

УДК 504.064.36:550.4:543.427.4

Т.Н. Лубкова<sup>1</sup>, Р.А. Митоян<sup>2</sup>, Д.А. Яблонская<sup>3</sup>

## ГЕОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПЫЛЕВЫХ ВЫПАДЕНИЙ ОТ АВТОМАГИСТРАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРТАТИВНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА

Пылевые выпадения — один из основных источников загрязнения почв в урбанд-шафтах. Показаны возможности использования портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров при мониторинге пылевых нагрузок от автомагистрали. Приведены оценки состава выпадений от Московской кольцевой автомобильной дороги в 2011–2015 гг., полученные с использованием портативного анализатора «Thermo Niton XL3t». С учетом имеющихся данных прослежена динамика нагрузки пыли и токсичных металлов (Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, V и Mn) за последние 15 лет.

*Ключевые слова:* пылевые выпадения, геохимический мониторинг, загрязнение, рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ (РФА-ЭД), портативный спектрометр РФА-ЭД.

Dust fallout is one of the major sources of soil pollution in urban landscapes. In this study possibilities of portable X-ray fluorescence spectrometers in dust load monitoring from a highway were shown. The composition of atmospheric dust from the Moscow Ring Road in 2011–2015 years was estimated using Thermo Niton XL3t. Based on available data the variations of the dust and toxic metal loads (e.g. Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, V and Mn) were traced over the last fifteen years.

*Key words:* dust fallout, geochemical monitoring, pollution, energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF), portable EDXRF.

**Введение.** Пыль, содержащая комплекс токсичных элементов, — приоритетный загрязнитель атмосферного воздуха. Ее осаждение на дневную поверхность приводит к формированию техногенных аномалий в снеговом покрове и почвах; дальнейшая миграция обуславливает негативное воздействие на природные воды, донные отложения и растительность. Существенный вклад в запыленность воздуха городов вносит автотранспорт. Согласно экспертным оценкам [Немчинов и др., 2004], масса продуктов истирания шин и покрытий может достигать 1,6 кг в год на одно автотранспортное средство. Пыль обогащена тяжелыми металлами (Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni, V, Cr, Mn и др.) — компонентами топлива и каталитических нейтрализаторов выхлопов, которые содержатся в отработанных газах, а также поступают в атмосферу при истирании асфальтобетона и автопокрышек [Транспорт..., 2003].

Оценка пылевых нагрузок позволяет косвенно судить о состоянии атмосферного воздуха и прогнозировать загрязнение деponирующих сред, в первую очередь почв, что представляет важнейшую задачу эколого-геохимических исследований. Необходимость контроля за составом выпадений

и его динамикой обуславливает потребность в экспрессных, но надежных, чувствительных и селективных методах анализа. Всем этим требованиям удовлетворяет рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ (РФА-ЭД), рекомендованный в качестве одного из методов для контроля за содержанием металлов в атмосфере городов [РД 52.04.186-89..., 1991].

Широкое использование РФА-ЭД в аналитической практике в заметной степени обусловлено развитием портативных вариантов приборов, которые при экспрессности и низкой стоимости измерений обеспечивают высокую чувствительность и точность при определении широкого спектра химических элементов. Портативные спектрометры давно и успешно применяются для определения состава различных компонентов окружающей среды, включая атмосферные аэрозоли, промышленную и бытовую пыль [Dost, 1996; Clark et al., 1999; Melquiades, Appoloni, 2004].

Родоначалник и безусловный лидер в области создания и производства портативных спектрометров — фирма «Thermo Scientific Niton Analyzers LLC» («Thermo Niton», США), выпустившая в 1994 г. первый в мире портативный

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с., канд. геол.-минерал. н.; e-mail: tanya\_lubkova@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с., канд. геол.-минерал. н.; e-mail: rmitoyan@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с., канд. геол.-минерал. н.; e-mail: daria.yablonskaya@gmail.com

рентгенофлуоресцентный анализатор в едином корпусе. В настоящее время подобные спектрометры производят различные ведущие приборостроительные компании («Bruker», «Innov-X Systems», «Oxford Instruments», «Skyray Instrument», «Scientific Instruments» («Научные Приборы»), «Yuzhpolymetal-holding», АО «НИИТФА» и др.).

В статье приведены результаты контроля за составом пылевых нагрузок в районе Московской кольцевой автомобильной дороги (МКАД), полученные с использованием портативного энергодисперсионного спектрометра «Thermo Niton XL3t 900 GOLDD». Исследования проводились в период с 2011 по 2015 г. в рамках мониторинга транспортного загрязнения национального парка Лосиный остров (Москва).

**Общие принципы оценки пылевых нагрузок и методы контроля за их составом.** Оценка выпадений включает определение их интенсивности (собственно пылевой нагрузки) и химического состава, по результатам которых рассчитываются нагрузки индивидуальных загрязнителей ( $P_i$ , кг/км<sup>2</sup>·сут, г/км<sup>2</sup>·сут). Нагрузки характеризуют удельное поступление пыли и содержащихся в ней элементов с твердофазными выпадениями от источника загрязнения (на единицу дневной поверхности в единицу времени).

Традиционный способ оценки пылевой нагрузки — снеговая съемка, позволяющая получить осредненные данные за зимний период [Мониторинг..., 1985]. Контроль за интенсивностью выпадений в летнее время проводят с использованием искусственных пассивных пылесборников. В соответствии с рекомендациями [РД 52.04.186-89..., 1991] обычно применяют специальные планшеты

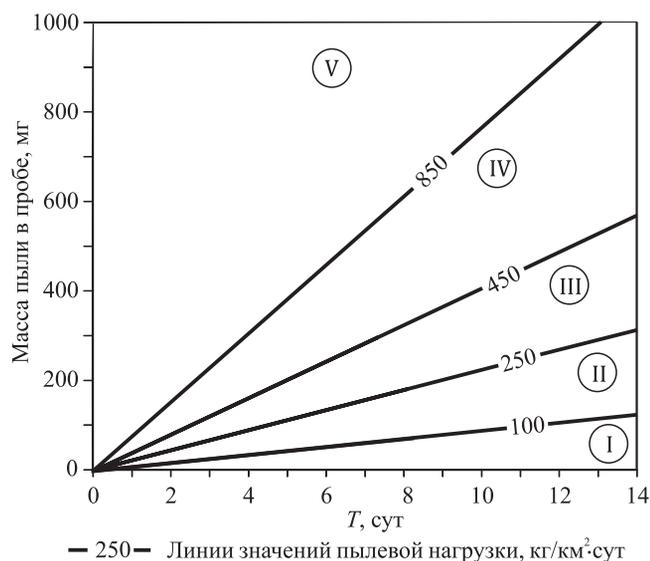


Рис. 1. Диаграмма накопления пыли пассивными пылесборниками в условиях разных значений пылевой нагрузки (опробование с использованием планшетов 0,3×0,3 м). Уровень загрязнения воздуха, по [Методически..., 1990]: I — минимальный, II — низкий, III — средний, IV — высокий, V — очень высокий

(кюветы размером 0,3–0,5×0,3–0,5 м) или воронки для сбора осадков (диаметр 0,15–0,30 м). Пылесборники устанавливают в местах с непылящим покрытием на высоте 1,5–2 м и более от поверхности земли; длительность экспозиции определяется задачами исследований и при мониторинге обычно составляет 7–10 дней. Масса пыли, полученной по результатам опробования, варьирует в широких пределах в зависимости от нагрузок (рис. 1), но, как правило, не превышает 0,1 г.

Для определения состава атмосферной пыли и аэрозолей (твердых частиц с диаметром <1 мкм, имеющих крайне низкую скорость осаждения) применяют следующие методы анализа: атомно-абсорбционный (ААС); атомно-эмиссионный (АЭС); атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС); масс-спектрометрический с ИСП (ИСП-МС); рентгеноспектральный (РСА), в том числе рентгенофлуоресцентный (РФА); инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА); фотометрический (ФМА); инверсионно-вольтамперометрический (ИВАМ); перспективно также применение лазерной абляции (ЛА). Перечисленные методы отличаются пределами обнаружения, точностью, схемами пробоподготовки и стоимостью. Различные аспекты анализа подробно рассмотрены в отечественных и зарубежных обзорах [Коржова и др., 2011; Wilson et al., 2002].

К безусловным преимуществам неструктивного метода РФА-ЭД относятся экспрессность, многоэлементность и экономичность, а также возможность повторно анализировать пробы для изучения форм нахождения элементов. Основные сложности связаны с ненасыщенностью для рентгеновского излучения носителей, применяемых для сбора аэрозолей. Кроме того, в отечественной практике отсутствуют стандартные образцы состава пылевых аэрозолей, необходимые для определения градуировочной функции. Проблема решается использованием синтетических образцов, изготовленных с помощью специальных пробоотборников воздуха и генераторов аэрозолей либо полученных высушиванием порций растворов элементов на фильтре, органической пленке и других носителях или осаждением из суспензии на подложку [Ставицкая и др., 2010; Коржова и др., 2011].

**Материалы и методы исследований.** Национальный парк (НП) Лосиный остров — крупнейший в Московском регионе лесной массив, имеющий статус особо охраняемой природной территории (ООПТ) федерального значения. Общая площадь парка около 12 тыс. га, он расположен на северо-востоке Москвы и прилегающей части Московской области (городские округа Балашиха и Королев, городское поселение Мытищи, Мытищинский и Щелковский районы). Состояние окружающей среды ООПТ определяется многолетним воздей-

ствием объектов промышленного производства и транспортных магистралей. Наибольшее влияние оказывает Московская кольцевая автомобильная дорога (МКАД), пересекающая парк на участке 7,5 км, в меньшей степени — Ярославское и Щелковское шоссе, проходящие вдоль его западной и юго-восточной границ.

С конца 1990-х гг. сотрудники кафедры геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова реализуют мероприятия по оценке и прогнозу загрязнения экосистемы. В настоящее время территория парка служит полигоном для проведения учебных практик по эколого-геохимическому картированию и методам эколого-геохимических исследований.

В статье приведены результаты мониторинга состава пылевых нагрузок от МКАД в московской части ООПТ, полученные по данным опробования искусственных пылесборников в летние периоды 2011, 2014 и 2015 г.

Профиль опробования приурочен к квартальной просеке, ориентированной под углом 45° к дорожному полотну (в соответствии с принятой ранее схемой [Оценка..., 2000]). Положение профиля в центральной части участка МКАД минимизирует влияние прочих источников воздействия; приблизительно равные высотные отметки дорожного полотна и местности обуславливают незначительное влияние фактора рельефа при миграции загрязняющих веществ. Пылесборники устанавливали на высоте 1,5–1,7 м от дневной поверхности на расстоянии 10, 25, 125 и 425 м от дорожного полотна по профилю (№ 1 — на полосе отчуждения МКАД, № 2 — на границе ООПТ и полосы отчуждения, № 3 и № 4 — собственно на территории парка) (рис. 2). Длительность экспозиции пылесборников составляла 7–14 сут и включала периоды как сухого осаждения пыли, так и ее вымывания атмосферными осадками.

В лабораторных условиях содержимое пылесборников было отфильтровано через беззольный фильтр «синяя лента» с определением массы взвеси. В связи с высокой долей органического вещества природного происхождения, поступающего в пробы при прохождении осадков через полог леса, для последующих расчетов интенсивности выпадений и анализа их состава проводилось озоление пыли (при 450 °С в течение 2 ч). В среднем зольность составила 74±11, 64±5, 32±5 и 13±2% для пылесборников № 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Определение состава пылевых выпадений проводили в спектральной лаборатории кафедры геохи-

мии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с помощью портативного РФА-ЭД спектрометра «Thermo Niton XL3t 900 GOLDD». Прибор состоит из источника рентгеновского излучения, детектора, управляющей электроники и электронного блока питания, скомпонованных в едином корпусе. В лабораторных условиях спектрометр был преобразован в стационарный комплекс с дистанционным управлением через внешний персональный компьютер (ПК) с помощью складного измерительного стенда.

Источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка (материал анода Ag) с подаваемым напряжением до 50 кВ, что позволяет анализировать широкий круг элементов (от Mg до U). Регистратором излучения служит геометрически оптимизированный дрейфовый кремниевый детектор с большой площадью поверхности (25 мм<sup>2</sup>), с высокой разрешающей способностью (140 эВ на линии Kα Fe) и скоростью счета до 200 000 импульсов в секунду. Охлаждение детектора — термоэлектрическое, на основе эффекта Пельтье. Применение технологии автоматического выбора фильтров первичного излучения (до 4 фильтров) позволяет оптимизировать параметры излучения для достижения максимальной чувствительности для каждого определяемого элемента. Суммарное время анализа составляет не более 2 мин. Встроенная цифровая видеочкамера для отображения на экране дисплея площадки измерения с опцией коллиматора (Small Spot) позволяет выполнять точечные измерения отдельных участков проб. Диаметр пятна измерения в режиме Small Spot

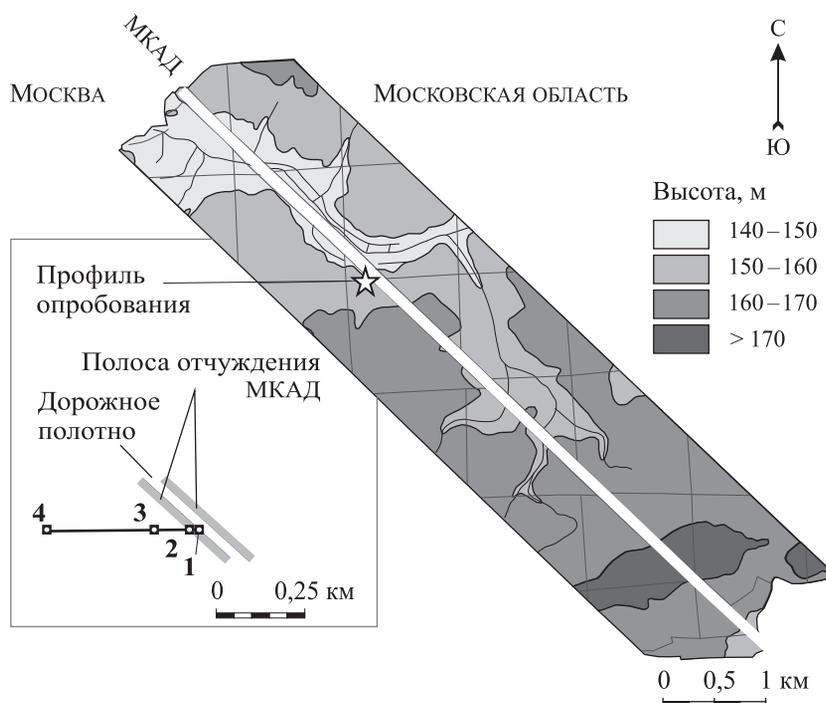


Рис. 2. Схема размещения пунктов установки пылесборников: 1–4 — пункты установки пылесборников и их номера

составляет 1–3 мм (в стандартном режиме — 8 мм) [Спектрометры..., 2009; NITON XL3t 900..., 2010].

Спектрометр оборудован интегрированным высокопроизводительным процессором и цветным (VGA) сенсорным дисплеем и снабжен интерфейсами RS-232, USB и Bluetooth для прямой коммутации печатающего устройства или внешнего ПК. Управляющая электроника обеспечивает автоматическую калибровку детектора и сам процесс измерения. Результаты анализа могут быть загружены на внешний ПК для их дальнейшей обработки. Питание спектрометра осуществляется от литий-ионной аккумуляторной батареи (напряжение 7,4 В, емкость 7,8 А·ч, время работы не менее 6 ч) или от электрической сети через адаптер питания.

Прибор первично градуирован производителем применительно к анализу различных по составу материалов в нескольких режимах измерения, использующих соответствующие методы обработки спектров. Метод фундаментальных параметров применяется в режиме диагностики состава проб с высоким содержанием металлов (0,  $n$ – $n$ ·10%, руды, шлаки, концентраты и т.д.), алгоритм нормализации по Комптону — в режиме анализа проб с относительно низким содержанием элементов (<1%, почвы, рыхлые отложения и др.). Программное обеспечение предполагает возможность создания пользовательских калибровок в рамках указанных режимов по серии стандартных образцов с наиболее близким к анализируемому пробам составом матрицы.

**Методика РФА-ЭД.** В пробах пыли определяли Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, V и Mn, которые являются потенциальными загрязнителями почв при аккумуляции атмосферных выпадений (Zn, Pb — 1-й класс опасности для почв; Cu, Ni, Cr — 2-й класс опасности; V и Mn — 3-й класс опасности в соответствии с [ГОСТ 17.4.1.02-83]). Чувствительность спектрометра по указанным элементам удовлетворяет требованиям к анализу атмосферной пыли; пределы обнаружения, заявленные производителем, варьируют в зависимости от состава матрицы и составляют (мг/кг): Pb 5–10; Zn 10–15; Cu 15–20; V 15–35; Ni, Cr 25–50; Mn 25–75.

Анализ проб пыли проводили в тонком слое в режиме пользовательских настроек с предварительной градуировкой спектрометра по серии искусственных стандартных образцов, полученных осаждением на подложку из суспензий, изготовленных в соответствии с [РД 52.04.186-89..., 1991] из материала государственных стандартных образцов (ГСО) состава почв, которые характеризуются сходной с пылью силикатной матрицей. Для определения градуировочной функции использованы образцы почвы дерново-подзолистой супесчаной (комплект СДПС — ГСО 2498-83, 2499-83, 2500-83), краснозема (комплект СКР —

ГСО 2501-83, 2502-83, 2503-83), серозема карбонатного (комплект ССК — ГСО 2504-83, 2505-83, 2506-83). В градуировочную выборку также были добавлены ГСО донных отложений СДО-1 (ГСО ООПЕ 101), СДО-2 (ГСО ООПЕ 201), СДО-3 (ГСО ООПЕ 401). Коррекция аналитического сигнала в области фона выполнена по данным анализа порошка SiO<sub>2</sub> (чистота 99,995%).

Анализ проб стандартных образцов и пыли проводили для навесок массой 25 мг, которые, с одной стороны, удовлетворяют условию однородности ГСО, а с другой — позволяют оценивать состав выпадений при низких пылевых нагрузках. Навеску растирали с 1 мл 1%-го раствора глицерина в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН (глицерин использовался для предотвращения деформации поверхности пробы при высушивании). Затем с помощью дозатора полученную суспензию переносили в полипропиленовые кюветы для РФА ( $d=15$  мм) на подложку из майлара (толщина пленки 4 мкм) и при  $t=75\pm 5$  °С доводили до воздушно-сухого состояния. В связи с возможной неоднородностью проб измерение каждого образца проводили 4-кратно — в первоначально зафиксированном положении и при 90°, 180° и 270° относительно него, с последующим расчетом средних значений. Данные осредняли с учетом результатов статистического Q-теста для доверительной вероятности  $P=0,9$  [Фритц, Шенк, 1978].

Повторный анализ ГСО в режиме пользовательских настроек показал близость результатов РФА-ЭД к аттестованным концентрациям (рис. 3), отклонения от которых не превышают абсолютной погрешности определения содержания элементов в стандартах. Отсутствие систематической ошибки было подтверждено в ходе контроля правильности с использованием стандартного образца состава загрязненной почвы CRM BAM-U110 (Германия) (табл. 1). Случайная ошибка анализа (относительное стандартное отклонение параллельных результатов измерений пыли,  $n=4$ ) варьировала в диапазоне 3–16% (в среднем 9% для рассматриваемых элементов), что удовлетворяет требованиям нормативных документов (менее 30% согласно [РД 52.04.186-89..., 1991]).

Таблица 1

Результаты анализа стандартного образца CRM BAM-U110

Элемент	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг ( $n=4$ , $P=0,9$ )
Zn	1000±50	1028±16
Pb	197±14	205±19
Cu	263±12	267±19
Ni	101±5	107±14
Cr	230±13	225±21
V	68±8*	65±5
Mn	621±20	640±80

\* В соответствии с [CRM BAM-U110..., 2006] для V приведены ориентировочные значения содержания.

**Результаты исследований и их обсуждение.**

Согласно проведенным расчетам интенсивность пылевых выпадений монотонно убывает при удалении от дорожного полотна; низкий уровень загрязнения атмосферного воздуха превышен только на полосе отчуждения МКАД. Пылевые нагрузки в 2011–2014 гг. оказались близки к оценкам за 2001 г. [Лубкова, 2007] и составили (кг/км<sup>2</sup>·сут): на полосе отчуждения в 10 м от дорожного полотна — 384±11; на границе ООПТ и полосы отчуждения в 25 м от полотна — 229±7; на территории парка в 125 и 425 м от полотна по профилю — 90±9 и 48±4 соответственно (табл. 2).

Таблица 2

**Пылевые нагрузки в районе МКАД в летний период (кг/км<sup>2</sup>·сут)**

Номер пункта опробования	Расстояние от полотна МКАД по профилю опробования	Год			
		2001*	2011	2014	2015
1	10 м (полоса отчуждения МКАД)	424	373	396	238
2	25 м (граница ООПТ)	251	222	236	144
3	125 м (территория ООПТ)	100	82	99	94
4	425 м (территория ООПТ)	50	44	51	48

\* Данные предшествующих исследований [Лубкова, 2007].

В летний период 2015 г. в связи с активным проведением мероприятий по обеспыливанию дорожного полотна интенсивность пылевых выпадений на полосе отчуждения МКАД и на гра-

нице ООПТ значительно снизилась — в среднем в 1,6 раза (до 238 и 144 кг/км<sup>2</sup>·сут соответственно). Сохранение нагрузок в более удаленных частях парка на прежнем уровне (94 и 48 кг/км<sup>2</sup>·сут в 125 и 425 м от полотна по профилю соответственно) может свидетельствовать о заметном вкладе региональных выпадений.

Анализ пыли позволил выявить общие пространственно-временные закономерности состава атмосферных выпадений в районе МКАД и оценить степень их обогащения токсичными металлами относительно почв, потенциальными загрязнителями которых они являются (табл. 3, рис. 4).

В явном виде влияние автомагистрали ожидаемо сказывается на распределении Zn. Концентрация элемента в пылевых выпадениях монотонно убывает при удалении от дорожного полотна и тесно коррелирует с их интенсивностью ( $r=0,88$  при  $r_{5\%}=0,576$  для  $n=12$ ), что свидетельствует о преимущественном переносе цинка в составе крупнодисперсной пыли, образующейся при истирании автопокрышек.

По оценкам 2011, 2014 гг. содержание цинка в выпадениях фактически одинаково и составляет 1660±29 мг/кг на полосе отчуждения МКАД, 1439±24 мг/кг на границе ООПТ, 1207±32 мг/кг и 597±28 мг/кг в 125 м и 425 м от полотна по профилю соответственно. Сравнительный анализ пылевых выпадений и почв свидетельствует о значительном обогащении пыли цинком (в 10–30 раз, табл. 3), что с учетом высокой токсичности элемента (1-й класс опасности для почв) определяет его потенциальную опасность.

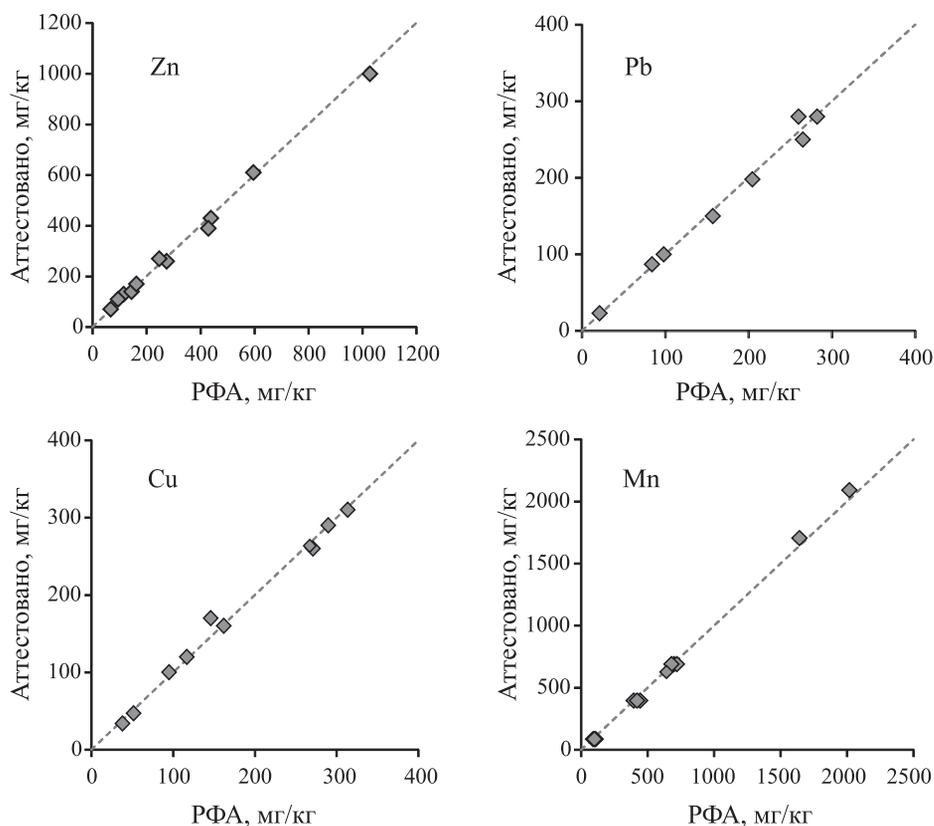


Рис. 3. Результаты определения Zn, Pb, Cu и Mn в стандартных образцах методом РФА-ЭД (анализ в тонком слое в режиме пользовательских настроек)

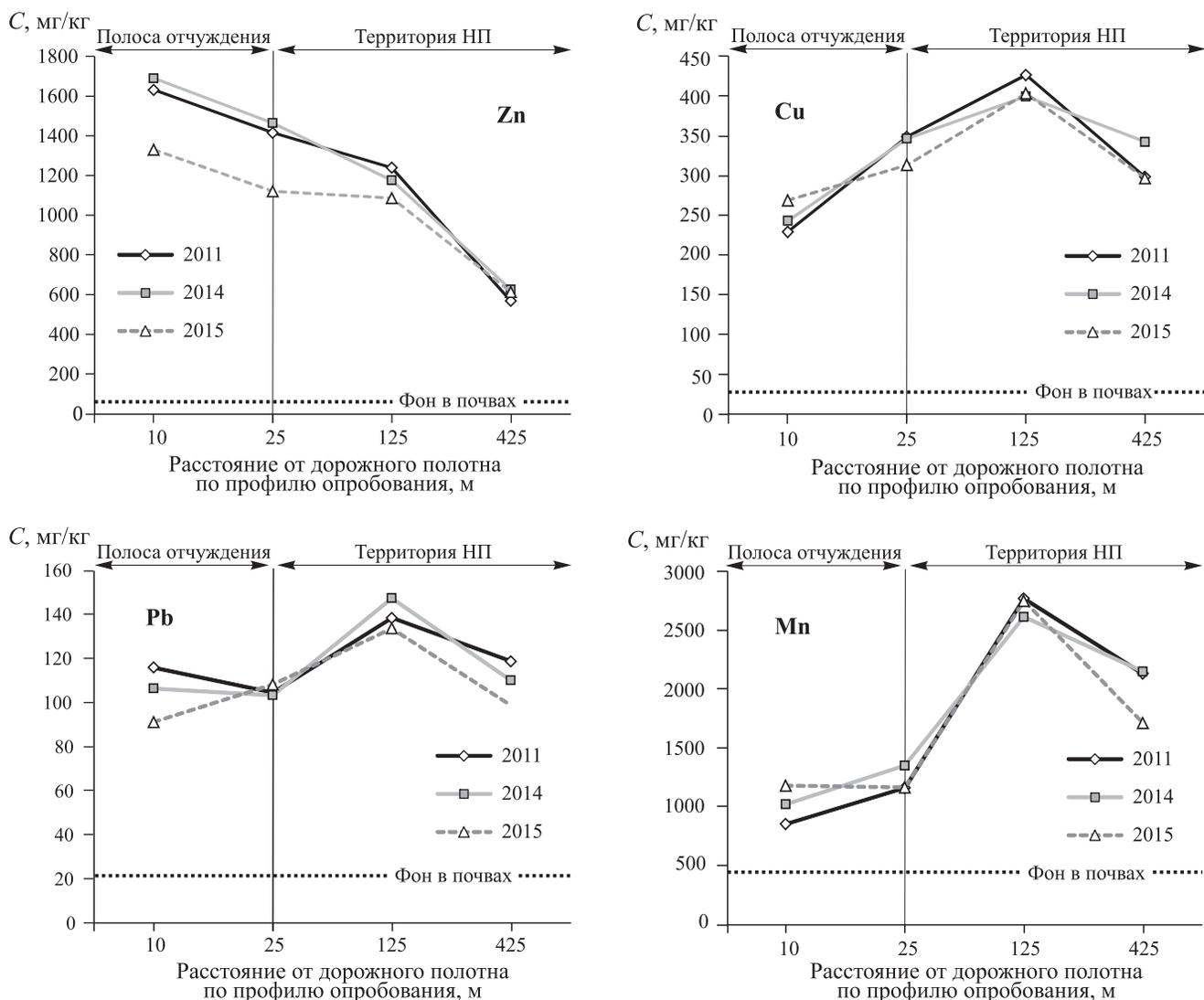


Рис. 4. Графики содержания Zn, Pb, Cu и Mn в пылевых выпадениях в районе МКАД (по данным РФА-ЭД)

Анализ динамики состава (рис. 5) показал, что вследствие увеличения транспортной нагрузки концентрация цинка в пыли 2011–2014 гг. заметно возросла (в среднем в 1,6 раза по сравнению с 2001 г.), что привело к повышению интенсивности его выпадения на полосе отчуждения МКАД и в приграничной части ООПТ (рис. 6).

В 2015 г. в связи с реализацией мероприятий по обеспыливанию дорожного полотна отмечено уменьшение концентрации цинка в пыли вблизи автомагистрали (на 20% по сравнению с 2011–2014 гг.), что в совокупности со снижением пылевой нагрузки обеспечило резкое сокращение поступления загрязнителя до уровня начала 2000-х гг.

Отметим, что, несмотря на эффективность принятых мер, нагрузки цинка в приграничной части ООПТ до 5 раз превышают средние значения этого показателя, ранее установленные для парков и лесопарков Московского региона [Черных, Сидоренко, 2003].

Максимальные значения концентрации Pb, Cu и Mn в пылевых выпадениях наблюдаются на

Таблица 3

Химический состав атмосферной пыли и степень ее обогащения элементами-загрязнителями относительно фона почв

Элемент	Фон в почвах, мг/кг*	Содержание элементов в атмосферной пыли, мг/кг**			Степень обогащения пыли элементами
		2011 г.	2014 г.	2015 г.	
Zn	58	$\frac{568-1631}{1213}$	$\frac{625-1689}{1238}$	$\frac{613-1329}{1037}$	10–29
Pb	21	$\frac{104-138}{119}$	$\frac{103-147}{117}$	$\frac{91-133}{108}$	4–7
Cu	27	$\frac{229-427}{326}$	$\frac{243-400}{333}$	$\frac{269-404}{329}$	8–16
Ni	23	$\frac{122-133}{127}$	$\frac{111-136}{126}$	$\frac{119-136}{129}$	5–6
Cr	33	$\frac{130-159}{142}$	$\frac{131-152}{145}$	$\frac{135-157}{150}$	4–5
V	63	$\frac{113-130}{121}$	$\frac{120-135}{127}$	$\frac{118-128}{123}$	~2
Mn	440	$\frac{850-2770}{1730}$	$\frac{1120-2635}{1750}$	$\frac{1163-2750}{1700}$	2–6

\* [Оценка..., 2000], \*\* — над чертой — минимальное и максимальное значения содержания, под чертой — среднее значение ( $n=4$ ).

некотором удалении от МКАД, что обусловлено сорбцией этих элементов, входящих в состав каталитических нейтрализаторов и присадок к топливу, из парогазовой фазы на тонкодисперсной пыли. В связи с этим содержание свинца и меди в выпадениях в 125 м от дорожного полотна оказывается в 1,3–1,7 раза выше, чем непосредственно у полотна, марганца — в 2,7 раза (рис. 4).

Временные вариации содержания элементов в пыли в 2011–2015 гг. не выявлены. В настоящее время значения концентрации Pb и Mn в пылевых выпадениях в среднем в 4–6 раз превышают фон почв, Cu — в 12 раз.

С начала 2000-х гг. в связи с запретом на использование этилированного бензина (согласно Федеральному закону № 34-ФЗ от 22.03.2003) содержание свинца в пылевых выпадениях заметно уменьшилось (в 1,7 раза по сравнению с 2001 г. — до 115 мг/кг). В то же время концентрация меди и марганца, органических соединений и солей, которые разрешены в качестве альтернативы антидетонационным алкилсвинцовым присадкам, а также используются для снижения содержания несгоревших частиц в дизельном топливе, увеличилась в среднем в 1,3 раза (до 330 и 1740 мг/кг соответственно) (рис. 5).

Наличие концентрационных максимумов свинца, меди и марганца на удалении от дорожного полотна обуславливает в целом более сглаженный по сравнению с пылью характер убывания элементных нагрузок (рис. 6). Снижение интенсивности пылевых выпадений в 2015 г. привело к заметному уменьшению поступления загрязнителей вблизи автомагистрали и как следствие к выполаживанию кривых нагрузок для Pb и Cu, к формированию двугорбого распределения Mn, максимумы которого соответствуют интервалам осаждения элемента с крупно- и тонкодисперсной пылью.

В настоящее время максимальные нагрузки меди и марганца на территории ООПТ в 3–5 раз выше имеющихся оценок для лесопарковых зон Московского региона, свинца — ниже средних значений этого показателя.

По данным РФА-ЭД Ni, Cr и V характеризуются незначительными пространственно-временными вариациями содержания в атмосферной пыли (табл. 3), при этом оценки средних значений концентрации элементов хорошо согласуются с результатами анализа пылевых выпадений, опробованных в 2001 г. (рис. 5). Полученные данные позволяют говорить об отсутствии заметного изменения состава пыли вблизи МКАД по указанным элементам и устойчивости оценок на долгосрочный период. Этот факт в свою очередь свидетельствует о под-

чиненной роли автотранспорта в поступлении элементов с выпадениями, обогащение которых по сравнению с почвами (Ni, Cr в 4–6 раз, V в 2 раза, табл. 3) может быть обусловлено повышенной сорбционной способностью пыли и влиянием региональных техногенных источников. Максимальные нагрузки этих элементов на территории ООПТ, наблюдаемые в ее приграничной части, в 3–4 раза выше, чем в среднем для лесопарковых зон; поступление металлов в удаленных частях парка (в 425 м от дорожного полотна по профилю опробования) соответствуют имеющимся региональным оценкам.

**Заключение.** Исследования показали, что РФА-ЭД с применением портативного спектрометра «Thermo Niton XL3t», с учетом простоты его использования и экспрессности, можно успешно применять для оценки и контроля за составом пылевых выпадений, аккумуляция которых может приводить к загрязнению почвенного покрова. Чувствительности анализа достаточно для определения в атмосферной пыли содержания элементов 1–3-го классов опасности для почв (Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, V и Mn). Случайная ошибка измерений, выполненных в режиме пользовательских настроек с контролем правильности РФА-ЭД, варьирует в диапазоне 3–16%, что удовлетворяет требованиям нормативных документов.

Анализ атмосферных выпадений, проведенный в рамках мониторинга транспортного загрязнения от МКАД в НП Лосиный остров, позволил оценить пространственно-временную динамику состава атмосферной пыли и поступления с ней токсичных металлов на почвенный покров на долгосрочный период (с 2001 по 2015 г.). Полученные результаты свидетельствуют об увеличении в пылевых выпадениях содержания цинка, меди и марганца (в 1,3–1,6 раза за последние 10–15 лет) при снижении концентрации свинца в связи с запретом на использование этилированного бензина (в среднем в

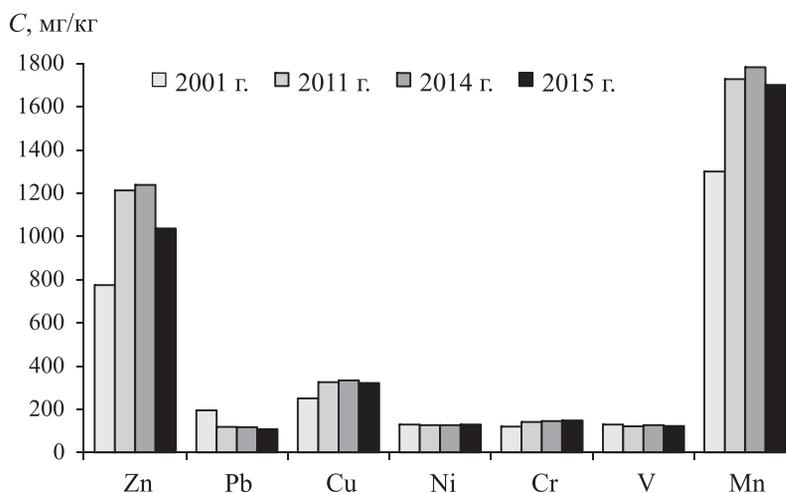


Рис. 5. Динамика величин среднего содержания элементов в пылевых выпадениях около МКАД (после озеленения): 2001 г. — полуколичественный АЭС метод анализа [Лубкова, 2007], 2011–2015 гг. — метод РФА-ЭД с использованием «Thermo Niton XL3t900 GOLDD»

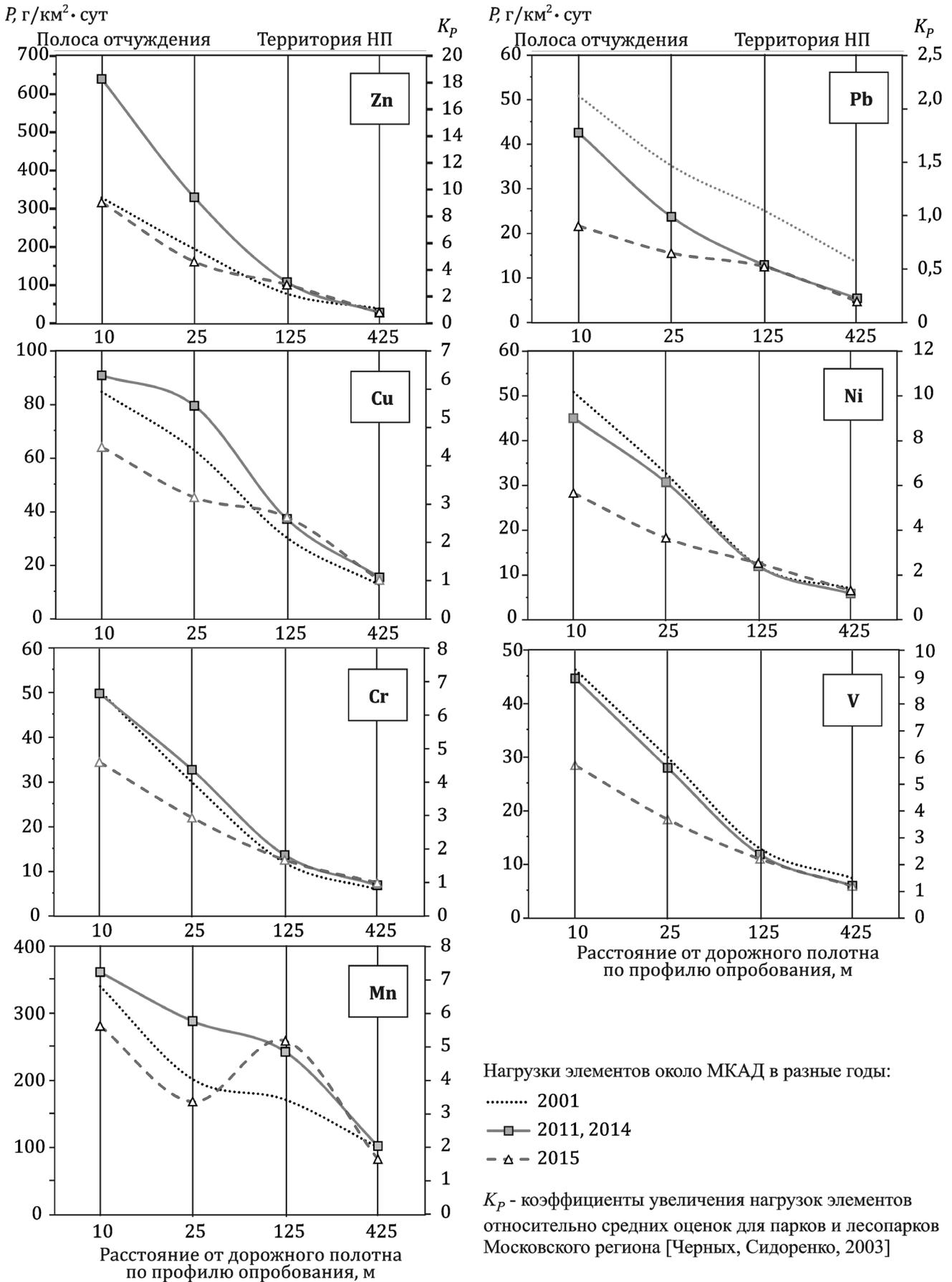


Рис. 6. Графики нагрузки элементов-загрязнителей в районе МКАД

1,7 раза). Отсутствие пространственно-временных вариаций для содержания никеля, хрома и ванадия позволяет говорить о подчиненной роли автотранспорта в поступлении этих элементов.

Распределение нагрузок металлов в целом определяется интенсивностью пылевых выпадений, снижение которой при обеспыливании дорожного полотна обуславливает пропорцио-

нальное сокращение поступления элементов-загрязнителей непосредственно вблизи автомагистрали. Наиболее эффективны эти мероприятия для уменьшения нагрузок цинка, значительное обогащение которым пылевых выпадений (в 10–30 раз по сравнению с почвами) с учетом высокой токсичности элемента определяет его потенциальную опасность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М.: Стандартинформ, 2008. 4 с.

*Коржова Е.Н., Кузнецова О.В., Смагунова А.Н., Ставицкая М.В.* Определение неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха // Журн. аналитической химии. 2011. Т. 66, № 3. С. 228–246.

*Лубкова Т.Н.* Оценка и прогноз техногенного загрязнения локальных экосистем химическими элементами на основе балансовых расчетов: Автореф. канд. дисс. М., 2007. 28 с.

Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 1990. 6 с.

Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 181 с.

*Немчинов М.В., Систер В.Г., Силкин В.В.* Охрана окружающей природной среды при проектировании и строительстве автомобильных дорог: Учеб. пособие. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. 240 с.

Оценка геохимического загрязнения Национального парка «Лосиный остров». М.: Прима-Пресс-М, 2000. 111 с.

РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Госкомгидромет СССР, 1991. 693 с.

Спектрометры рентгенофлуоресцентные моделей NITON XL2, XL3t. Приложение к свидетельству об утверждении типа средств измерений (Регистрационный № 43722-10). ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева», 2009. URL: <http://dp.vniims.ru/TSI/829D-047F162010FD.pdf> (дата обращения: 19.01.2012).

*Ставицкая М.В., Коржова Е.Н., Смагунова А.Н.* Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения металлов в аэрозолях // Журн. аналитической химии. 2010. Т. 65, № 12. С. 1274–1282.

Транспорт и окружающая среда: Учебник. Минск: Технопринт, 2003. 262 с.

*Фритц Дж., Шенк Г.* Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 558 с.

*Черных Н.А., Сидоренко С.Н.* Экологический мониторинг токсикантов в биосфере. М.: Изд-во РУДН, 2003. 430 с.

*Clark S., Menrath W., Chen M. et al.* Use of a field portable X-Ray Fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples // Ann Agric Environ Med. 1999. Vol. 6. P. 27–32.

CRM BAM-U110. Contaminated soil. Certificate of Analysis. BAM. Berlin, 2006. URL: [http://www.bam.de/de/rm-certificates\\_media/rm\\_cert\\_environment/bam\\_u110de.pdf](http://www.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_environment/bam_u110de.pdf) (дата обращения: 16.10.2013).

*Dost A.A.* Monitoring surface and airborne inorganic contamination in the workplace by a field portable X-ray fluorescence spectrometer // Ann. Occup. Hyg. 1996. Vol. 40, N 5. P. 589–610.

*Melquiades F.L., Appoloni C.R.* Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 262, N 2. P. 533–541.

NITON XL3t 900 Analyzer with GOLDD Technology. User's Guide, vers. 6.5. Thermo Fisher Scientific Inc., Billerica, MA. 2010. P. 289.

*Wilson W.E., Chow J.C., Claiborn C. et al.* Monitoring of particulate matter outdoors // Chemosphere. 2002. Vol. 49. P. 1009–1043.

Поступила в редакцию  
16.11.2016