/м^3), СМПАУ (4.0 нг/м^3) и ВМПАУ (5.0 нг/м^3) на северо-западе от Аэрозольного комплекса МГУ, в направлении промышленной зоны “Фили” и двух районных теплостанций ТЭУ-24 и ТЭЦ-26 (см. рис. 1). Также идентифицируются источники НМПАУ в юго-западном направлении, где в 4 км располагается промышленная зона “Очаково” и ТЭЦ-25. Осенью 2019 г. НМПАУ достигали 1.2 нг/м^3 , ММПАУ и СМПАУ – 5 нг/м^3 , направление максимальных концентраций всех групп полиаренов было юго-западное. Зимой 2019–2020 гг. произошло снижение концентраций ММПАУ и СМПАУ до 4 нг/м^3 , тогда как НМПАУ превысили весенние уровни, но остались ниже максимальных значений осенью (до 0.8 нг/м^3). Зимой зафиксирован источник ПАУ в западном, северо-западном (со стороны промзоны “Очаково”), а также южном направлениях, где располагаются наиболее близкие к АК МГУ теплостанция “Тёплый стан” и завод “МЗСС” по производству изделий технического назначения.

Влияние удалённых источников эмиссий. Кроме городских источников существенную долю в аэрозольное загрязнение вносят воздушные массы, переносимые из удалённых областей. Для установления региональных источников эмиссий ПАУ на основе результатов наблюдений на АК МГУ проведён расчёт полей концентраций Σ_{16} ПАУ по модели CWT с использованием формулы (1).

Рисунок 9 отражает пространственное распределение источников эмиссий Σ_{16} ПАУ в регионах вокруг Москвы в весенний и осенний сезоны. Весной 2018 г. воздушные массы приходили с севера Восточно-Европейской равнины. В это время в Вологодской, Ярославской, Ивановской, Владимирской и Московской областях зарегистрированы Σ_{16} ПАУ более 0.7 нг/м^3 . Согласно спутниковым данным о расположении термоактивных точек, к этим регионам приурочены очаги

¹ Чёрный углерод – фракция аэрозолей, формирующаяся при горении природных топлив и биомасс, хорошо поглощающая солнечное излучение.

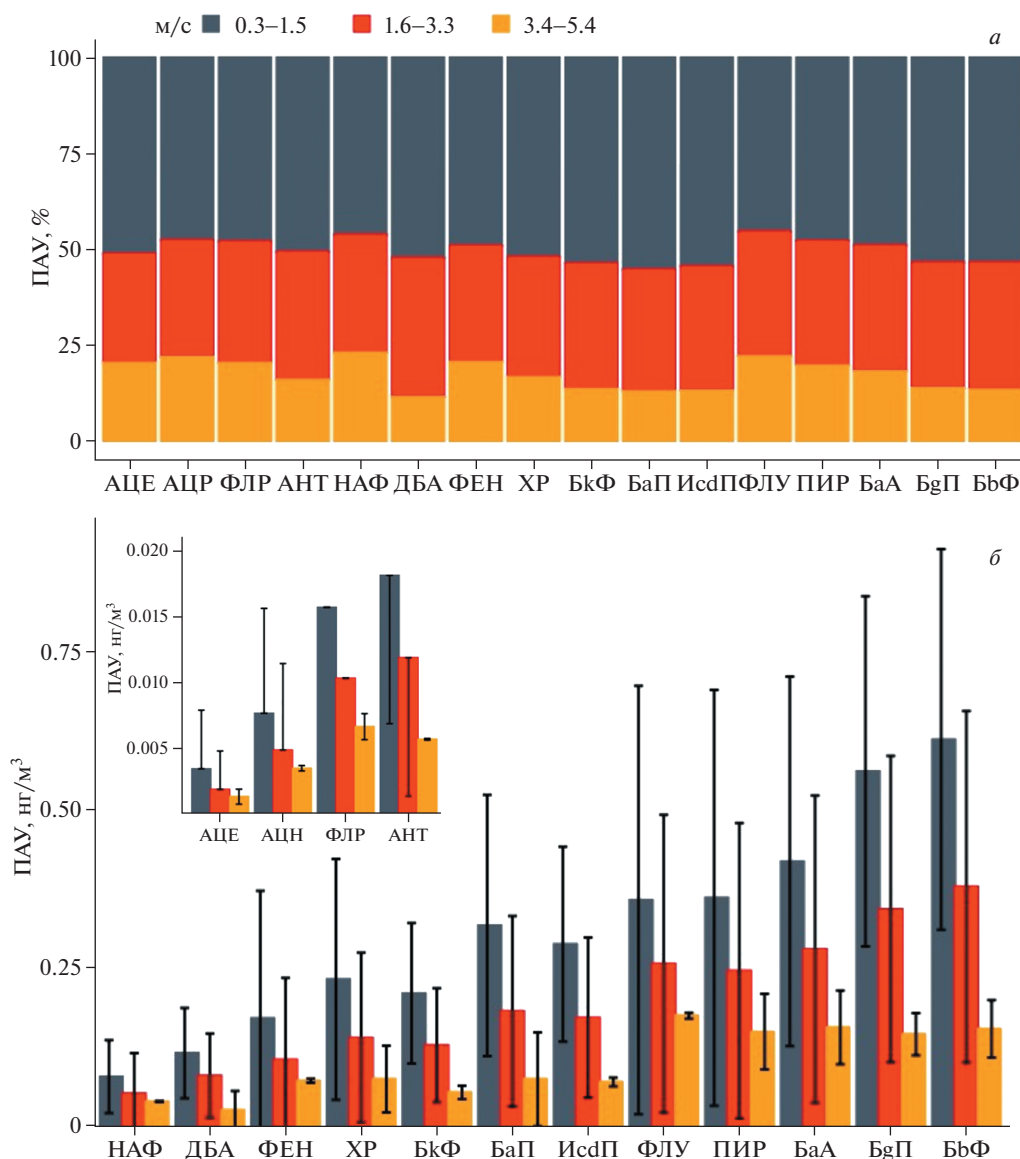


Рис. 7. Процентное содержание (а) и среднесуточные концентрации (б) индивидуальных ПАУ за весь период наблюдения, сгруппированные в зависимости от скорости ветра (лёгкий, тихий, слабый)

сельскохозяйственных пожаров. Возможно, они послужили причиной весеннего эпизода загрязнения I, что согласуется с ростом соотношения ФЛР/(ФЛР+ПИР) выше 0.5 в это же время. Траекторный анализ с 22 по 25 апреля 2018 г. (эпизод I) подтвердил перенос воздушных масс с севера и их прохождение над областями, охваченными пожарами (см. рис. 9, а).

Осенью 2019 г. воздушные массы изменили направление на преимущественно западное и южное, высокие концентрации Σ_{16} ПАУ более 0.7 нг/м³ зарегистрированы в Калужской, Тульской, Смоленской и Тверской областях. Обратные траектории воздушных масс с 23 по 27 ноября 2019 г. (эпизод II) также проходили над этими террито-

риями (см. рис. 9, б), подтверждая предположение о возможном вкладе в повышенные концентрации ПАУ в атмосфере мегаполиса эмиссий регионального сжигания биомасс, в соответствии с ФЛР/(ФЛР+ПИР) выше 0.5. Отметим, что падение АНТ/(АНТ+ФЕН) до 0.05 в этот эпизод говорит об увеличении петрогенных эмиссий, возможно, от нефтеперерабатывающих заводов, хранения и транспортировки нефтепродуктов на предприятиях.

Токсикологические риски ПАУ. Для оценки канцерогенной и мутагенной опасности смеси полиаренов рассчитаны средние сезонные значения токсического (ТЕQ) и мутагенного эквивалента по бенз(а)пирену (МЕQ), а также риски

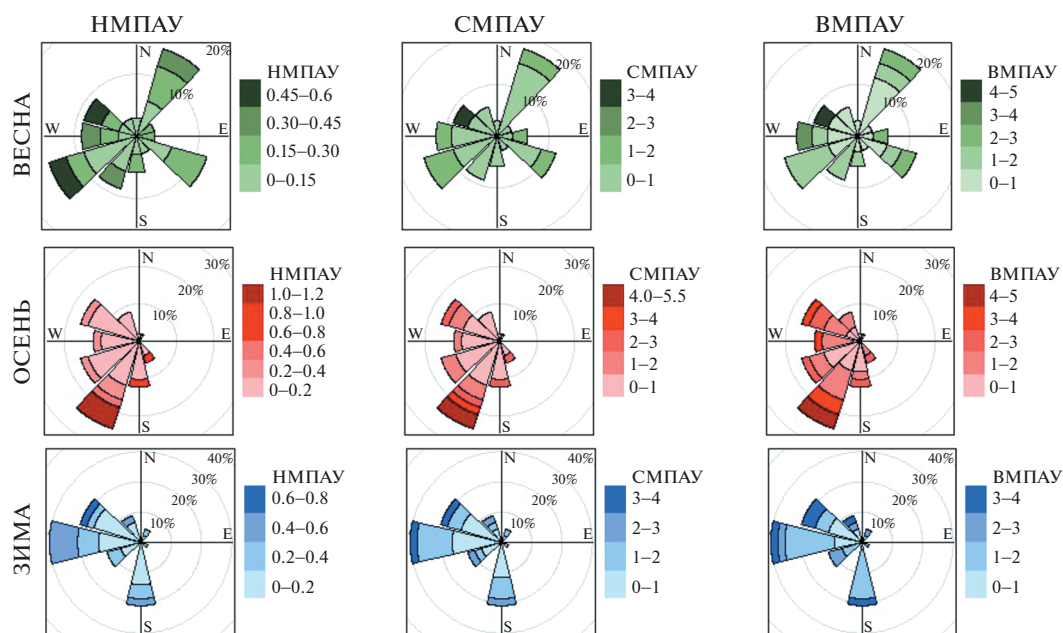


Рис. 8. Розы загрязнений для низко-, средне- и высокомолекулярных ПАУ весной 2018 г., осенью 2019 г. и зимой 2019–2020 гг., нг/м^3

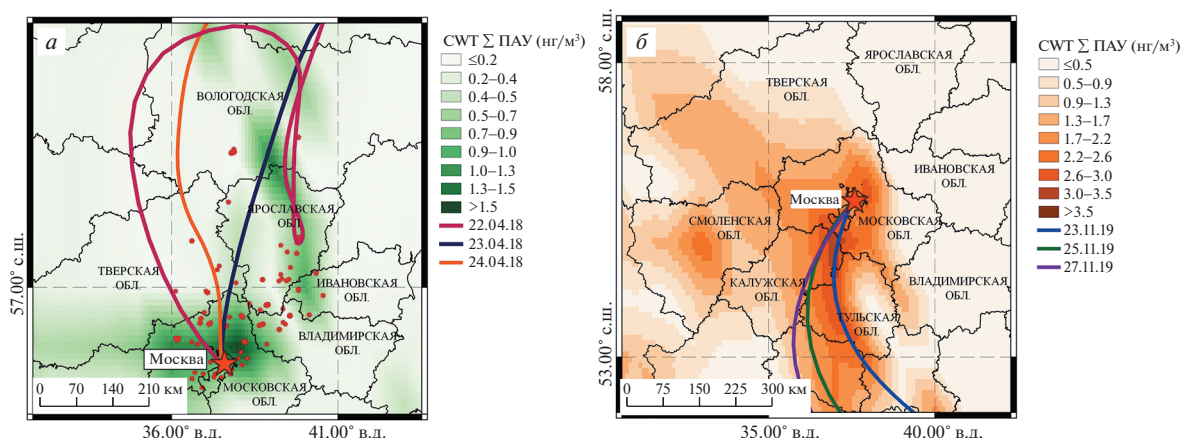


Рис. 9. Пространственное распределение источников $\Sigma_{16}\text{ПАУ}$ в весенний (а) и осенний (б) сезоны. Точки — очаги пожаров в зоне $\Sigma_{16}\text{ПАУ} > 0.7 \text{ нг/м}^3$; линии — обратные траектории воздушных масс в эпизоды загрязнения I и II

возникновения случаев рака лёгких на 1 млн человек $\text{ILCR}_{\text{adj-70}}^{\text{WHO}}$ и $\text{ILCR}_{\text{adj-70}}^{\text{EPA}}$ (см. табл. 1). Зимний и осенний сезоны характеризуются более высоким средним TEQ (0.45, 0.42) в сравнении с весенним (0.26). Подобный результат наблюдается и для среднего MEQ: 0.58, 0.55 и 0.38 соответственно. Увеличение TEQ и MEQ до 0.4 и 0.6 зафиксировано во время весеннего эпизода I и до 1.2 и 1.5 во время осеннего эпизода II. В эпизод III TEQ снизился до 0.08, а MEQ — до 0.13.

Ингаляционный риск возникновения рака (ILCR), рассчитанный по данным трёх сезонов

с использованием $\text{IUR}_{\text{Adj-70}}$, установленного WHO, составляет 32 на 1 млн человек, а в случае с $\text{IUR}_{\text{Adj-70}} = 0.5$ на 1 млн человек, что не превышает установленного US EPA допустимого показателя 10^{-6} .

Основной вклад в канцерогенную опасность смеси 16 ПАУ во все сезоны вносят БаП (около 50%) и ДБА (20%) (рис. 10), что обусловлено их большими токсическими эквивалентными факторами TEF по сравнению с другими соединениями. Также значительны содержания БкфФ (12%) и БаА (9%), а суммарный вклад остальных поли-

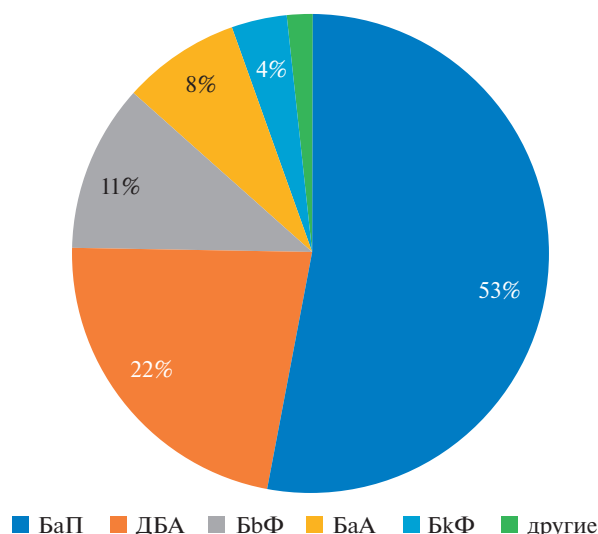


Рис. 10. Средние за весь период наблюдения значения процентных вкладов индивидуальных ПАУ в токсический эквивалент TEQ

аренов – 2%. Аналогичное распределение долей индивидуальных ПАУ в TEQ получено в азиатских и европейских городах [8, 12] и объясняется схожей структурой источников эмиссий крупных городов с доминирующим вкладом транспорта, промышленности и системы отопления. В больших городах мира TEQ сильно варьирует: а европейских Мадриде и Флоренции среднегодовые значения – 0.34 [46] и 0.3 [47]; в Азии – 0.66 в округе Хэфэй [11] и 10 в Улан-Баторе [6]. В Иркутске TEQ варьирует в диапазоне 0.1–38 [42], во Владивостоке – 0.05–2.84 [11] (см. табл. 1).

* * *

Исследования аэрозольного загрязнения полиароматическими углеводородами московского мегаполиса показали, что суммарная концентрация 16 приоритетных ПАУ возрастала от весеннего сезона к осеннему и далее – к зимнему. Концентрации БаП в течение всего периода измерений не превышали ПДК. Максимальные концентрации зарегистрированы для высокомолекулярных ПАУ, в том числе для БгП и БбФ (маркеры транспортных эмиссий), наименьшие – для низкомолекулярных. Больших различий в относительном содержании групп полиаренов между весной, осенью и зимой не наблюдалось. Отрицательная корреляция Σ_{16} ПАУ со скоростью ветра объясняется накоплением поллютантов в безветренную погоду. Для всего холодного периода измерений было характерно доминирование пирогенных источников эмиссий – сжигания ископаемого топлива и биомасс в промышленных, транспортных, отопительных системах. В осенний и весенний сезоны зафиксировано влияние

переноса дымовых шлейфов из регионов, охваченных пожарами и сельскохозяйственными палами. Во время новогодних праздников концентрации ПАУ в атмосфере Москвы снижались. Значения токсикологического и мутагенного эквивалентов ПАУ возрастали пропорционально увеличению концентрации полиаренов от весеннего сезона к осеннему и зимнему. Они соответствуют уровню крупных европейских городов. Риск возникновения дополнительных случаев рака лёгких не превышает допустимого. Уровни концентраций и канцерогенной опасности смеси ПАУ низкие по сравнению с большими и промышленно развитыми российскими и азиатскими городами, что объясняется преимущественным использованием газа в отопительных и промышленных системах московского мегаполиса.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Обработка данных измерений ПАУ проведена при поддержке проекта Минобрнауки РФ № 075-15-2021-574. Оценка токсикологических рисков выполнена в рамках проекта РНФ № 19-77-30004-П.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за предоставление гранта на обновление оборудования для научных исследований в рамках федерального проекта “Развитие передовой инфраструктуры для проведения исследований и разработок в Российской Федерации” национального проекта “Наука и университеты”. Исследования включены в Программу развития междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali-Taleshi M.S., Bakhtiari A.R., Moeinaddini M. et al. Single-site source apportionment modeling of PM_{2.5}-bound PAHs in the Tehran metropolitan area, Iran: Implications for source-specific multi-pathway cancer risk assessment // *Urban Climate*. 2021. V. 39. 100928.
2. Yang L., Zhang H., Zhang X. et al. Exposure to atmospheric particulate matter-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their health effects: A review // *International journal of environmental research and public health*. 2021. № 4. 2177.
3. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures // *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. 2010. V. 92. P. 1–853.
4. List, Priority Pollutant. United States environmental protection agency, 2014.
5. USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 1993.

6. *Byambaa B., Yang L., Matsuki A. et al.* Sources and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient total suspended particles in Ulaanbaatar City, Mongolia // *International journal of environmental research and public health*. 2019. № 3. 442.
7. *Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.* A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egyptian journal of petroleum*. 2016. № 1. P. 107–123.
8. *Tsiotra I., Grivas G., Tavernaraki K. et al.* Annual exposure to PAHs in urban environments linked to winter-time wood-burning episodes // *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*. 2021. P. 1–24.
9. *Nelson J., Chalbot M.C.G., Tsiotra I. et al.* Physico-chemical characterization of personal exposures to smoke aerosol and PAHs of wildland firefighters in prescribed fires // *Exposure and Health*. 2021 V. 13. P. 105–118.
10. *Tobiszewski M., Namieśnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environmental pollution*. 2012. V. 162. P. 110–119.
11. *Wang R., Huang Q., Cai J., Wang J.* Seasonal variations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) surrounding Chaohu Lake, China: Source, partitioning behavior, and lung cancer risk // *Atmospheric Pollution Research*. 2021. № 5. 101056.
12. *Alves C.A., Vicente A.M., Custódio D. et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities // *Science of the total environment*. 2017. V. 595. P. 494–504.
13. *Маринайте И.И., Горшков А.Г., Тараненко Е.Н. и др.* Распределение полициклических ароматических углеводородов в природных объектах на территории рассеивания выбросов Иркутского алюминиевого завода (г. Шелехов, Иркутская обл.) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. № 2. С. 143–154.
14. *Wang Y., Zhang H., Zhang X. et al.* PM-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Vladivostok: Seasonal Variation, Sources, Health Risk Assessment and Long-Term Variability // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. № 5. 2878.
15. *Lammel G., Dvorská A., Klánová J. et al.* Long-range atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons is worldwide problem-results from measurements at remote sites and modelling // *Acta Chimica Slovenica*. 2015. № 3. P. 729–735.
16. *Hrdina A.I., Kohale I.N., Kaushal S. et al.* The Parallel Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Body and in the Atmosphere // *Environmental Health Perspectives*. 2022. № 2. 025004.
17. *Saarnio K., Sillanpää M., Hillamo R. et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe // *Atmospheric Environment*. 2008. № 40. P. 9087–9097.
18. *Eiguren-Fernandez A., Miguel A.H., Froines D. et al.* Seasonal and spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor-phase and PM_{2.5} in Southern California urban and rural communities // *Aerosol Science and Technology*. 2004. № 5. P. 447–455.
19. *Elansky N.F., Ponomarev N.A., Verevkin Y.M.* Air quality and pollutant emissions in the Moscow megacity in 2005–2014 // *Atmospheric Environment*. 2018. V. 175. P. 54–64.
20. Доклад “О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2018 году” // Под ред. А.О. Кульбачевского. М., 2019.
21. Доклад “О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2019 году” // Под ред. А.О. Кульбачевского. М., 2020.
22. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”, 2021.
23. *Popovicheva O., Padoan S., Schnelle-Kreis J. et al.* Spring aerosol in urban atmosphere of megacity: Analytical and statistical assessment for source impact // *Aerosol and Air Quality Research*. 2020. № 4. P. 702–717.
24. *Popovicheva O.B., Volpert E., Sitnikov N.M. et al.* Black carbon in spring aerosols of Moscow urban background // *Geography, environment, sustainability*. 2020. № 1. P. 233–243.
25. *Zappi A., Popovicheva O., Tositti L. et al.* Factors influencing aerosol and precipitation ion chemistry in urban background of Moscow megacity // *Atmospheric Environment*. 2023. V. 294. 119458.
26. *Поповичева О.Б., Чичаева М.А., Касимов Н.С.* Влияние ограничительных мер во время пандемии COVID-19 на аэрозольное загрязнение атмосферы московского мегаполиса // *Вестник Российской академии наук*. 2021. № 4. P. 351–361; *Popovicheva O.B., Chichaeva M.A., Kasimov N.S.* Impact of Restrictive Measures during the COVID-19 Pandemic on Aerosol Pollution of the Atmosphere of the Moscow Megalopolis // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2021. № 2. P. 213–222.
27. *Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Timofeev I.V. et al.* Benz[a]pyrene in Moscow road dust: pollution levels and health risks // *Environmental Geochemistry and Health*. 2022. V. 45. P. 1–26.
28. *Чубарова Н.Е., Незваль Е.И., Беликов И.Б. и др.* Климатические и экологические характеристики московского мегаполиса за 60 лет по данным Метеорологической обсерватории МГУ // *Метеорология и гидрология*. 2014. № 9. С. 49–64.
29. *Bityukova V.R., Mozgunov N.A.* Spatial features transformation of emission from motor vehicles in Moscow // *Geography, environment, sustainability*. 2019. № 4. P. 57–73.
30. *Битюкова В.Р., Саульская Т.Д.* Изменение антропогенного воздействия производственных зон Москвы за последние десятилетия // *Вестник Московского университета. Серия 5. География*. 2017. № 3. С. 24–33.
31. *Cheng Z., Luo L., Wang S. et al.* Status and characteristics of ambient PM_{2.5} pollution in global megacities // *Environment international*. 2016. V. 89. P. 212–221.
32. *Diapouli E., Kalogridis A.C., Markantonaki C. et al.* Annual variability of black carbon concentrations originating

- ing from biomass and fossil fuel combustion for the sub-urban aerosol in Athens, Greece // *Atmosphere*. 2017. № 12. 234.
33. Shukurov K., Postlyakov O., Borovski A. et al. Study of transport of atmospheric admixtures and temperature anomalies using trajectory methods at the AM Obukhov Institute of Atmospheric Physics // In Proceedings of IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. № 1. 012048.
34. Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D. et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system // *Bulletin of the American Meteorological Society*. 2015. V. 96. P. 2059–2077
35. Lim H., Sadiktsis I., de Oliveira Galvão M. et al. Polycyclic aromatic compounds in particulate matter and indoor dust at preschools in Stockholm, Sweden: Occurrence, sources and genotoxic potential in vitro // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 755. 142709.
36. Gusev A., Batrakova N. Assessment of PAH pollution levels, key sources and trends: contribution to analysis of the effectiveness of the POPs Protocol. Progress report. MSC-E Technical Report 2/2020. June 2020.
37. Nisbet I.C.T., Lagoy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Regulatory toxicology and pharmacology*. 1992. № 3. P. 290–300.
38. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. World Health Organization. Regional Office for Europe, 2010.
39. OEHHA, 2003. Air Toxics Hot Spots Risk Assessment Guidelines: The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments in urban aerosol of Augsburg, Germany // *Environmental Pollution*. V. 159. P. 1861–1868.
40. Bandowe B.A.M., Meusel H., Huang R.J. et al. PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment // *Science of the Total Environment*. 2014. V. 473. P. 77–87.
41. Lin Y., Ma Y., Lammel Qiu X. et al. Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2015. № 14. P. 7219–7228.
42. Marinaite I., Penner I., Molozhnikova E. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of the Southern Baikal Region (Russia): Sources and Relationship with Meteorological Conditions // *Atmosphere*. 2022. № 3. 420.
43. Pietrogrande M.C., Abbaszade G., Schnelle-Kreis J. et al. Seasonal variation and source estimation of organic compounds in urban aerosol of Augsburg, Germany // *Environmental Pollution*. 2011. № 7. P. 1861–1868.
44. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K. Hazardous compounds in urban PM in the central part of Upper Silesia (Poland) in winter // *Archives of Environmental Protection*. 2013. № 1. P. 53–65.
45. Jariyasopit N., Tung P., Su K. et al. Polycyclic aromatic compounds in urban air and associated inhalation cancer risks: A case study targeting distinct source sectors // *Environmental pollution*. 2019. V. 252. P. 1882–1891.
46. Mirante F., Alves C., Pio C. et al. Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain // *Atmospheric Research*. 2013. V. 132. P. 345–361.
47. Martellini T., Giannoni M., Lepri L. et al. One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications // *Environmental Pollution*. 2012. V. 164. P. 252–258.
48. Katsoyiannis A., Sweetman A.J., Jones K.C. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK // *Environmental science & technology*. 2011. № 20. P. 8897–8906.
49. Akyüz M., Çabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey // *Science of the total environment*. 2010. № 22. P. 5550–5558.
50. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Organic geochemistry*. 2002. № 4. P. 489–515.
51. Ravindra K., Sokhi R., van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation // *Atmospheric environment*. 2008. № 13. P. 2895–2921.
52. Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J. et al. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // *Chemosphere*. 2008. № 10. P. 1594–1601.