СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В АЭРОЗОЛЯХ ВОЗДУХА (PM-10, PM-2.5) МАЛЫХ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ

А. Е. Темиржанова¹, Е. Г. Язиков², М. Т. Дюсембаева¹, Е. З. Шакенов¹, Г. М. Есильканов¹, Н. Ж. Мухамедияров¹, А. Ж. Ташекова¹, В. В. Колбин¹

¹Институт радиационной безопасности и экологии Курчатов, Казахстан, temirzhanova.aray@mail.ru ²Томский политехнический университет Томск, Россия, yazikov@tpu.ru

SEASONAL DYNAMICS OF HEAVY METALS AND NATURALLY OCCURRING RADIONUCLIDES IN AIR AEROSOLS (PM-10, PM-2.5) OF SAMLL SETTLEMENTS

A. Ye. Temirzhanova¹, Ye. G. Yazikov², M. T. Dyusembayeva¹, Ye. Z. Shakenov¹, G. M. Yesilkanov¹, N. Zh. Mukhamediyarov¹, A. Zh. Tashekova¹, V. V. Kolbin¹

¹Institute of Radiation Safety and Ecology Kurchatov,Kazakhstan, temirzhanova.aray@mail.ru ²TomskPolytechnic University Tomsk, Russia, yazikov@tpu.ru

As of today, the chemical composition of natural components of Semipalatinsk Test Site (STS) and adjacent areas are poorly studied. The chemical composition of air aerosol particulate matter (PM-2.5, PM-10) is of special interest as it contains all kinds of heavy metals, toxic elements, and radionuclides [1, 2, 3]. Suspended substances of less than 10 micron travel to a long distance and are potential contaminators of the major natural components. For which reason, amatterofresearcha rises to reveal spatial distribution of the content of chemical elements and radionuclides on STS and in the adjacent area by studying air aerosol particulate matter.

Введение

Впервые проведено исследование по определению массовых концентраций и элементного составов твердых частиц аэрозолей воздуха, размерами 10 и 2,5 мкм (РМ-10, РМ-2.5) в атмосфере малых населенных пунктов, на примере с. Долонь. Данный населенный пункт находится в непосредственной близости (40 км) от границ Семипалатинского испытательного полигона (СИП), в районе прохождения одного из радиоактивных следов выпадения, т. е. по Восточному следу. Отбор проб был проведен в отопительный и неотопительный сезоны для оценки различий между летними и зимними концентрациями химических компонентов и естественных радионуклидов атмосферного воздуха прилегающих зон СИП в северо-восточном направлении. Исследуемые твердые частицы представляют собой сложную смесь, содержащую тяжелые металлы, радионуклиды и множество других химических компонентов, в зависимости от их источников образования [4, 5, 6]. Изучение переноса, химического и радионуклидного составов, а также сезонной динамики таких малых атмосферных частиц позволил выявить основные источники их формирования и дальность их пространственного распределения.

Материалы и методы

Твердые частицы аэрозолей воздуха. Среднесуточные пробы твердых частиц аэрозолей воздуха отбирали переносным пробоотборником воздуха СF-993В с фиксированной скоростью на стационарном посту мониторинга. Стационарный пост был расположен на ровном участке ландшафта вдали от строений, леса и других препятствий на высоте 1,5 м от поверхности земли с твердым непылящим покрытием.

Подготовку фильтров с пробами твердых частиц аэрозолей воздуха для элементного анализа проводили способом автоклавного разложения, с использованием концентрированныхфтористоводородной (НF) и азотной (HNO₃) кислот в соотношении 1:2. Автоклавы выдерживали в сушильном шкафу в течение 4 ч., нагретый до температуры 160 °C, приливали 7 М азотную кислоту и выпаривали раствор до образования сухих солей при температуре +160 °C. После охлаждения объем растворадоводили до 15 мл 7 М HNO₃.

В каждой партии фильтров для отбора твердых частиц аэрозолей воздуха анализировали содержание химических элементов в чистых неэкспонированных фильтрах.

Определение содержания естественных радионуклидов, тяжелых металлов, редкоземельных элементов в твердых частицах аэрозолей воздуха проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7700х «Agilent Technologies», а также атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) iCAP 6000 Duo «Thermo Scientific». Спектрометры были откалиброваны с помощью сертифицированных мультиэлементных стандартных образцов, производства США, компании «Perkin Elmer». Относительное стандартное отклонение (RSD) измерений было меньше 10 %.

Результаты и их обсуждение

Сезонные колебания концентрации твердых частиц, размером 10 мкм исследуемого региона имеют четко выраженный характер, более высокие содержания этих частиц зафиксированы в неотопительный период 70 мкг/м³, в отопительный — около 40 мкг/м³. Более мелкие частицы аэрозолей воздуха размером 2,5 мкм преимущественно антропогенного происхождения распределились иначе, в зимний сезон их концентрация больше в 2,5 раза в сравнении с летним содержанием, 25 мкг/м³ на 10 мкг/м³ соответственно.

Также в даннойработе исследована связь между концентрацией твердых частиц и метеорологическими переменными, такими как направление и скорость ветра, температура и влажность. Так, например между содержанием РМи увеличением относительной влажности установлена положительная корреляция (коэффициент корреляции равен 0,5), тогда как между температурой окружающей среды и массой РМ — отрицательная (коэффициент корреляции равен — 0,7), что говорит об их взаимозависимости.

Были исследованы среднемесячные концентрации исследуемых химических элементов и естественных радионуклидов в твердых частицах аэрозолей воздуха. Выявлена группа элементов со стабильной динамикой распределения концентрации по сезонам за исследуемый период. Элементы этой группы – Cu, Ni, Co (таблица 1).

Определена схожая картина распределения среднесуточных концентраций меди и никеля по некоторым месяцам отопительного и неотопительного сезонов. Разница между средними значениями концентрации за отопительный и неотопительный сезоны по никелю составляет 1,3 раза, по меди — 1,4 раза. Стабильность динамики распределения содержания кобальта наблюдается практически по всем месяцам, за исключением месяцев март и декабрь. Такого рода динамика распределения содержания данных элементов независимо от периодов свидетельствует

Таблица 1. Среднемесячная концентрация и пределы колебаний химических элементов в твердых частицах аэрозолей воздуха (n = 51)

2				
Месяцы	Элементы, нг/м³			
	Со	Ni	Cu	
Март, n = 9	0,20	3,8	170	
	0,03–1,5	0,10-7,7	100–470	
Апрель, n = 7	0,03	0,8	86	
	0,03–1,3	0,1–7,8	21–140	
Июнь, n = 5	0,03	0,10	<u>80</u>	
	0,03–0,03	0,10–0,10	80–80	
Июль, n = 6	0,03	6,7	190	
	0,03–0,03	4,2–7,7	120–250	
Август, n = 6	0,03	7,5	260	
	0,03–0,03	5–14	150–380	
Сентябрь, n = 4	0,03	4,6	160	
	0,03–0,03	0,20–7,6	150–340	
Октябрь, n = 6	<u>0,07</u>	13	290	
	<u>0,03–4,3</u>	12–31	150–520	
Декабрь, n = 8	<u>0,9</u>	<u>0,10</u>	<u>260</u>	
	0,03–5	<u>0,10–50</u>	19–580	
ПДК _{с.с.} /ОБУВ	1000	1000	2000	

в числителе – значение медианы, в знаменателе – минимальное и максимальное значение концентраций элементов; ПДК с. – средне суточные предельно-допустимые концентрациизагрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [7]; ОБУВ – ориентировочные безопасные уровни воздействия загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [8]; пределы обнаружения элементов даны в мкг/л.

об их разных источниках поступления в атмосферный воздух исследуемой территории. Возможно, наличие концентрации меди и никеля в отопительный период связано с интенсивным процессом сжигания твердого топлива, поскольку в пробах золы были обнаружены повышенные концентраций этих элементов.

Среднее содержание естественного радионуклида ²³⁸U в исследуемых образцах твердых частиц аэрозолей воздухасоставило за отопительный период 1,8 • 10⁻⁵ Бк/м³, за неотопительный − 8,4 • 10⁻⁶ Бк/м³. Также за неотопительный период эпизодически были уловлены концентрации ²³⁵U. Так, в марте, апреле и начале октября средняя объемная активность данного изотопа составила 4,5 • 10⁻⁷ Бк/м³. Однако, следует отметить, что соотношение изотопов урана имеет природный характер. Значимые данные были получены и по содержанию ²³²Th (таблица 2).

Максимальный пик возрастания уровня содержания исследуемого радионуклида приходится на июнь месяц, где объемная активность равна 2,0 • 10⁻⁵ Бк/м³. Данная динамика распределения содержания естественных радионуклидов свидетельствует о почвенно-эрозионном вкладе. Анализ полученных данных показал, что в пробах воздушных аэрозолей превышения предельно допустимой концентрации среднесуточного содержания естественного радионуклида (Тh) и других исследуемых химических элементов не выявлено. Следует отметить, что такие нормируемые компоненты, как Ве, Zn, Cd в твердых частицах аэрозолей воздуха не были обнаружены.

Заключение

В результате была получена информация об уровне загрязнения воздуха твердыми частицами в данной провинции, а также об их источнике путем определения концентраций некоторых микроэле-

Литература

- Byeon S. H. Chemical characterization of outdoor and subway fine (PM(2.5-1.0)) and coarse (PM(10-2.5)) particulate matter in Seoul (Korea) by computer-controlled scanning electron microscopy (CCSEM) / S. H. Byeon, R. Willis, T. M Peters // Int J Environ Res Public Health, 2015. – № 12 (2). – P. 2090–2104. doi:10.3390/ijerph120202090.
- Zeb B. On the Morphology and Composition of Particulate Matter in an Urban Environment. / B. Zeb, K. Alam, A. Sorooshian, T. Blaschke, I. Ahmad, I. Shahid // Aerosol Air Qual Res., 2018. – 18 (6). – P. 1431–1447. doi:10.4209/aagr.2017.09.0340.
- Remoundaki E. PM10 composition during an intense Saharan dust transport event over Athens (Greece). / E. Remoundaki; A. Bourliva; P. Kokkalis, R. E. Mamouri; A. Papayannis; T. Grigoratos;

Таблица 2. Объемная активность и пределы колебаний 232 Th в твердых частицах аэрозолей воздуха (n = 51)

Месяцы	²³² Th, Бк/м³		
Март, n = 9	$\frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{2,0 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-7}}$		
Апрель, n = 7	$\frac{5,7 \bullet 10^{-6}}{2,0 \bullet 10^{-7} - 9,3 \bullet 10^{-6}}$		
Июнь, n = 5	$\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 10^{-5} - 5,7 \cdot 10^{-5}}$		
Июль, n = 6	$\frac{4,1 \cdot 10^{-6}}{8,1 \cdot 10^{-7} - 7,3 \cdot 10^{-6}}$		
Август, n = 6	$\frac{6.5 \cdot 10^{-6}}{2.4 \cdot 10^{-7} - 1.7 \cdot 10^{-5}}$		
Сентябрь, n = 4	$\frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{2,0 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-7}}$		
Октябрь, n = 6	$\frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{2,0 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-7}}$		
Декабрь, n = 8	$\frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{2,0 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-7}}$		

ментов и естественных радионуклидов. Одними из источников формирования химического и радионуклидного составов исследуемых частиц аэрозолей прилегающих зон к СИПна данный момент являются преимущественно почвенно-эрозионный процесс, а также сжигание твердого топлива. Однако, для оценки вклада СИП в качественный состав воздуха прилегающих зон необходимы дополнительные исследования по изучению химического и радионуклидного составов РМ-10 и РМ-2.5 непосредственно отобранных с основных площадок СИП и по господствующему направлению ветра.

- C. Samara; M. Tsezos// Sci Total Environ., 2011. 409 (20). P. 4361–4372. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.06.026.
- Minguillón M. C. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: local or regional pollution? / M. C. Minguillón, X. Querol, U. Baltensperger, A. S. Prévôt // Sci Total Environ. 2012; 427-428:191-202. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.030.
- 5. Hsu C. Y. Elemental characterization and source apportionment of PM10 and PM2.5 in the western coastal area of central Taiwan. / C. Y. Hsu, H. C. Chiang, S. L. Lin, M. J. Chen, T. Y. Lin, Y. C. Chen // Sci Total Environ., 2016. № 541. P. 1139–1150. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.122.
- Bozkurt Z. Mass concentrations and elemental compositions of PM10 in Duzce, Turkey. / Z. Bozkurt, F. Taspinar, B. Pekey, H. Pekey, O. O. Uzmez,

- T. Dogeroglu, O. E. Gaga // Athens Journal of Sciences, 2017. № 4 (2). P. 87–100. https://doi.org/10.30958/ajs.4-2-1.
- Гигиенические нормативы к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах, утверждены приказом Министра национальной
- экономики Республики Казахстан от 28 февраля 2015 года № 168. http://adilet.zan.kz/rus/docs/ V1500011036/links.
- 8. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений от 22 декабря 2017 года N 165. http://docs.cntd.ru/document/556185926.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ УРАН-238, ТОРИЙ-232 И РАДИЙ-226 В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ ПРИ СУХОМ ОСАЖДЕНИИ АЭРОЗОЛЕЙ

М. П. Тентюков

Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина Сыктывкар, Россия, tentukov@ib.komisc.ru

CHARACTERISTICS OF NATURAL RADIONUCLIDES DISTRIBUTION SUCH AS URANIUM-238, THORIUM-232 AND RADIUM 226 IN SURFACE AIR DURING DRY DEPOSITION OF AEROSOLS

M. P. Tentyukov

Pitirim Sorokin Syktyvkar State University Syktyvkar, Russia, tentukov@ib.komisc.ru

A new method for studying the radioactive aerosols distribution in the surface air using the passive aerosol collection method is proposed. A description of the method and device for passive aerosol collection is given. The method approbation results are presented.

Введение

Известно, что носителями радиоактивности в атмосфере являются аэрозольные частицы в интервале радиусов от 0,015 до 0,5 мкм [1]. Между тем, в настоящее время содержание аэрозольных вещества в атмосфере постоянно растет [2], что во многом обусловлено усилением загрязнения воздушной среды за счет эмиссии пылевых частиц с земной поверхности, объем которых за последние сто лет в тропосфере возрос почти в два раза [3]. При этом ежегодная доля поступления земной пыли в газовую оболочку планеты составляет до 1,600 млрд. т [4], из которых 75 % оседает на сушу, а 25 % - в океан. Земная пыль в атмосфере способствует расширению спектра размеров аэрозольных частиц, участвующих в воздушном переносе радиоактивности. Предполагается, что определенную роль в этом процессе играют аэрозольные частицы диаметром 0,1-10,0 мкм. Они составляют более 70% объёма концентрации всех взвешенных в атмосфере частиц и примерно половину суммарной поверхности аэрозолей [5]. Их доля в общем объёме выпадающих осадков для умеренных широт равна 10÷20 %, и при сухом осаждении аэрозольные частицы содержат загрязняющих веществ

на 25 % больше, чем дождевые осадки [6]. В этой связи изучение особенностей распределения радионуклидов в приземном воздухе при сухом осаждении аэрозолей весьма актуально.

Методика

К обоснованию способа пассивного пробоотбора аэрозолей. Существует активный способ сбора аэрозолей, включающий осаждение на многослойные фильтры путем прокачки потока воздуха (аспирацией) сквозь фильтры с использованием специальных вентиляционных установок (аспираторов) [7]. Между тем, количественные характеристики, полученные таким способом, нельзя рассматривать как приходные части баланса вещества в экосистеме. Они отображают потенциальные запасы аэрозольного вещества в приземном воздухе, которые не всегда и не полностью поступают на подстилающую поверхность [8]. Способ пассивного пробоотбора аэрозолей более полно воспроизводит природные процессы осаждения аэрозолей. Его механизм основан на молекулярной диффузии частицы из анализируемого объекта к сорбенту. Последний представляет собой определенным образом подготовленную подложку с