

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.
В.И. ВЕРНАДСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Иванеев Александр Игоревич

**РАЗВИТИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К ВЫДЕЛЕНИЮ И
ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ
ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА И ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ**

02.00.02 — Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Федотов П. С.

Москва — 2020 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1. Наночастицы в окружающей среде.....	8
1.1.1. Антропогенные наночастицы	10
1.1.2. Природные наночастицы	12
1.1.2.1. Пыль	12
1.1.2.2. Вулканический пепел	14
1.1.2.3. Морские аэрозоли	15
1.1.3. Влияние наночастиц на состояние экосистем и здоровье человека.....	16
1.2. Выделение, характеристика и анализ наночастиц окружающей среды	17
1.2.1. Методы выделения и разделения частиц	23
1.2.1.1. Седиментация	24
1.2.1.2. Мембранная фильтрация	26
1.2.1.3. Проточное фракционирование в поперечном силовом поле	26
1.2.1.3.1. Седиментационное проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП)	27
1.2.1.3.2. ПФП с поперечным потоком	28
1.2.1.3.3. ПФП во вращающейся спиральной колонке.....	30
1.2.1.4. Другие методы разделения.....	34
1.2.2. Методы характеристики частиц	34
1.2.2.1. Проточное фракционирование в поперечном силовом поле	35
1.2.2.2. Электронная микроскопия	35
1.2.2.3. Методы светорассеяния.....	36
1.2.2.4. Капиллярный электрофорез	37
1.2.3. Методы анализа частиц	38
1.2.3.1. Рентгеновская спектроскопия.....	38
1.2.3.2. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	39
1.2.3.3. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	40
1.2.3.4. Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	40
1.2.4. Гибридные методы разделения, характеристики и анализа частиц.....	41
1.3. Особенности характеристики и анализа наночастиц окружающей среды	42
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	43
ГЛАВА 2: АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	45

2.1. Исследуемые образцы	45
2.1.1. Вулканический пепел.....	45
2.1.2. Городская пыль.....	46
2.2. Используемые реагенты	49
2.3. Используемые лабораторные принадлежности и посуда	50
2.4. Аппаратура и техника эксперимента	51
2.4.1. Выделение фракций частиц и водорастворимых форм элементов	51
2.4.2. Характеризация исходных образцов и выделенных фракций	55
2.4.3. Элементный анализ исходных образцов и выделенных фракций.....	57
2.5. Расчёт индекса геоаккумуляции, коэффициентов обогащения и концентрирования.....	65
2.6. Метод сравнения результатов элементного анализа	66
ГЛАВА 3: ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА	67
3.1. Сравнительное изучение методов выделения наночастиц: фильтрации, седиментации и проточного фракционирования в ВСК.....	67
3.1.1. Изучение гранулометрического состава и морфологии выделенных фракций наночастиц	67
3.1.2. Массы выделенных фракций наночастиц.....	72
3.1.3. Изучение элементного состава выделенных фракций	73
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	78
ГЛАВА 4: ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ.....	79
4.1. Оценка вклада наночастиц дорожной пыли в загрязнение городских сточных вод тяжёлыми металлами.....	79
4.1.1. Концентрации тяжёлых металлов в исходных образцах дорожной пыли...79	
4.1.2. Гранулометрический и элементный составы фракций наночастиц дорожной пыли.....	82
4.1.3. Оценка правильности расчёта коэффициентов обогащения.....	87
4.1.4. Вклад наночастиц дорожной пыли в загрязнение сточных вод тяжёлыми металлами	88
4.2. Исследование городской пыли, отобранной в зоне воздействия металлургического предприятия.....	90
4.2.1. Оценка элементного состава и морфологии исходных образцов городской пыли	91

4.2.2.	Изучение растворимых форм элементов.....	93
4.2.2.1.	Водорастворимые формы элементов.....	95
4.2.2.2.	Формы элементов, извлечённые модельным раствором кислотного дождя.....	99
4.2.3.	Изучение распределения токсичных элементов между фракциями нано-, субмикро- и микрочастиц.....	102
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....		108
ГЛАВА 5: ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРЯМОГО АНАЛИЗА НАНОЧАСТИЦ ОБРАЗЦОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ МС-ИСП.....		110
5.1.	Элементный состав наночастиц, определённый методом МС-ИСП при прямом вводе суспензии и после её кислотного разложения.....	111
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....		116
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....		117
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....		119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		120
ПРИЛОЖЕНИЕ		146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Наночастицы, размер которых хотя бы в одном из измерений составляет от 1 до 100 нм, являются неотъемлемой частью окружающей среды. Следует подчеркнуть, что удельная площадь поверхности наночастиц значительно превышает аналогичный показатель для микрочастиц, вследствие чего наночастицы обладают чрезвычайно высокой способностью сорбировать различные вещества и элементы, в том числе токсичные. Кроме этого, наночастицы могут легко переходить во взвешенное состояние под действием ветра, имеют высокую подвижность в воздушной и водной средах, переносятся на значительные расстояния и легко проникают в живые организмы и экосистемы.

Наночастицы образуются в результате вулканической деятельности, эрозии почв, пожаров и других естественных процессов. Антропогенная деятельность, например, промышленное производство, сжигание мусора, строительство, также является источником образования наночастиц наряду с естественными источниками происхождения. Как природные, так и антропогенные наночастицы, попадая в окружающую среду, становятся частью сложных полидисперсных образцов, например, почв, пыли и пепла.

Наночастицы, которые аккумулируют загрязняющие вещества, можно использовать в качестве индикатора загрязнения окружающей среды. Наночастицы несут в себе потенциальную угрозу для здоровья людей и могут являться причиной различных заболеваний дыхательной, нервной, эндокринной и пищеварительной систем. Таким образом, наночастицы окружающей среды требуют особого внимания и тщательного изучения.

Исследование наночастиц осложнено их незначительным количеством в исходных полидисперсных образцах окружающей среды, которое обычно составляет сотые и в редких случаях десятые доли процентов. Кроме того, наночастицы должны быть выделены из исходных образцов в необходимом для их последующего изучения и анализа количестве. Для разделения полидисперсных образцов окружающей среды используют различные методы, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. Методы мембранной фильтрации и седиментации традиционно применяют для выделения различных размерных фракций частиц из полидисперсных образцов. В дополнение к мембранной фильтрации и седиментации сравнительно недавно для разделения частиц образцов окружающей среды предложено использовать метод проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной

колонке (ВСК). Развитие и применение метода фракционирования частиц в ВСК является актуальным и перспективным для решения задач аналитической химии, связанных с изучением наночастиц окружающей среды.

Цель работы. Основной целью настоящей работы является развитие комплексного подхода к выделению, оценке размерного распределения и определению элементного состава минеральных наночастиц окружающей среды.

Задачи исследования:

- провести сравнительное изучение традиционных методов разделения частиц – фильтрации и седиментации – и метода фракционирования частиц в ВСК при выделении наночастиц из образцов вулканического пепла;
- расширить возможности использования метода фракционирования в ВСК для решения задач экологического мониторинга на примере образцов пыли крупного мегаполиса (Москвы) и города, находящегося в зоне воздействия медеплавильного завода (г. Карабаш);
- оценить возможность прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- оценить возможности и преимущества сочетания различных методов выделения, характеристики и элементного анализа наночастиц при изучении полидисперсных образцов окружающей среды.

Научная новизна. Выявлены преимущества метода фракционирования в ВСК перед традиционными методами разделения, которые также можно использовать для выделения наночастиц из образцов вулканического пепла.

Получил развитие комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, основанный на методе фракционирования в ВСК; значительно расширены его возможности применительно к решению ряда задач экологического мониторинга городской пыли. Выявлены закономерности аккумуляции микроэлементов, в том числе токсичных, различными по размеру частицами ряда образцов городской пыли.

Практическая ценность работы.

Комплексный подход, получивший развитие в данной работе, можно использовать для оценки потенциальной опасности наночастиц и водорастворимых форм элементов объектов окружающей среды для здоровья человека и экосистем. Следует отметить, что ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимых форм элементов в ходе одного эксперимента.

Изучение возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) показало, что прямой анализ позволяет достичь в среднем в 2-3 раза более низких пределов обнаружения элементов по сравнению с анализом наночастиц после их кислотного разложения; некоторые микроэлементы (в том числе Bi, Te, Sn, Se) в наночастицах могут быть определены только при прямом анализе.

Вклад автора. Автор диссертации принимал непосредственное участие в планировании исследований, проведение экспериментальных работ, обработке и обсуждение полученных результатов и подготовке публикаций. Результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его участии. Вклад соавторов печатных работ представлен в приложение 1.

Автор выносит на защиту:

- результаты сравнительного изучения метода фракционирования частиц в ВСК и традиционных методов разделения – фильтрации и седиментации – применяемых для выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды;
- комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, включающий выделение фракций частиц различного размера и подвижных форм элементов в ВСК, их изучение и количественный анализ;
- результаты исследования и анализа выделенных в ВСК фракций частиц и растворимых форм элементов образцов городской пыли;
- результаты прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждались на 15-ой Международной конференции по химии и окружающей среде (Лейпциг, Германия, 2015); 23-ей Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016); 4-ой Международной научной и практической конференции «Наноматериалы и живые системы» (Москва, Россия, 2016); 3-ей Международной конференции по пробоподготовке (Кошта-да-Капарика, Португалия, 2018); Европейской конференции по плазменной спектроскопии (По, Франция, 2019).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях и 8 тезисах докладов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и восьми приложений. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 33 рисунка, 9 формул и 284 литературные ссылки.

ГЛАВА 1: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Наночастицы образуются в результате естественных (извержение вулканов, эрозия почв и горных пород, пожары и др.) и антропогенных (промышленные выбросы, утилизация отходов и др.) процессов и представляют собой неотъемлемую часть окружающей среды. Они обладают способностью концентрировать различные элементы, включая токсичные, и могут переноситься на значительные расстояния в окружающей среде. Изучение наночастиц окружающей среды необходимо при оценке их потенциальной опасности для экосистем и здоровья человека, а также при исследовании естественных и антропогенных процессов. Исследование наночастиц является сложной задачей и состоит из нескольких этапов: разделение, характеристика и анализ. В настоящей главе рассмотрены свойства, поведение и токсичность наночастиц окружающей среды, а также методы, применяемые для их разделения, характеристики и анализа.

1.1. Наночастицы в окружающей среде

Полидисперсные объекты окружающей среды, например почва, пепел, и пыль, состоят из твёрдых частиц различного размера, которые образуются в результате естественных и антропогенных процессов и постоянно перемещаются между атмосферой, гидросферой и педосферой. Твёрдые частицы могут переносить различные токсичные элементы и вещества [1] и являться причиной негативных изменений в экосистемах, климате и здоровье людей [2–7]. Химические и физические свойства частиц окружающей среды могут быть значительно изменены в результате процесса «старения» под воздействием природных и антропогенных условий [8–10]. Степень потенциальной опасности твёрдых частиц для окружающей среды и живых организмов напрямую связана с их структурой, составом и размером, вследствие чего при исследовании полидисперсных объектов окружающей среды особое внимание следует уделять наночастицам.

Согласно общепринятому определению, наночастица – это объект, размер которого хотя бы в одном из измерений составляет от 1 до 100 нм [11]. Следует отметить, что частицы окружающей среды в нанометровом диапазоне обладают различной морфологией (наностержни, наносферы, нанопластины, нановолкна и др.) и могут образовывать скопления (агломераты), свойства и характеристики которых отличны от свойств и характеристик образующих их частиц [12]. В связи с вышеизложенным частицы и их

скопления в субмикронном диапазоне размеров (≤ 1000 нм) тоже следует рассматривать с точки зрения изучения окружающей среды, чтобы при исследовании сложных полидисперсных образцов (например, пыль и пепел) были учтены их разнообразные составляющие и свойства, в том числе наночастицы и их скопления, параметры и свойства данных наночастиц и скоплений [13].

Необходимо подчеркнуть, что удельная площадь поверхности наночастиц значительно превышает аналогичный показатель для микрочастиц. В большинстве случаев реакционная способность увеличивается с уменьшением размеров частиц [14]. Таким образом, большая площадь поверхности наночастиц доступна для химических реакций. Наночастицы обладают чрезвычайно высокой способностью сорбировать потенциально токсичные вещества и элементы, а также высокой биодоступностью в окружающей среде [15,16].

Кроме этого, свойства частиц (химические, электрические, магнитные, оптические, механические) в нанометровом диапазоне размеров, отличные от свойств микро- и макрочастиц того же вещества, определяют высокую подвижность наночастиц в окружающей среде и их большую проникающую способность [12,14]. Наночастицы могут переноситься на значительные расстояния с воздушными и водными потоками (рисунок 1) и проникать в живые организмы и экосистемы [14,17,18].

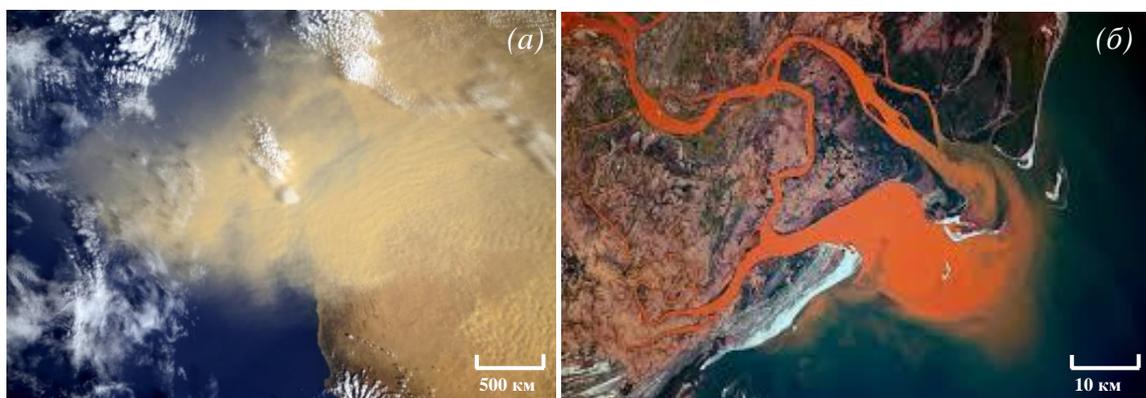


Рисунок 1. Песчаная буря над пустыней Сахара, простирающаяся на тысячи километров над океаном (а). Водные потоки реки Цирибихана, Мадагаскар, переносят почвенные частицы на несколько десятков километров (б). Источник: Роскосмос

Таким образом, наночастицы окружающей среды и их скопления несут в себе потенциальный риск для здоровья человека и состояния экосистем. Следует отметить, что наночастицы окружающей среды обладают рядом параметров, такими как структура, форма, гранулометрический и химический состав, которые определяют их свойства [19–

21], и, следовательно, перечисленные параметры необходимо учитывать при разработке подхода к исследованию данных наночастиц и их агломератов [13].

Наночастицы, являясь частью полидисперсных образцов окружающей среды, имеют различные источники происхождения (извержения вулканов, пожары, промышленные выбросы, добыча полезных ископаемых и т.д.) [13,22,23]. По этой причине наночастицы окружающей среды принято классифицировать в зависимости от источников их происхождения [1,14]. Можно выделить два основных типа наночастиц: антропогенные и природные.

1.1.1. Антропогенные наночастицы

Антропогенные наночастицы, в свою очередь, делятся на два основных класса: синтетические и «случайные» [24]. Синтетические наночастицы имеют широкое применение в различных областях науки, таких как биология, химия, физика и медицина [25–28]. Они стали частью повседневной жизни людей в качестве компонентов электроники (элементы и покрытия электронных схем и процессоров), косметических продуктов, пищевых добавок, систем для доставки лекарств, сенсоров для распознавания бактерий и других биологических компонентов и т.д. [29–33]. В настоящее время количество синтетических наночастиц постоянно растёт, а область их применения непрерывно расширяется. Несмотря на очевидные преимущества их использования, данные наночастицы могут быть чрезвычайно опасны для здоровья человека и состояния экосистем [14,17]. Основными источниками синтетических наночастиц в окружающей среде являются процессы обращения с наночастицами и наноматериалами (производство, транспортировка, применение и утилизация), а также использование косметических средств и предметов личной гигиены, например, солнцезащитного крема и зубной пасты [34,35].

Промышленные выбросы, добыча полезных ископаемых, износ деталей автомашин и авиационных двигателей, использование ископаемого топлива в тепловых электростанциях и многие другие антропогенные процессы, являются источниками образования «случайных» наночастиц, которые могут нести в себе потенциальную угрозу для здоровья человека и состояния экосистем [12,13,36]. Следует отметить, что в городской среде «случайные» наночастицы в основном образуются в результате промышленной и строительной деятельности, износа и коррозии деталей автотранспорта и различных строительных сооружений, а также в результате утилизации и переработки отходов [12,14,17,37].

Антропогенные наночастицы попадают в окружающую среду различными способами, например, они могут проникать в атмосферу из прямых промышленных пылегазовых выбросов, а также посредством обращения с отходами, образованными в результате производственной и коммунально-бытовой деятельности [12,17]. Рисунок 2 иллюстрирует один из самых печально известных эпизодов загрязнения атмосферы в истории. В середине XX века атмосфера крупных городов Англии была наполнена выбросами, образовавшимися в результате увеличения объёмов промышленного производства в Лондоне [38].



Рисунок 2. Рыночная улица, Манчестер, Ноябрь 1962 г. Смог, образовавшийся в Лондоне в середине XX века, стал распространяться над всей территорией Англии. Источник: The Guardian

Наночастицы из промышленных выбросов в конечном итоге оседают на поверхностях земли и воды и, следовательно, загрязняют почву, поверхностные и подземные воды [39–41]. В свою очередь, наночастицы из косметических средств и предметов личной гигиены попадают в окружающую среду в количестве, пропорциональном их использованию [34,35]. Антропогенные наночастицы могут легко перемещаться в окружающей среде с помощью воздушных и водных потоков и, попадая в окружающую среду, становятся частью природных полидисперсных образцов [14,42].

Несмотря на широкое применение наночастиц в различных областях науки и техники, их взаимодействие с окружающей средой изучено недостаточно [12,14,17]. Содержание антропогенных наночастиц, находящихся во взвешенном состоянии в атмосфере, достигает 10 % от общего объёма наночастиц [14,43], в то время как 90 % наночастиц в атмосфере имеют природные источники происхождения [14,43].

1.1.2. Природные наночастицы

Различные естественные процессы, происходящие на Земле, являются источниками образования природных наночастиц, которые постоянно перемещаются в окружающей среде с водными и воздушными потоками. Природные наночастицы отличаются разнообразным элементным составом и широкой вариацией структуры [44–46].

Могут быть выделены различные типы природных наночастиц в окружающей среде в зависимости от их источников происхождения: наночастицы, образующиеся в результате вулканических извержений, песчаных бурь, лесных и торфяных пожаров, фрагментации метеоритов, входящих в атмосферу Земли, а также наночастицы морских аэрозолей, образовавшихся над поверхностью морей и океана. Биогенные объекты, такие как частицы растений, фрагменты животных, вирусы и др., также могут являться природными наночастицами [47–51].

1.1.2.1. Пыль

Пыль представляет собой сложный полидисперсный объект окружающей среды, который состоит из твёрдых частиц, имеющих разнообразные химический состав, размер и форму [46]. В состав пыли входят частицы, образовавшиеся в результате широкого спектра процессов: природных и антропогенных. Следует отметить, что большую часть пыли, как и других природных образцов, составляют твёрдые частицы естественного происхождения [14,43]. В зависимости от региона Земли вклад источников образования частиц в образцы пыли широко варьируется. Например, в прибрежных районах основными источниками происхождения частиц пыли являются морские аэрозоли и процесс эрозии почв [52,53], в пустынях – песчаные бури [49], в районе вулканической деятельности – извержения вулканов, эрозия почв и горных пород [54,55], в районах, удалённых от океана и морей, – процесс эрозии почв и горных пород [56,57] и т.д. Кроме этого, следует отметить, что некоторые природные и антропогенные явления, например, лесные пожары и неконтролируемые промышленные выбросы, могут существенно повлиять на состав образцов пыли [50,58–60]. Следует подчеркнуть, что антропогенные и природные наночастицы являются неотъемлемой частью пыли.

Городская пыль (образовавшаяся на территории города) является одним из самых важных объектов исследования среди полидисперсных образцов окружающей среды. Рисунок 3 иллюстрирует распространённость исследований, объектами которых являются различные образцы городской пыли [61–89]. Городская пыль и, в частности, её

наночастицы могут служить индикатором загрязнения городской среды токсичными веществами, включая тяжёлые металлы [16,85–88], а по результатам исследования наночастиц городской пыли могут быть идентифицированы источники данного загрязнения [74–82]. Частицы городской пыли почти не подвергаются биологическому разложению и остаются стабильными в окружающей среде в течение долгого периода времени [61,62,73,83,84]. Основным источником происхождения частиц городской пыли являются естественные процессы, например, эрозии почв и горных пород, также частицы пыли образуются за счёт антропогенной деятельности: утилизации и переработки мусора, движения автотранспорта, строительства и др. [61–66]. Наночастицы городской пыли могут быть чрезвычайно опасны для местных экосистем и здоровья населения, поскольку они могут концентрировать токсичные вещества, легко переходить во взвешенное состояние под действием ветра, оседать на поверхностях дорог, зданий и других городских сооружений, попадать в городскую систему водоснабжения, легко проникать в растения и организм человека [65–70,89].



Рисунок 3. Карта распространности проведённых в периоде с 2008 по 2018 гг. исследований, объектами которых являются образцы пыли; точками на карте обозначены места отбора проб пыли [61–89]. Составлена с помощью «Google карты».

1.1.2.2. Вулканический пепел

Извержения вулканов являются одним из основных источников образования природных наночастиц. Во время одного извержения более 30 миллионов тонн пепла могут выбрасываться на высоту десятков километров и достигать стратосферы. Частицы вулканического пепла в нанометровом диапазоне размеров могут распространяться по всему миру и являться причиной негативного воздействия на многие регионы Земли в течение многих лет [90]. Наночастицы вулканического пепла могут концентрировать на своей поверхности токсичные элементы и вещества [14,15,91]. Следует отметить, что содержание токсичных элементов в данных наночастицах может быть на порядок и более выше, чем в микрочастицах пепла [14,15]. Таким образом, наночастицы вулканического пепла могут быть потенциально опасны для экосистем и здоровья людей в локальном и мировом масштабах.

Необходимо подчеркнуть, что частицы вулканического пепла также могут служить маркером для изучения естественных геохимических процессов, происходящих внутри вулкана, поскольку они образуются во время извержения и обладают способностью аккумулировать микроэлементы из вулканических газов [15]. Химический состав вулканических газов, который включает в себя большинство существующих элементов, иллюстрирует естественные процессы, которые происходят внутри вулкана [92–94]. Тем не менее следует отметить, что прямой отбор проб вулканического газа является достаточно сложной задачей и возможен только в редких случаях, в то время как отбор проб вулканического пепла представляет собой относительно «простой» процесс [92–94].

Ранее при участии сотрудников ГЕОХИ РАН были проведены исследования, посвящённые изучению элементного состава частиц вулканического пепла [91]. В упомянутой работе сравнительно изучали элементный состав вулканических газов и частиц пепла. Отбор образцов вулканических газов и пеплов проводили во время извержения вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) в августе-сентябре 1976 г. Образцы газов отбирали из гарнитосов, действующих на кровле тоннелей, по которым магматический расплав двигался из центрального жерла, с помощью кварцевой трубки, соединённой с барботёрами. Частицы вулканического пепла, в свою очередь, отбирали из атмосферы на небольшой высоте вблизи текущей лавы на разном расстоянии (до 8 км) от эруптивного центра под газопепловым облаком. Взвешенные в атмосфере частицы пепла пропускали через трёхслойный фильтр с размером пор 1 и 0.5 мкм для внешнего и внутреннего слоя соответственно. Кроме того, образцы частиц отбирали с поверхности земли из свежесыпавшего пепла, после чего просеивали через набор сит (400 и 50 мкм).

Отобранные образцы анализировали методом нейтронно-активационного анализа в радиохимическом варианте. Полученные в данном исследовании результаты показали, что вулканические газы обогащены Rb, Cs, Pb, Hg, Cu, Zn, Cd, As и Sb по сравнению со средним составом излившихся лав. Было также продемонстрировано, что такие элементы, как As, Sb, Cu, Zn и Hg, аккумулируются на поверхности субмикронных частиц вулканического пепла из газовой фазы. Вследствие этого установлено, что вулканические газы и субмикронные частицы пепла оказывают влияние на поступление данных элементов (As, Sb, Cu, Zn и Hg) в гидросферу и педосферу Земли [91]. Тенденция частиц вулканического пепла к аккумуляции Hg, Cu, Zn, Cd, As и других микроэлементов также подтверждена рядом других исследований [15,54,92,93].

В довершение к вышеизложенному следует отметить, что вулканический пепел может быть «удобным» образцом для разработки методологии исследования наночастиц окружающей среды из-за его относительно однородной минеральной структуры. По сравнению с частицами городской пыли, которые имеют как естественные, так и антропогенные источники происхождения, частицы пепла образуются только в результате вулканической активности. Образцы вулканического пепла содержат частицы с широким диапазоном размеров от нанометра до миллиметра и характеризуются низким содержанием органического вещества [15].

Таким образом, полидисперсные образцы вулканического пепла дают возможность решать не только задачи аналитической химии, связанные с изучением наночастиц окружающей среды, но также представляют интерес с точки зрения изучения естественных геохимических процессов и оценки потенциальной опасности наночастиц пепла для здоровья людей и состояния экосистем.

1.1.2.3. Морские аэрозоли

Хотя морские аэрозоли не являются предметом исследования в настоящей работе, кратко упомянуть о них необходимо. Образование частиц морских аэрозолей и их поведение в окружающей среде описано в обзорах [46,95,96].

Морские аэрозоли, как и вулканический пепел, являются одним из основных источников образования природных наночастиц в окружающей среде. Морские аэрозоли в основном состоят из частиц морской соли, которые образуются в результате взаимодействия ветра и волн [46]. В большинстве случаев такие частицы состоят из ионов Cl^- , Na^+ и SO_4^{2-} , с небольшим количеством Mg^{2+} [46]. Наночастицы морских аэрозолей могут быть одной из причин изменения климата на Земле, а также обладают способностью переноситься на значительные расстояния [46]. Они могут приводить к

образованию активных форм галогенов и изменению реакционных способностей соединений азота, что, в свою очередь, приводит к истощению озонового слоя, особенно в стратосфере и пограничном морском слое [95]. Частицы морских аэрозолей могут оказывать негативное воздействие на экосистемы и здоровье человека только в прибрежных районах [96].

1.1.3. Влияние наночастиц на состояние экосистем и здоровье человека

Наночастицы имеют значительное влияние на локальные и глобальную экосистемы. Наночастицы, находящиеся в атмосфере, изменяют температурный режим планеты, рассеивая и поглощая длинные и короткие волны солнечной радиации. Наночастицы также могут изменять свойства облаков, а именно температурную структуру, микрофизические и абсорбционные эффекты, что также служит причиной изменения климата [14,46,97].

Все части окружающей среды находятся под постоянным воздействием наночастиц. Например, питательные элементы (железо и фосфор), содержащиеся в наночастицах, увеличивают биопродуктивность фитопланктона, что приводит к изменениям в биогеохимических процессах в мировом океане [46,97]. Биогеохимические процессы в почвах находятся под аналогичным воздействием наночастиц. Содержащиеся в наночастицах питательные элементы вносят значительный вклад в рост растений [14,97]. Вместе с питательными веществами, наночастицы также могут содержать токсичные элементы и при попадании в окружающую среду они загрязняют почву и природные водоёмы [16]. Кроме этого, наночастицы могут оказывать негативное воздействие на животных и растения, проникая в них при прямом контакте [2,98–100].

Помимо влияния на экосистемы, наночастицы также могут оказывать негативное воздействие на организм человека. Человек находится в постоянном контакте с окружающей средой посредством дыхательной системы, желудочно-кишечного тракта, кожи и слизистых оболочек, которые служат основными путями проникновения наночастиц в организм человека. Наночастицы также могут попадать в организм при инъекциях и имплантациях [14]. Наночастицы, благодаря своим свойствам, от мест проникновения в организм человека перемещаются в кровеносную и лимфатическую системы и в конечном итоге в ткани и иные органы человеческого организма, взаимодействуя с клетками и их различными компонентами (ядром, митохондрией и др.) [101–103]. Некоторые наночастицы в зависимости от их размера и состава наносят необратимые повреждения клеткам в результате окислительного стресса и/или

физического воздействия [104,105]. Например, наночастицы TiO_2 , попадая в живую клетку, взаимодействуют с ядром и наносят существенные повреждения в структуре дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) [104]. Также было установлено, что наночастицы SiO_2 могут повреждать нервные клетки мозга, проникая в живой организм в процессе дыхания [105]. Разнообразные болезни (болезнь Паркинсона, аритмия, астма, рак лёгких, рак горла и др.) могут быть вызваны негативным воздействием наночастиц на организм человека [106–110].

Исходя из всего вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что наночастицы в окружающей среде могут являться загрязнителями окружающей среды. Они могут быть чрезвычайно опасны для экосистем и здоровья человека и, следовательно, требуют тщательного изучения.

1.2. Выделение, характеристика и анализ наночастиц окружающей среды

Изучение наночастиц окружающей среды является сложной задачей для аналитической химии [13,36,111]. Наночастицы, содержащиеся в полидисперсных образцах окружающей среды, могут составлять только сотую (или менее) часть исходного образца [36], при этом количество выделяемых наночастиц должно быть достаточным для их последующей характеристики и элементного анализа [15,36].

Основными этапами исследования наночастиц окружающей среды являются их выделение и последующие характеристика и анализ. Подходы, применяемые в различных работах к изучению частиц окружающей среды, систематизированы и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Подходы к изучению частиц окружающей среды

Исследуемые частицы окружающей среды	Методы разделения	Методы характеристики	Методы анализа	Диапазон размеров исследуемых фракций частиц*, мкм	Определяемые элементы**		
1	2	3	4	5	6	7	
Пыль	–	–	РФС, МС с источником для термической ионизации	–	Pb	[84]	
	–	СЭМ–ЭДС	АЭС–ИСП	–	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn	[79]	
	–	КЭ	МС–ИСП	–	Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V and Zn	[112]	
	Просеивание	–	–	ААС	< 38 и < 2000	Ag, As, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, Co, Hg, Mn, Sb, Ni	[61,63,66,68,74,86,88]
		–	–	ААС, АЭС–ИСП	< 120 и > 120	As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Hg, La, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sr, Ti, Tl, Y, Zn, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K	[70]
		–	–	ААС, МС–ИСП	< 63 и < 500	Pb	[73,113]
		–	–	АЭС–ИСП	< 150 и < 250	Al, Na, Mg, K, Ca, Ba, Co, Li, Cr, Cu, Fe, As, Mn, Mo, Ni, P, Cd, Pb, Mo, S, V, Zn	[80,81]
		–	–	АЭС–ИСП, МС–ИСП	< 63 и < 2000	Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, Hg, Mn, V, Fe	[69,71]
		–	–	МС–ИСП	< 45 и < 145	Cu, Zn, Cr, Co, Cd, Pb, Ni, V, Zr, Ce, Y, Hf, Sc, Pt, Pd, Rh, Au	[65,78,87]
		–	–	РФС	< 44 и < 1000	Al, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Fe, K, Ca, Na, Mn, Mg, Si	[64,67,76,89]
–	ПЭМ, СЭМ–ЭДС	РДС	< 20	Al, Cr, Fe, Cu	[114]		
–	СЭМ–ЭДС	АЭС–ИСП, РДС	< 37 и 75–100	Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Zn	[62]		
–	СЭМ–ЭДС	МС–ИСП	< 147	Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, V, W, Zn	[83]		
–	СЭМ–ЭДС	РДС, МС–ИСП	< 425	Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	[85]		
Просеивание, Седиментация	СЭМ–ЭДС	–	ААС	< 2 и 850–2000	Pb, Cu, Zn, Cd	[115]	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
	Седиментация	–	ААС	< 2	Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Pb, Ni	[77]
	Седиментация, Центрифугирование	–	ААС	< 2.5 и 200–2000	Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn	[116]
	МФ	СЭМ	–	0.2–3 и >10	–	[117]
	СедПФП	Оптическая микроскопия	–	< 50	–	[118]
		СЭМ–ЭДС	АЭС–ИСП	<10.3 и 10.3–44	Fe, Ca, Mg, Mn, Zn, Cr, Cu, Cd	[119]
	ВСК	СЭМ	АЭС–ИСП, МС–ИСП	<0.3 и 10–100	P, S, Sc, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Ba, Pb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm	[16]
	Разделение в импакторе	–	–	<0.07 и >25	–	[120–122]
		КЭ	–	0.43–0.65 и > 11	–	[123]
		СЭМ–ЭДС	–	< 10	–	[8]
	Разделение в импакторе (с предварительным ресуспендированием осевшей пыли)	ДС	АЭС–ИСП, МС–ИСП, РФС, ионная хроматография	< 10	Si, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, P, S, Li, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Hf, W, Pb, Bi, Th, U	[72]
		–	АЭС–ИСП, МС–ИСП	< 10	Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, S, Ti, V, Cu, Ni, Cr, Mn, Sb, Zn, Pb	[75]
		СЭМ–ЭДС	РДС	< 1 и 1–10	–	[124]
Вулканический пепел	Просеивание	–	МС–ИСП	< 36 и 150–300	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, U, V, Zn	[92]
		–	АЭС–ИСП, МС–ИСП, ААС	< 74	Mg, Al, Ca, Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Pb, Hg	[93]
		СЭМ, ПЭМ, ДС	РДС, РФС, АЭС–ИСП	< 90	Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, P, Mn, Sr, Ba, V, Zr, Cr, Ni, Zn, Ce, Cu, Rb, La, Co, Nb, Y, Pb	[125]
		СЭМ	РДС, РФС, ААС	< 63 и 90–125	Hg	[54]
		Просеивание, МФ	–	нейтронно– активационный анализ	< 0.5 и 50–400	Sc, Fe, Co, Na, K, Mn, Cr, Cs, Rb, Pb, Cd, As, Sb, Zn, Cu, Hg

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
	ВСК, МФ	ЛД, СЭМ	АЭС–ИСП, МС–ИСП	< 0.2	Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U	[15,126,127]
	ВСК	СЭМ, ЛД, КЭ	–	< 0.83	–	[128]
	Разделение в импакторе	–	Рамановская спектроскопия	< 50	–	[129]
Почва	Просеивание, Центрифугирование, МФ	–	МС–ИСП	<0.10 и 75–2000	As, Pb, Fe, Al	[130]
	Седиментация, центрифугирование	ЛД	РДС, АЭС–ИСП	< 0.2 и > 10	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	[131,132]
	Центрифугирование с непрерывным потоком	ПЭМ	РДС, АЭС–ИСП	< 0.2 и 3–50	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	[133]
	Центрифугирование, МФ	–	АЭС–ИСП	< 1	Fe, Al, Ca, Mg	[134]
		ЛД, СЭМ	ААС	< 1	Al, Si, Pb	[135]
	МФ	ПЭМ–ЭДС	МС–ИСП	< 0.002 и 0.2–5	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	[136]
		ПЭМ	РДС	(1–25)*10 ³ и 0.45–2	–	[137]
	СедПФП	СЭМ	МС–ИСП (он–лайн), РДС	< 1	Al:Si:Fe:Ba:Sr:Ti:Mg:Rb:Ce:Nd	[138]
		СЭМ–ЭДС	ААС	< 5	Hg	[139]
	ПФП–СП	ЛД	–	< 1	–	[140]
		–	АЭС–ИСП (он–лайн)	< 1	Cu:Mn:Pb:Zn:Mg	[141]
	ПФП–АП	ПЭМ–ЭДС	МС–ИСП (он–лайн), АЭС–ИСП	< 1	As:Fe; As, Fe, Ca, Al, Cu, Zn, Pb	[142]
		МУС (он–лайн с ПФП), КЭ	МС–ИСП (он–лайн с ПФП и с КЭ)	< 0.45	Fe:Al:Ca:Mg:Ti:U	[143,144]
ВСК	СЭМ	МС–ИСП	0.1–2 и 10–20	Cu, Zn, Cd, Pb	[145,146]	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	
Минеральные частицы	–	ПЭМ, СЭМ–ЭДС	РДС	–	Al, Cu, Si, Fe, Zn, Cd, Hg, V, Ni	[147]	
	СедПФП	СЭМ	АЭС–ИСП	Средний размер фракций: 0.06 и 0.25	Si, Al, Ca, Mg, Fe	[148]	
		СЭМ, ДС	–	–	< 1.2	–	[149]
		–	МС–ИСП (он–лайн)	–	< 1	Al:Mg:Fe:Sr:Rb	[150]
	ПФП–АП	СЭМ (ESEM)–ЭДС, ПЭМ	МС–ИСП (он–лайн и оф–лайн)	–	Al:Fe:As;	[151]	
ВСК	СЭМ, КЭ	–	–	< 1	Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb	[152]	
Природные частицы в естественных водах	СедПФП	СЭМ	МС–ИСП (он–лайн и оф–лайн), ААС (он–лайн и оф–лайн)	< 1	Al:Fe:Mg; Al, Fe, Mg, Cu, Pb, Cr, Cd	[153]	
				< 1		[154]	
	ПФП–АП	–	АЭС–ИСП, МС–ИСП (он–лайн и оф–лайн)	< 1	Al:Fe, Cu:Zn; Fe, Al, Cu, Mn, Ba, Zn, Pb, V, Ni, As, Cr, Y, Cd, Sc, Pd, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	[155]	
				< 0.45	As:Co:Fe:Ni:Mn:Pb:Th:U:Zn; Li, Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U	[156]	
	МУС (он–лайн), ДС	МС–ИСП (он–лайн)	< 0.45	Al:Mn:Fe:Cu:As:Zn:Pb	[157]		
Синтетические частицы в окружающей среде	–	–	МС–ИСП–ЕЧ, АЭС–ИСП	< 0.12	Au, Ag	[158]	
	–	СЭМ (ASEM), СЭМ, ПЭМ	–	< 0.1	–	[159]	
	–	СЭМ	МС–ИСП–ЕЧ	< 1	Au, Zr, U, Th	[160–163]	
	–	ПЭМ, ДС	МС–ИСП–ЕЧ	< 0.1	Ti, Ag	[164]	
	–	СЭМ–ЭДС	МС–ИСП–ЕЧ	< 0.2	Zn, Ce	[165]	
	Центрифугирование	ДС	МС–ИСП–ЕЧ, МС–ИСП	< 32	Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, Cu	[166]	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
	Зональное центрифугирование	ПЭМ	МС-ИСП, МС-ИСП-ЕЧ	Средний размер фракций: 0.02 и 0.150	Au	[167]
		СЭМ, ПЭМ	–	< 0.04 и > 0.75	–	[168–170]
	МФ	ПЭМ-ЭДС	МС-ИСП, МС-ИСП-ЕЧ	< 1	Ti	[171]
	СедПФП	ПЭМ, ДС	МС-ИСП-ЕЧ	< 0.5	Ag, Ti, Zn, Ce	[172]
		СЭМ (ESEM), ПЭМ, ДС	–	< 0.08	–	[173]Г
		СЭМ, ДС	МС-ИСП-ЕЧ	< 0.2	Ti	[174]
	ПФП-СП, СедПФП	СЭМ, ПЭМ	–	< 0.4	–	[175–177]
	ПФП-АП, СедПФП	ПЭМ, ДС	–	< 0.2	–	[178,179]
	ПФП-АП	ПЭМ	МС-ИСП (он-лайн), МС-ИСП-ЕЧ	< 0.2	Ag:Ce:La:Fe	[180]
		–	МС-ИСП (он-лайн)	< 0.1	Au	[181]
		–	МС-ИСП (он-лайн), МС-ИСП-ЕЧ	< 0.1	Ag	[182]
		МУС (он-лайн), ПЭМ-ЭДС	МС-ИСП (он-лайн)	< 0.06	Se:Cd:Zn:Al	[183]
		МУС (он-лайн), ДС (он-лайн), ПЭМ	МС-ИСП-ЕЧ	< 0.1	Ag	[184]
		ПЭМ	МС-ИСП-ЕЧ (он-лайн)	< 0.14	Ag, Si	[185]

Список сокращений, используемых в таблице:

КЭ – капиллярный электрофорез, МФ – мембранная фильтрация, ПФП – проточное фракционирование в поперечном силовом поле, СедПФП – седиментационное ПФП, ПФП-СП – симметричное ПФП с поперечным потоком, ПФП-АП – асимметричное ПФП с поперечным потоком, ВСК – фракционирование во вращающейся спиральной колонке, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, СЭМ – сканирующая электронная микроскопия, ЭДС – энергодисперсионная рентгеновской спектроскопии, ЛД – лазерная дифракция, МУС – многоугловое светорассеяние, ДС – динамическое светорассеяние, РДС – рентгеновская дифракционная спектроскопия, РФС – рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия, АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, МС-ИСП-ЕЧ – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой единичных частиц;

*В случае исследования нескольких фракций частиц различного размера в таблице приведены минимальное и максимальное значения размеров данных фракций. В случае исследования одной фракции частиц в таблице приведено соответствующее значение размера данной фракции.

**Элементы, разделённые в таблице двоеточием (например Se:Cd:Zn:Al), определяли гибридным методом анализа одновременно с разделением.

1.2.1. Методы выделения и разделения частиц

Для фракционирования полидисперсных образцов окружающей среды используют разнообразные методы разделения, отличающихся по положенному в их основу принципу фракционирования и диапазону размеров разделяемых частиц. Как отмечалось ранее, образцы окружающей среды состоят из частиц с широким размерным диапазоном: от нескольких нанометров до миллиметров. Для фракционирования частиц с размером более 100 мкм, как правило, используют методы мокрого и сухого просеивания. Частицы с размером менее 100 мкм могут быть разделены методами мембранной фильтрации, седиментации и проточного фракционирования в поперечном силовом поле (ПФП). Размеры частиц окружающей среды, а также возможности применения упомянутых методов разделения к их фракционированию условно продемонстрированы на рисунке 4. Перечисленные методы разделения и область их применения ранее были описаны в нескольких обзорах [36,186,187].

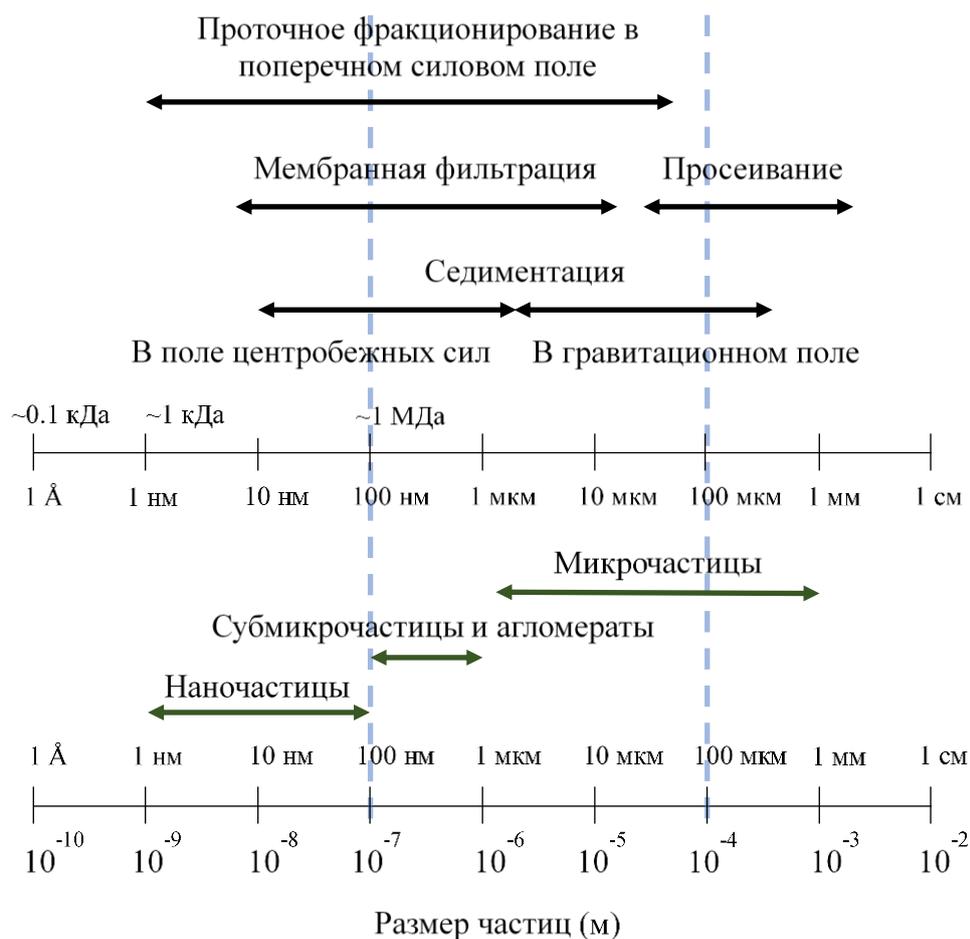


Рисунок 4. Рабочие диапазоны методов разделения, применяемых для фракционирования частиц окружающей среды, и диапазоны размеров нано- и микрочастиц

1.2.1.1. Седиментация

В процессе седиментации фракция наночастиц выделяется в поле гравитационных сил Земли. Метод седиментации подробно описан и прост в применении [36]. Время, необходимое для выделения фракции частиц определенного размера, может быть рассчитано по закону Стокса. Однако процесс седиментации может занимать значительное количество времени (до нескольких дней). Седиментация в поле центробежных сил (центрифугирование) позволяет сократить время разделения, размер фракции выделяемых частиц также меняется (рисунок 5а). Седиментацию и центрифугирование обычно используют для разделения образцов почвы и городской пыли [116,131,132]. В частности, методы седиментации и центрифугирования применяли для изучения транспорта металлов коллоидными частицами почв; из образцов почвы были выделены фракции частиц размером >10 , $10-1$, $1-0.45$, $0.45-0.2$ и <0.2 мкм для оценки распределения различных элементов между частицами почв различного размера [131,132].

Центрифугирование с градиентом плотности – вариация метода центрифугирования, которую также можно применять для разделения частиц. В рамках данного метода можно выделить два вида центрифугирования: зональное и изопикническое (рисунок 5) [36,186].

Зональное центрифугирование позволяет разделить частицы в соответствии с их размером, формой и плотностью. Центрифужную пробирку предварительно заполняют несмешивающимися жидкостями с различной плотностью, начиная с жидкости с наибольшей плотностью и заканчивая жидкостью с наименьшей. Число используемых жидкостей, а также их плотность выбирают в зависимости от целей исследования и параметров изучаемого полидисперсного образца, подлежащего разделению. Затем заполненную пробирку помещают в ротор центрифуги. После этого разделяемый образец вводится тонким слоем в верхнюю часть градиента плотности, который создаётся за счёт полученной многослойной среды с изменяющейся плотностью, движущейся в центрифужной пробирке (рисунок 5б). Разделение происходит в результате движения частиц через градиент плотности в процессе центрифугирования. Зональное центрифугирование обычно используют для разделения биогенных частиц, например, клеток, органелл, бактерий, вирусов [36,188]. Тем не менее, наночастицы золота [167], кремния [168], серебра [169] и углеродные нанотрубки [170] можно разделить с помощью зонального центрифугирования, что указывает на возможность использования данного метода для исследования наночастиц окружающей среды.

В свою очередь, изопикническое центрифугирование позволяет разделить частицы только в соответствии с их плотностью (рисунок 5в), поэтому принцип действия данного метода разделения не будет подробно описан в настоящей работе. На данный момент изопикническое центрифугирование не используют для разделения наночастиц окружающей среды [36].

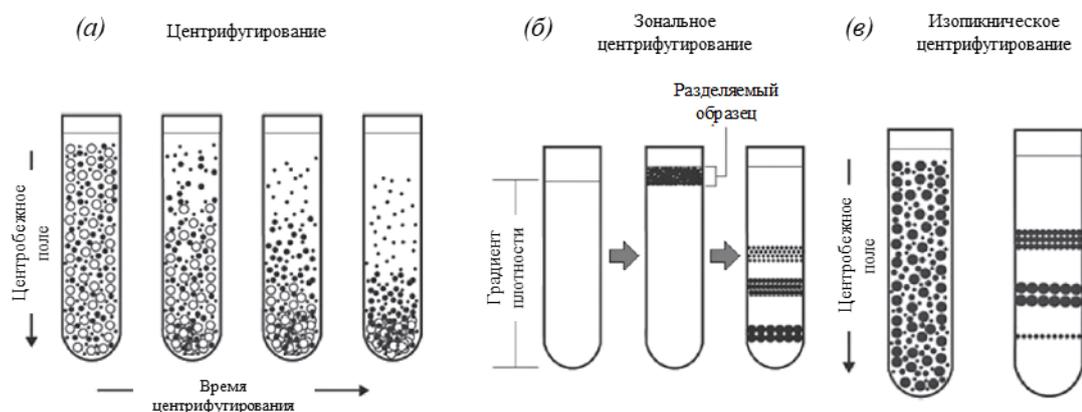


Рисунок 5. Принципы центрифугирования (а), зонального (б) и изопикнического (в) центрифугирования

Центрифугирование с непрерывным потоком также является методом разделения, который можно применять при исследовании полидисперсных образцов окружающей среды [133]. Данный метод позволяет фракционировать суспензию объёмом до нескольких литров, при этом исключаются времязатратные процедуры заполнения и декантирования множества центрифужных пробирок. Суспензия разделяемых частиц прокачивается с большой скоростью через ротор центрифуги, где достигается фракционирование частиц за счёт изменения скорости вращения центрифуги. Центрифугирование с непрерывным потоком ранее использовали для выделения фракций частиц с размером <0.2 , <0.6 , и <1 мкм из образцов почвы для их последующего изучения [133].

Основным недостатком методов седиментации и центрифугирования являются низкие разрешающая способность и эффективность разделения. Фракцию частиц с узким размерным распределением практически невозможно выделить с помощью данных методов из-за наличия побочных процессов, таких как одновременное осаждение частиц разного размера, агломерация и агрегация [36,186]. Несмотря на это, седиментация и центрифугирование доступны практически в любой исследовательской лаборатории и широко применяются при исследовании полидисперсных образцов окружающей среды различной природы [36,116,131,132,186].

1.2.1.2. Мембранная фильтрация

Метод мембранной фильтрации основан на использовании мембран с различными размерами пор для выделения фракций частиц с целью их последующего изучения и, в частности, его можно использовать для разделения частиц окружающей среды в жидких средах [19,36,117,134,136,186]. К примеру, фракцию наночастиц городской пыли выделили с использованием фильтра с размером пор 0.2 мкм с целью изучения частиц, осевших на поверхности листьев деревьев, растущих в городской среде [117]. Мембранную фильтрацию через мембраны 5 и 0.2 мкм и ультрафильтрацию через мембраны 30 и 3 кДа (~ 4 и 2 нм соответственно) успешно применяли при выделении наночастиц из образцов почвы для изучения распределения содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) между выделенными фракциями различного размера [136].

Разделение методом мембранной фильтрации является сложным процессом, результаты которого могут быть искажены за счёт образования осадка на фильтре, забивания мембранных пор и физико-химического взаимодействия между материалом мембраны и разделяемыми частицами [36,130,186]. Результаты мембранной фильтрации также сильно зависят от материала мембраны (стекло, поликарбонат, целлюлоза и т. д.) [130,189]. Среди преимуществ мембранной фильтрации можно выделить большой объём фракционируемого образца, который может достигать несколько литров. Длительность процесса фильтрации обычно не отнимает много времени и составляет не более одного часа [36,186].

Мембранную фильтрацию часто используют в комбинации с методами седиментации и центрифугирования. С помощью фильтрации фракция более крупных частиц может быть отделена от фракции наночастиц [36]. Например, методы мембранной фильтрации и центрифугирования совместно применяли для оценки эффекта влияния биомассы на выщелачивание коллоидного фосфора из почв [134].

1.2.1.3. Проточное фракционирование в поперечном силовом поле

Термин проточное фракционирование в поперечном силовом поле объединяет в себе быстроразвивающуюся группу методов разделения с высокой селективностью, разрешающей способностью и широкой областью применения. Теория метода ПФП была предложена Дж. К. Гиддингсом в 1960х годах [190]. Образцы различной природы, включая биологические клетки, частицы и макромолекулы, могут быть фракционированы в соответствии с их физическими и/или физико-химическими характеристиками, такими как размер, электрофоретическая подвижность и коэффициент термодиффузии, в

различных жидких подвижных фазах (водной, органическом растворителе и др.). В отличие от хроматографии, в ПФП отсутствует стационарная фаза, что минимизирует потери образца, возникающие из-за сорбционных процессов. Разделение происходит в узком (0.05-0.5 мм) щелевидном канале за счёт совместных действий силового поля, приложенного под прямым углом к каналу, и неоднородного профиля скорости подвижной фазы (рисунок 6). Нижняя стенка канала, которая взаимодействует с разделяемыми частицами, называется аккумуляющей. ПФП позволяет разделять частицы в диапазоне размеров от 1 нм до 100 мкм [186,191,192]. В зависимости от природы приложенного поля можно выделить седиментационное ПФП, ПФП с поперечным потоком и др. [186,191,193].



Рисунок 6. Принцип разделения частиц методом проточного фракционирования в поперечном силовом поле [36]

1.2.1.3.1. Седиментационное ПФП

Седиментационное ПФП применяют для разделения полидисперсных образцов с широким диапазоном размеров (от 10 нм) под действием поля центробежных сил. Фракционирование частиц различной природы (неорганические коллоиды, пыль, донные отложения, пигменты, вирусы, клетки) происходит в плоском канале, помещённом на внутреннюю стенку барабана центрифуги [119,192,194,195]. Стоит отметить, что в случае седиментационного ПФП разделение происходит как в зависимости от размера, так и от плотности частиц. Кроме этого, седиментационное ПФП, благодаря полноценному теоретическому описанию процессов разделения, можно использовать не только для разделения, но также и для определения гранулометрического состава полидисперсных образцов окружающей среды. Например, гранулометрический состав частиц песка (10-50 мкм) [118] и пепла (< 45 мкм), выброшенного из трубы термоэлектрической станции, [119] определяли методом седиментационного ПФП. Также фракции частиц различного размера выделяли из образцов почв при помощи данного метода и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для

оценки распределения концентраций токсичных элементов между выделенными частицами [118,119]

Седиментационное ПФП успешно использовали для разделения, характеристики и анализа полидисперсных образцов почв [118] и пыли [139]. Аккумуляция ртути на частицах глинистой фракции (< 2 мкм), выделенной из образцов загрязнённых почв промышленного района, изучали при помощи метода седиментационного ПФП и метода атомно-абсорбционной спектроскопии с пиролитической приставкой. Результаты исследования показали, что ртуть в основном связана с фракцией частиц размером от 400 до 700 нм [139]. Седиментационное ПФП в сочетании с АЭС-ИСП также использовали для разделения, характеристики и анализа частиц (< 60 и < 250 нм) глинистой фракции почвы с целью изучения их геологических свойств и параметров, а именно вспучивания, расслоения и элементного состава в зависимости от размера [148].

1.2.1.3.2. ПФП с поперечным потоком

ПФП с поперечным потоком – наиболее универсальный метод среди группы методов ПФП, в котором в качестве силового поля используется поперечный поток. В данном методе к каналу приложено неспецифическое гидродинамическое силовое поле, образованное за счёт второй подвижной фазы. Разделяемые частицы переносятся за счёт действия поперечного потока вдоль поверхности аккумулирующей стенки канала (проницаемая мембрана). Процесс разделения основан на разнице в диффузионных коэффициентах, которые зависят от положения разделяемых частиц в профиле ламинарного потока подвижной фазы. Выбор материала используемой мембраны зависит от природы разделяемых частиц. Она должна быть плоской и гладкой, потому что любые недостатки мембраны могут повлиять на процесс разделения. Использование мембран из регенерированной целлюлозы наиболее распространено при применении метода ПФП с поперечным потоком. Разделение частиц в ПФП с поперечным потоком происходит в зависимости от их размера и независимо от их плотности [186,191,196].

Могут быть выделены два типа ПФП с поперечным потоком: симметричное и асимметричное ПФП с поперечным потоком. В случае симметричного ПФП с поперечным потоком подвижная фаза прокачивается напрямую вдоль канала через поры мембраны и формирует поперечный поток. Обе стенки канала проницаемые, но при этом ультрафильтрационную мембрану, не пропускающую разделяемые частицы, помещают на аккумулирующей стенке [197]. Симметричное ПФП с поперечным потоком применяют

для разделения образцов различной природы, включая вирусы, органические вещества, коллоиды и синтетические наночастицы [154,176,186,191,198].

В ассиметричном ПФП с поперечным потоком (наиболее распространенный тип ПФП с поперечным потоком) только аккумулирующая стенка канала проницаема для подвижной фазы, которая формирует поперечный поток, проходя через данную стенку. Канал имеет трапециевидную форму во избежание потери осевого потока подвижной фазы вдоль канала. Следует отметить, что эффективность разделения напрямую зависит от геометрии канала [186,191,199]. Данный вид ПФП широко применяют в исследованиях образцов окружающей среды, а также в изучении биологических и технологических образцов [142,155,156,183,200–204]. Его так же, как и седиментационное ПФП, используют для определения гранулометрического состава исследуемых образцов [142,155,156,183,200–204]. Ассиметричное ПФП с поперечным потоком успешно использовали при изучении поведения и оценки потенциального воздействия на организм человека полимерных квантовых точек CdSe/ZnS, содержащихся в образцах почвы [183]. Кроме того, в качестве примера можно привести исследование, в котором с помощью ассиметричного ПФП изучали аккумуляцию мышьяка и железа в коллоидной фракции частиц почвы и донных осадений, отобранные в зоне воздействия горнодобывающей шахты [142]. Данный метод успешно используют для оценки распределения концентраций микроэлементов в частицах различного размера, находящихся в природных водах [155,156].

Перед использованием методов ПФП обычно требуется предварительно удалить крупные частицы (>100 мкм) из полидисперсных образцов окружающей среды. Методы седиментации и/или мембранной фильтрации часто используют для подготовки образцов перед использованием методов ПФП [142,143,155,156,183]. Следует отметить, что стадия пробоподготовки может исказить результаты исследования образцов окружающей среды методами ПФП. Например, извлечение фракции частиц определенного размера методом мембранной фильтрации может быть неполным, что впоследствии исказит результаты исследования методом ПФП [36,130,140].

ПФП является мощным аналитическим инструментом, применяемым при исследовании образцов окружающей среды [186,191]. Кроме того, оборудование, реализующее ПФП методы, можно соединить онлайн с различными видами детекторов для проведения более подробной характеристики исследуемых образцов [205]. Однако методы ПФП обладают одним значительным недостатком. Масса вводимого образца не должна превышать 1 мг, чтобы избежать перегрузки системы. В свою очередь, методы, применяемые для характеристики и анализа после разделения ПФП, должны обладать

высокой чувствительностью. Исходные образцы также должны быть достаточно однородными, чтобы результаты исследования были достаточно достоверны [36,186].

1.2.1.3.3. ПФП во вращающейся спиральной колонке

Фракционирование во вращающейся спиральной колонке (ВСК), которое также относится к группе методов ПФП, позволяет увеличить массу разделяемого образца до 1 г и более. Данный метод можно применять для разделения образцов почв, городской пыли и вулканического пепла на фракции частиц разного размера [15,16].

Метод фракционирования в ВСК является нетрадиционным методом седиментационного ПФП. В отличие от традиционного седиментационного ПФП разделительный канал в ВСК намотан на цилиндрический сердечник планетарной центрифуги. Спиральная колонка вращается вокруг своей оси и одновременно обращается вокруг центральной оси центрифуги за счёт планетарной передачи. Оси вращения и обращения параллельны (рисунок 7). Планетарные центрифуги, оснащённые ВСК, изначально нашли широкое применение в противоточной хроматографии [206]. Процесс разделения частиц в ВСК имеет два существенных отличия от седиментационного ПФП. В случае с ВСК, разделяемый образец не вводится в тонкий канал, а прокачивается с помощью подвижной фазы через вращающуюся спиральную колонку (внутренний объем аналитической колонки обычно варьируется от 20 до 25 мл). Разделение в ВСК осуществляется под действием сложного поля ассиметричных сил, формирующихся в планетарной центрифуге [206]. Таким образом, поведение частиц внутри ВСК намного сложнее, чем в канале седиментационного ПФП.

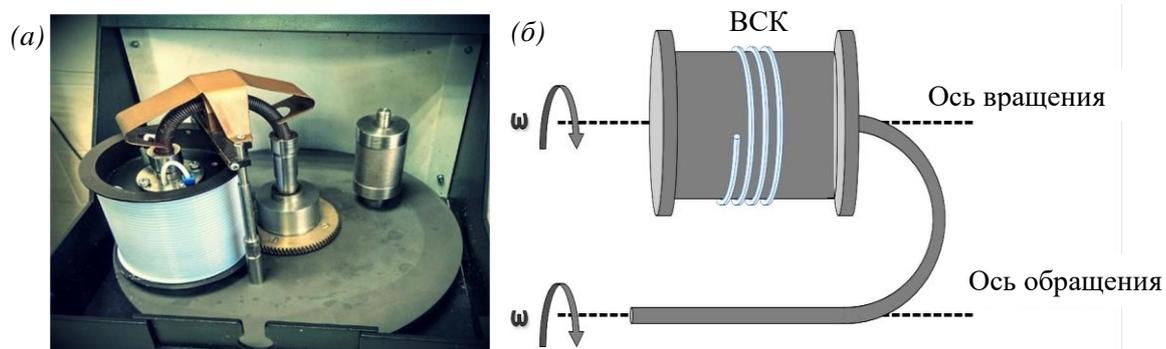


Рисунок 7. Планетарная центрифуга, оснащённая вращающейся спиральной колонкой.

Фотография (а) и принципиальная схема (б)

Неравномерное распределение полимерных частиц разного размера в ВСК в первый раз обнаружил И. Ито в 1960-х годах [207]. Развитие метода разделения частиц в ВСК продолжил П. С. Федотов в 2000-х годах [208]. Проведено систематическое изучение поведения частиц различной природы и размера в спиральной колонке [209,210]. Разделение частиц проводят при постоянной скорости вращения центрифуги и ступенчатом увеличении скорости потока подвижной фазы. Движение частиц в ВСК может иметь две возможных теоретических модели описания: движение частиц в потоке подвижной фазы и движение частиц вдоль стенок колонки [146,209]. Разделяемые частицы, введённые внутрь ВСК, начинают двигаться в потоке подвижной фазы вдоль канала. В свою очередь, расстояние, пройденное частицей с момента ввода до момента осаждения на стенке канала, можно выразить следующим образом [210]:

$$L_s = U_w t_s \approx \left[v - K_v \frac{R^2 \omega^2 r_p^4 \Delta \rho^2}{2\pi r \eta^2} \right] \frac{d\eta}{r \omega^2 r_p^2 \Delta \rho}, \quad (1)$$

где U_w – скорость частицы относительно стенки канала;

v – линейная скорость подвижной фазы;

t_s – время, затрачиваемое частицей на прохождение расстояния с момента ввода до момента осаждения;

K_v – корреляционный коэффициент, зависящий от формы частиц;

R – радиус вращения;

r – радиус ВСК;

ω – скорость вращения центрифуги;

$\Delta \rho$ – разница между плотностями разделяемых частиц и подвижной фазы;

η – коэффициент динамической вязкости подвижной фазы;

d – внутренний диаметр разделительного канала.

Разделяемые частицы не удерживаются внутри канала в том случае, если расстояние, пройденное данной частицей с момента ввода до момента осаждения, больше длины разделительного канала. Удерживаемые частицы распределяются вдоль канала в зависимости от их радиуса и других параметров, приведённых в уравнении 1. Тем не менее удерживаемые частицы могут продолжать двигаться вдоль канала при условии, если сумма Архимедовых (F_A) и гидродинамических (F_{hyd}) сил превышает силы механического взаимодействия частиц с материалом канала (F_{mech}) [210].

$$F_a + F_{hyd} > F_{mech} \quad (2)$$

Уравнение 2 может быть представлено следующим образом [210]:

$$v\eta > Kr \omega^2 \Delta \rho r_p^n, \quad (3)$$

где K – константа, $n = 1/2 \div 1$ (в зависимости от формы частиц и гладкости стенки разделительного канала).

Теоретическая модель, описывающая зависимость между линейной скоростью подвижной фазы, необходимой для движений частицы вдоль разделительного канала, и радиусом данной частицы, согласуется с закономерностями, полученными экспериментально [209,210]. Данные закономерности получены на примере разделения стандартных образцов кварцевого песка ВСК-70 и оксида кремния Силасорб-300 и Силасорб-600 при ступенчатом увеличении скорости подвижной фазы [209].

Кроме того, на основе теоретической модели выдвинуто предположение о том, что при изменении формы колонки может достигаться разделение субмикронных частиц и наночастиц без существенного увеличения скорости вращения колонки. Колонку конической формы и цилиндрическую колонку с двумя симметричными выступами спроектировали, изготовили и опробовали при разделении синтетических полимеров и образцов окружающей среды [146,209]. Полученные результаты показали, что удерживание субмикронных частиц не зависит от формы колонки, тем не менее показано увеличение разрешающей способности разделения. Например, результаты работы по разделению смеси трёх стандартных образцов частиц SiO_2 (150, 390 и 900 нм) продемонстрировали, что чистота соответствующих фракций, выделенных в цилиндрической колонке с двумя симметричными выступами, составила 87-98 %, в то время как чистота фракций, выделенных в цилиндрической колонке, составила 70-84 % [209].

В дополнение к упомянутой теоретической модели сотрудниками ГЕОХИ РАН ранее было предложено обобщённое уравнение движения частицы или «элемента объёма» в ВСК, которое учитывает только совместное действие стоковых сил и центробежной силы инерции; уравнение можно выразить следующим образом [211,212]:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{A}{m} \left(V - \frac{dx}{dt} \right) + (\omega_{12} \omega_2) R \sin \frac{x}{r}, \quad (4)$$

где x – расстояние от точки x_0 , пройденное движущейся частицей вдоль трубки ВСК,

A – константа, зависящая от вязкости жидкости и поперечного сечения движущейся частицы,

m – масса движущейся частицы,

V – скорость движения частицы,

ω_{12} – скорость вращения ВСК вокруг мгновенной оси,

ω_2 – скорость вращения ВСК вокруг центральной оси планетарной центрифуги.

Решение уравнения 4 позволило выявить две основные особенности движения частиц в потоке элюента в периодическом силовом поле во время фракционирования в ВСК [212]:

–различие средних скоростей движения частиц с разными характеристиками (с разными величинами отношения $\frac{A}{m}$); при интегрировании уравнения движения для двух различных частиц можно наблюдать увеличение их пространственного разделения;

–наличие различных режимов остановки частицы, которым соответствуют обширные области значений параметров уравнения движения.

Следует отметить, что при помощи уравнения 4 также теоретически показана потенциальная возможность использования разделительных трубок с периодически меняющейся площадью поперечного сечения в качестве хроматографических колонок совершенно нового типа [213]. Тем не менее, предложенная идея требует экспериментального подтверждения.

В целом, метод фракционирования в ВСК может обладать широкой областью применения. Его успешно использовали при исследовании полидисперсных образцов окружающей среды. ВСК позволила выделить весовые количества фракций нано-, субмикроскопических и микрочастиц из исходных образцов для их последующей характеристики и количественного анализа. Фракции частиц размером < 0.3 , $0.3-1$, $1-10$, $10-100$ мкм выделяли из 100 мг образцов городской пыли и количественно анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. В результате обнаружено неравномерное распределение токсичных элементов между фракциями частиц различного размера. Концентрация данных элементов увеличивается с уменьшением размеров частиц, что объясняется высокой сорбционной способностью более мелких частиц [16]. Методику, основанную на применении ВСК, также использовали для разделения, характеристики и анализа частиц вулканического пепла [15,126,127].

ВСК применяли для фракционирования микрочастиц. Например, были успешно разделены частицы кварцевого песка размером от 1 до 20 мкм [146]. Разделение в данном диапазоне размеров может представлять интерес при изучении образцов окружающей среды, поскольку кварцевый песок присутствует в составе многих почв. Кроме этого, ВСК применяли для разделения почв на глинистую (< 2 мкм), пылеватую (2-50 мкм) и песчаную (> 50 мкм) фракции, которые в дальнейшем использовали для изучения распределения различных форм тяжёлых металлов в зависимости от размера фракций [145].

Таким образом, высокая ёмкость ВСК позволяет выделять весовые количества фракций нано- и субмикроскопических частиц. Выделенные фракции можно охарактеризовать и

количественно проанализировать после разложения. Кроме того, при использовании метода фракционирования в ВСК не требуется проведение этапа предварительной подготовки образца, поскольку образцы с широким размерным распределением могут быть напрямую введены в спиральную колонку. Несмотря на преимущества, ВСК обладает более низкой разрешающей способностью по сравнению с традиционными методами ПФП. ПФП позволяет выделить более узкие фракции частиц в нанометровом диапазоне. Проточное фракционирование в ВСК является относительно новым и перспективным методом, используемым для разделения, характеристики и анализа полидисперсных образцов окружающей среды [36,186,209].

1.2.1.4. Другие методы разделения

При изучении частиц, находящихся во взвешенном состоянии в атмосфере, часто используют методы разделения в газовых средах. Разделение основано на использовании специальных приборов: импакторов. Импакторы позволяют определить гранулометрический состав частиц и их концентрацию в газовых суспензиях. Разделение частиц происходит в соответствии с их аэродинамическим радиусом за счёт прокачивания большого объёма воздуха через прибор [36,214,215]. Несколько импакторов, установленных каскадом, используют при изучении распределения токсичных элементов между частицами пыли различного размера [120–122]. Их также применяют для определения элементного состава аэрозольных частиц пыли и вулканического пепла [8,129]. Применение импакторов позволило разделить и отобрать частицы во фракции с различными размерами: < 0.07 , $0.07–0.5$, и $0.5–1.0$ мкм [120]; и < 0.25 , $0.25–0.5$, и $0.5–1$ мкм [8]. Следует отметить, что данные приборы можно использовать для разделения не только аэрозольных частиц, но и для частиц, уже осевших на какой-либо поверхности. В этом случае требуется использование дополнительного оборудования, переводящие частицы во взвешенное состояние [57,124].

1.2.2. Методы характеристики частиц

Как отмечалось выше, одними из главных параметров частиц окружающей среды являются их размер и гранулометрический состав. С целью определения морфологии, размера и гранулометрического состава (характеристики) частиц окружающей среды, в частности наночастиц, обычно используют методы ПФП, электронной микроскопии, светорассеяния и капиллярного электрофореза [36,128,180]. Кроме того, характеристику

частиц окружающей среды необходимо проводить для проверки результатов их разделения.

1.2.2.1. Проточное фракционирование в поперечном силовом поле

Упомянутая группа методов ПФП может быть использована не только для разделения частиц, но также и для определения их размеров. Например, седиментационное ПФП и ассиметричное ПФП с поперечным потоком использовали для определения размеров фракций наночастиц различной природы [149,172–175,178–182]. Результаты определения гранулометрического состава обычно хорошо согласуются с данными, полученными методами светорассеяния и микроскопии. В некоторых работах было показано, что размерная характеристика методами ПФП имеет преимущество перед методами светорассеяния и микроскопии при изучении фракций частиц с широким размерным диапазоном [149,178,181,182,216].

Следует отметить, что определение гранулометрического состава методами ПФП основано на теории с некоторыми допущениями (например, допущение о сферической форме частиц), вследствие чего результаты характеристики наночастиц окружающей среды, отличающихся сложной морфологией, могут быть искажены [36].

1.2.2.2. Электронная микроскопия

Метод электронной микроскопии является уникальным и включает в себя просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), а также методы СЭМ, позволяющие вводить исследуемые образцы в контролируемую газовую среду, включая атмосферную (*англ.*: atmospheric scanning electron microscopy (ASEM) и environmental scanning electron microscopy (ESEM)). Методы СЭМ и ПЭМ широко применяют при изучении морфологии и размеров частиц окружающей среды [8,88,115,125,177]. Методы СЭМ (ASEM и ESEM), позволяющие исследовать частицы в контролируемой газовой среде, являются подходящими для изучения сложных полидисперсных образцов окружающей среды за счёт использования более высокого давления в измерительной камере, чем в традиционных приборах СЭМ [173]. Данные методы позволяют изучать сухие, влажные и жидкие образцы в их исходных условиях [159]. Частицы образцов почв и донных отложений были изучены методами СЭМ (ASEM и ESEM), позволяющие исследовать частицы в контролируемой газовой среде [159,173].

Перечисленные методы электронной микроскопии позволяют визуализировать наночастицы, изучать морфологический состав и «напрямую» определять их размер без применения математических расчётов, используемых в методах ПФП и светорассеяния [217,218]. Приборы электронной микроскопии, оснащённые детектором энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), делают возможным определение элементного состава отдельных частиц. Методы электронной микроскопии применяют для исследования сухих образцов, поэтому исходные параметры и свойства частиц, находящихся в суспензии, могут значительно изменяться, поскольку данные частицы могут агрегировать вследствие высушивания образцов, а их параметры и свойства могут меняться [36,186]. Тем не менее следует отметить, что результаты определения гранулометрического состава исследуемой фракции не могут быть достаточно точными, потому что только небольшая часть частиц из выделенной фракции анализируется методами электронной микроскопии. Качество микрофотографий также может быть искажено из-за эффекта разрядки (в СЭМ), возникающего в непроводящих образцах, например, в почвах, в условиях высокого вакуума $\sim 10^{-3}$ Па [173].

1.2.2.3. Методы светорассеяния

Методы светорассеяния, которые включают в себя лазерную дифракцию (ЛД, также известную как статическое светорассеяние), многоугловое светорассеяние (МУС) и динамическое светорассеяние (ДС, также известное как фотонная корреляционная спектроскопия), позволяют оценивать гранулометрический состав фракции частиц, суспендированных в жидкости [36].

Методы ЛД и МУС базируются на одном принципе измерений, который основан на рассеивание анализируемыми частицами лазерного пучка, направленного на них. Рассеянный свет фокусируют системой линз на детекторах прибора. Согласно теории Фраунгофера, частицы рассеивают свет с определённой интенсивностью, которая пропорционально их размеру, и угол рассеивания лазерного пучка уменьшается с увеличением размеров частиц и наоборот. Метод МУС обеспечивает одновременное измерение нескольких углов рассеивания [219].

В свою очередь метод ДС имеет другой принцип работы, который основан на Броуновском движении частиц и его корреляции с размером. Частицы разного размера обладают разной скоростью движения в жидкости и рассеивают свет с разной интенсивностью. Гранулометрический состав фракций частиц определяется по результатам анализа флуктуаций интенсивности рассеиваемого света согласно закону Стокса-Эйнштейна. Следует отметить, что размер частиц, найденный методом ДС,

представлен в виде их гидродинамического радиуса и, следовательно, может быть больше размера частиц, полученного электронной микроскопией [219].

Все методы светорассеяния широко используют для измерения гранулометрического состава и гидродинамического радиуса частиц окружающей среды в широком диапазоне размеров от нанометров до микрометров [125,133,143,144,183,220]. Необходимо подчеркнуть, что перечисленные методы светорассеяния могут быть использованы в он-лайн и офф-лайн режимах с некоторыми методами разделения, например, ПФП [36,186].

1.2.2.4. Капиллярный электрофорез

Капиллярный электрофорез является методом разделения, который обладает уникальными особенностями в исследованиях наночастиц окружающей среды. Он позволяет разделить наночастицы в зависимости от их электрофоретической подвижности и размера. Разделяемые частицы перемещаются в проводящей жидкости под действием приложенного электрического поля. Метод капиллярного электрофореза обладает широкими возможностями при исследовании наночастиц различной природы и позволяет изучить их поверхностные свойства: знак заряда и дзета потенциал [128,152,186,221]. Тем не менее, следует отметить ограничение метода капиллярного электрофореза, а именно объём исследуемого образца, который обычно составляет от 1 до 5 нл в редких случаях до 20 нл, вследствие чего результаты исследования могут быть искажены [152,186,221]. Как отмечалось выше, исходные образцы окружающей среды, из которых выделяют исследуемые наночастицы, могут отличаться высокой неоднородностью, поэтому аликвота малого объёма, вводимая в капиллярный электрофорез, может быть неrepresentative.

Метод капиллярного электрофореза позволяет оценить подвижность наночастиц в окружающей среде благодаря своему принципу разделения. Например, его применяли при изучении неорганических ионов во взвешенных в атмосфере частицах [112,123]. Ионы Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ изучали методом капиллярного электрофореза для оценки степени антропогенной нагрузки на европейскую часть побережья атлантического океана и идентификации её источников [112]. Кроме того, метод капиллярного электрофореза успешно использовали для характеристики наночастиц вулканического пепла [128].

1.2.3. Методы анализа частиц

Различные аналитические методы могут быть использованы для оценки элементного и минерального состава наночастиц окружающей среды. Они включают в себя рентгеновскую спектроскопию (рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, рентгеновский дифракционный анализ), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС).

1.2.3.1. Рентгеновская спектроскопия

Метод рентгеновской спектроскопии используют для оценки элементного и минерального состава материалов различной природы. Он основан на детектировании и измерении спектра рентгеновских лучей, испущенных анализируемым образцом или прошедших сквозь него. Эмиссия рентгеновских лучей может быть вызвана воздействием на анализируемый образец высокоэнергетическим пучком протонов, электронов или пучком рентгеновских лучей [222]. Метод рентгеновской спектроскопии широко применяют в исследованиях частиц окружающей среды [8,114,115,125,137,147].

Как отмечалось ранее, ЭДС, являясь частью прибора электронной микроскопии (СЭМ или ПЭМ), используют для определения элементного состава частиц окружающей среды [8,114,115,125,147]. Метод СЭМ-ЭДС можно применять для изучения нано- и микрочастиц без предварительного разделения исходного образца [114,147]. Тем не менее результаты, полученные данным способом, являются неполными, поскольку метод позволяет определить содержание только основных элементов в частицах. Кроме того, результаты анализа отдельных частиц методом СЭМ-ЭДС могут быть непредставительными потому, что частицы полидисперсных объектов окружающей среды могут иметь разные источники происхождения и, следовательно, разный элементный состав. Таким образом, оценка элементного состава фракций частиц различного размера методом ЭДС представляет собой сложную задачу.

Рентгеновскую дифракционную спектроскопию (РДС) используют для изучения минерального состава и структуры частиц окружающей среды. Например, минеральный состав фракций частиц различного размера (1 – 100, 100 – 450, и 450 – 2000 нм), извлечённых из образцов почв, изучали данным методом [137]. РДС также применяли для аналогичной цели в исследованиях почвенных частиц, разделённых на фракции размером < 0.2 и 0.2–3 мкм [133].

Рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию (РФС) широко используют для определения содержания таких элементов, как As, Ba, Bi, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn, Fe, K, Ca, Na, Mg, Al, Si, в образцах окружающей среды, например, пыли и вулканическом пепле [54,64,67,72,76,89,125].

1.2.3.2. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяет определять элементный состав анализируемого образца на низком уровне (до 10^{-10} %). Кроме того, МС-ИСП можно применять для определения изотопного состава элементов. Ионизация анализируемого образца происходит в индуктивно связанной плазме. Затем образовавшиеся ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит фильтрация ионов по отношению массы к заряду (m/z) и детектирование интенсивности ионного потока [223]. Метод МС-ИСП широко используют для определения содержания микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Co, Cd, Bi, Ni, Cr и др.) в наночастицах окружающей среды различной природы [15,159,180,183,224].

МС-ИСП отдельных (единичных) частиц (МС-ИСП-ЕЧ, *англ.*: single particle-ICP-MS) – относительно новый метод анализа, который можно применять для изучения антропогенных наночастиц в окружающей среде [171,180,225]. Данный метод успешно использовали для определения наночастиц U, Zr, Th и Au в соответствующих суспензиях [160–163]. В настоящее время нанотехнологии постоянно развиваются, вследствие чего непрерывно растёт количество синтезируемых наночастиц, расширяется область их применения и увеличивается их поступление в окружающую среду, что послужило причиной широкого распространения метода МС-ИСП-ЕЧ, который используют для изучения данных синтетических наночастиц, а также для оценки их влияния на окружающую среду [158,164,171,180,225,226]. С помощью данного метода возможно определить концентрацию наночастиц в исследуемой суспензии и их размер. Характеризация частиц основана на том, что каждый зарегистрированный импульс представляет отдельную частицу. Соответственно, частота импульсов напрямую связана с концентрацией частиц, а интенсивность каждого импульса пропорциональна массе элемента в детектируемой частице и, следовательно, её размеру [36,225].

Метод МС-ИСП-ЕЧ можно также использовать для определения растворимых форм элементов, содержащихся в суспензиях. Растворимая форма элемента равномерно распределена в анализируемой суспензии, поэтому масса данного элемента, вводимого в плазму в единицу времени и перемещающегося к детекторам в виде иона, постоянна,

вследствие чего в МС–ИСП–ЕЧ формируется «устойчивый» сигнал [225]. В свою очередь, в случае попадания соответствующей наночастицы в плазму масса данного элемента перестаёт быть однородной и представлена в виде дискретных групп атомов [36,225].

Тем не менее, следует отметить, что метод МС–ИСП–ЕЧ обладает некоторыми ограничениями. Для определения размера исследуемых частиц необходимо учитывать их состав, плотность и форму, которые трудно определить в случае изучения наночастиц окружающей среды, отличающихся сложным составом и морфологией [225]. Таким образом, метод МС–ИСП–ЕЧ следует использовать в сочетании с другими методами определения размеров частиц, например, СЭМ, позволяющей определять физический размер частиц и оценить их морфологию [36,217,218,225].

Метод МС–ИСП–ЕЧ успешно применяли для характеристики и определения концентрации наночастиц Cu, TiO₂, Ag, Au, Fe₂O₃, CeO₂ в образцах окружающей среды, таких как природные воды и почвы [158,164–166,171,180]. Кроме того, метод МС–ИСП–ЕЧ использовали в сочетании с методом рентгеновской спектроскопии для оценки распределения концентраций As в коллоидных частицах почвы [151].

1.2.3.3. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) можно использовать для элементного анализа частиц окружающей среды. Метод АЭС-ИСП основан на возбуждении атомов индуктивно связанной плазмой. Концентрации элементов в анализируемых образцах определяют за счёт детектирования и измерения испускаемых спектров, сформированных возбуждёнными атомами [227].

Содержания макроэлементов (например, K, Na, Al, Ca, Fe, и Mg) во фракциях частиц различного размера, извлечённых из образцов окружающей среды (почва, пыль и вулканический пепел), определяли методом АЭС-ИСП [15,133,159].

1.2.3.4. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционную спектроскопию применяют для определения элементного состава образцов за счёт абсорбции атомных спектров [228]. ААС с пламенной и электротермической атомизацией используют для измерения концентраций микроэлементов (Hg, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr и т. д.) в образцах почв и городской пыли [61,88,113,115]. ААС с пиролитической приставкой успешно использовали для

изучения распределения концентраций ртути между частицами почвы различного размера [88].

1.2.4. Гибридные методы разделения, характеристики и анализа частиц

Гибридные методы являются мощным инструментом для разделения, характеристики и/или анализа сложных полидисперсных образцов окружающей среды. Они основаны на сочетании методов разделения, характеристики и/или анализа в режиме он-лайн. Применение данных методов сокращает время исследования и минимизирует ошибки, которые могут возникнуть на промежуточных этапах обработки исследуемых образцов. Также гибридные методы обеспечивают получение комплекса данных о наночастицах окружающей среды за счёт одновременных характеристики и анализа [36,205].

Как уже отмечалось, группа методов ПФП может послужить основой для создания и развития различных гибридных методов, используемых для исследования частиц окружающей среды. Возможности и особенности гибридных методов, созданных на основе ПФП, были ранее подробно рассмотрены в обзорах [186,205,229]. Метод ПФП можно соединить он-лайн с различными методами характеристики и анализа: спектрофотометрией, МУС, флуоресцентным детектором, АЭС-ИСП и МС-ИСП. Следует отметить, что МУС и спектрофотометрию обычно используют в гибридных методах для детектирования частиц и определения их размеров. Методы анализа в сочетании с ПФП позволяют проводить определение содержания элементов (обычно не более 10 элементов) в разделяемых частиц.

Например, седиментационное ПФП в сочетании с МС-ИСП и ААС успешно использовали для изучения наночастиц окружающей среды [138,150,153]. В работах [150] и [138] была показана возможность использования гибридного метода, основанного на он-лайн соединении седиментационного ПФП и МС-ИСП, при исследовании распределения Al, Si, Fe, Mg, Sr и Rb между минеральными частицами различного размера (от 0.05 до 2 мкм) и при изучении распределения Al, Si, Fe, Ba, Sr, Ti, Mg, Rb, Ce и Nd между частицами почв различного размера (от 0.08 до 1 мкм). Кроме этого, гибридный метод, основанный на он-лайн соединении седиментационного ПФП и ААС с электротермической атомизацией, успешно применяли в работе [153] при исследовании распределения Al, Fe и Mg в природных частицах, отобранных в речной воде размером до 0.8 мкм; результаты, полученные данным гибридным методом, были сопоставимы с

результатами, полученными гибридным методом, который был основан на он-лайн сочетании седиментационного ПФП и МС-ИСП.

Широкое распространение в анализе окружающей среды получил гибридный метод, основанный на сочетании ассиметричного ПФП с поперечным потоком с МС-ИСП или АЭС-ИСП [141,143,144,157,183]. Как отмечалось ранее, гибридный метод, основанный на он-лайн сочетании ассиметричного ПФП с поперечным потоком и МС-ИСП, использовали для оценки потенциальной опасности квантовых точек (CdSe/ZnS), содержащихся в почвах [183]. Данный гибридный метод также применяли для изучения распределения концентраций U [143,144] и Cu [157] между почвенными частицами различного размер. Гибридный метод, основанный на он-лайн сочетании ассиметричного ПФП с поперечным потоком и АЭС-ИСП, применяли для определения содержания Cu, Mn, Pb, Zn и Mg в частицах почвы различного размера [141].

Кроме того, ранее в работе [185] была показана возможность использования метода МС-ИСП-ЕЧ в качестве детектора в гибридных методах анализа при изучении природных частиц. Гибридный метод, основанный на он-лайн сочетании методов ПФП и МС-ИСП-ЕЧ, успешно использовали для детектирования и характеристики наночастиц Ag в природных водах. [185].

Гибридный метод анализа можно также реализовать на основе он-лайн соединения капиллярного электрофореза со спектрофотометром и МС-ИСП [143,230]. Онлайн соединение капиллярного электрофореза с МС-ИСП успешно использовали при изучении частиц почвы размером < 1 мкм [143] и при исследовании наночастиц золота [230].

1.3. Особенности характеристики и анализа наночастиц окружающей среды

Оценка результатов методов разделения, характеристики и анализа наночастиц окружающей среды осложнена одним существенным аспектом. В настоящее время отсутствует стандартный образец наночастиц сложных полидисперсных объектов окружающей среды, таких как пыль, пепел и почва [36].

При оценке результатов разделения определение размеров частиц необходимо осуществлять взаимодополняющим применением методов светорассеяния (ЛД, ДС и МУС) и микроскопии (СЭМ и ПЭМ) (таблица 1). Следует подчеркнуть, что определение гранулометрического состава методами светорассеивания основаны на соответствующих теориях, имеющие некоторые допущения, например, допущение о сферичности частиц, вследствие чего полученные результаты могут быть искажены (особенно при изучении частиц окружающей среды со сложной формой и составом). Результаты, полученные

методами светорассеяния, можно подтвердить методами электронной микроскопии. Характеризация методами микроскопии предоставляет точную информацию о морфологии, форме и размерах частиц за счёт их визуализации, и, следовательно, методы микроскопии являются более надёжными, чем методы светорассеяния [217,218].

Методы ПФП являются наиболее универсальными среди рассмотренных методов разделения, поскольку их можно использовать для одновременного разделения и характеристики наночастиц. Тем не менее, теория методов ПФП также основана на некоторых допущениях, поэтому результаты разделения и характеристики должны быть подтверждены вышеупомянутыми методами микроскопии и/или светорассеяния (таблица 1).

Кроме того, следует обратить внимание на метод мембранной фильтрации, который обладает определёнными особенностями. Величину размера пор мембран можно использовать как верхнее пороговое значение гранулометрического состава частиц, пропущенных через данные поры. Мембранная фильтрация обеспечивает выделение фракции частиц с размером меньше размера мембранных пор. Результаты разделения методом мембранной фильтрации, как и в случае других методов разделения, необходимо подтверждать методами микроскопии и/или светорассеяния. Следует отметить, что разделение в импакторах осуществляется в соответствии с аэродинамическим диаметром частиц, величину которого, аналогично мембранной фильтрации, можно использовать как верхнее пороговое значение гранулометрического состава частиц.

Для оценки результатов элементного анализа рекомендуется проводить определение концентраций некоторых элементов в исследуемых наночастицах окружающей среды двумя независимыми методами анализа, что позволяет провести контроль правильности измерений с помощью статического сравнения значений концентраций соответствующих элементов, полученных двумя независимыми методами анализа.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Изучение наночастиц окружающей среды необходимо как для понимания естественных геохимических процессов, так и при оценке их потенциальной опасности для человека и экосистем. В отличие от микрочастиц окружающей среды, наночастицы на сегодняшний день остаются практически неизученными, что связано с рядом сложностей, возникающих при их выделении и анализе. Следует подчеркнуть, что содержание

наночастиц в полидисперсных образцах окружающей среды очень низкое и обычно составляет всего 0.01%.

Основными этапами исследования наночастиц являются их выделение из образцов окружающей среды, последующие характеристика и элементный анализ. Рассмотренные методы разделения и анализа наночастиц обладают как преимуществами, так и ограничениями. При выборе методов разделения, характеристики и анализа необходимо учитывать свойства образцов окружающей среды, размер разделяемых частиц, параметры и свойства извлечённых наночастиц, а также определяемые элементы. В большинстве случаев различные методы разделения, характеристики и анализа следует применять в сочетании друг с другом для достижения надёжных результатов исследования.

Следует отметить, что в настоящее время унифицированная методология, которую можно использовать для изучения наночастиц окружающей среды, отсутствует. Подходы, основанные на методах разделения – мембранной фильтрации и седиментации, – которые традиционно применяют для выделения наночастиц из образцов окружающей среды, могут обладать некоторыми ограничениями, связанные с процессом разделения. Вследствие этого результаты выделения наночастиц и, следовательно, их изучения могут быть искажены. Сравнительно недавно был предложен подход к изучению частиц окружающей среды, основанный на применении метода проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке. Предложенный подход успешно использовали при изучении частиц городской пыли. Развитие и расширение возможностей метода фракционирования частиц в ВСК является актуальным и перспективным для решения задач аналитической химии, связанных с исследованием наночастиц окружающей среды.

ГЛАВА 2: АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей главе описаны анализируемые образцы и способы их отбора, реагенты, приборы, методики извлечения фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов, осаждение частиц на мембранных фильтрах, методики разложения фильтров с осаждёнными наночастицами, исходных образцов и суспензий наночастиц, а также методы характеристики и анализа исходных образцов и выделенных наночастиц.

2.1. Исследуемые образцы

2.1.1. Вулканический пепел

В настоящей работе изучали образцы пепла вулканов Толбачик, Ключевской (Камчатка, Россия, извержения 2012 и 2015 г. соответственно) и Пуеуэ (вулканическая цепь Пуеуэ-Кордон-Каулле, Анды, Чили, извержение 2011 г.).¹ Ключевской и Пуеуэ являются стратовулканами, во время извержения которых образуется большое количество пепла, составляющее треть массы всех извергаемых веществ. Ключевской – самый продуктивный среди дуговых вулканов на Земле [231,232]. Вулкан Толбачик относится к базальтовому вулканическому комплексу центрального района Камчатки, который в свою очередь является частью Ключевской вулканической группы. Вулкан Толбачик формируется за счёт потоков лавы (гавайский тип), количество извергаемого пепла составляет 1 % от общей массы веществ, выбрасываемой за время извержения.

Образцы вулканического пепла Пуеуэ отбирали в июне 2011 г. сразу после извержения. Условия отбора проб пепла вулкана Пуеуэ приведены в таблице 2. Образец вулканического пепла аккуратно сметали с помощью полипропиленовой щётки с поверхности земли, избегая переноса частиц во взвешенное состояние в атмосферу, и помещали в полиэтиленовые пакеты. Масса отобранного образца пепла Пуеуэ составила 2 кг. Последствия извержения вулкана Пуеуэ представлены на рисунке 8.

¹ Образцы вулканического пепла Пуеуэ предоставлены д.х.н. В. М. Шкинёвым, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
Образцы вулканических пеплов Толбачик и Ключевской предоставлены к.х.н. Н. А. Малик, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

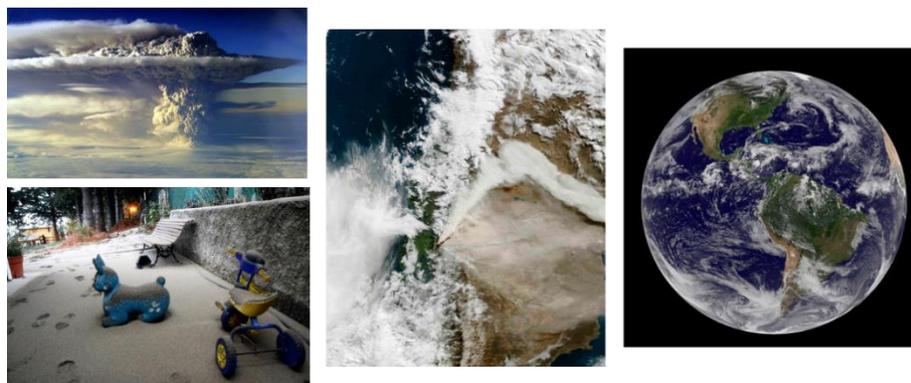


Рисунок 8. Фотографии извержения вулкана Пуеуэ 2011 г. Источники: Reuters и NASA

Образцы пепла вулканов Толбачик и Ключевской отбирали в 2012 и 2015 гг. соответственно, во время зимнего периода после извержения. Образцы пепла отбирали с помощью полипропиленового совка с поверхности снежного покрова вместе с его частью и переносили в полиэтиленовые пакеты. Масса отобранной смеси пепла и снега составила 2 кг для образцов Толбачик и Ключевской. Снег, содержащийся в отобранных образцах, растапливали, а вулканический пепел высушивали при температуре 25 °С в хорошо вентилируемом помещении. Вес каждого образца составил 1 кг. Условия отбора проб пеплов Толбачик и Ключевской приведены в таблице 2

Таблица 2. Время и метеорологические условия отбора проб пепла вулканов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской по данным соответствующих метеорологических станций (<https://www.wunderground.com/>)

Образец вулканического пепла	Время	Температура, °С	Давление, мм рт ст	Влажность воздуха, %	Направление ветра
Пуеуэ	Июнь 2011 г	15	1007.4	84.2	ЮЗ
Толбачик	Декабрь 2012 г	-5	998.3	51.8	СВ
Ключевской	Январь 2015 г	-7	996.9	80.8	СЗ

2.1.2. Городская пыль

Кроме образцов вулканического пепла в настоящей работе изучали образцы городской пыли, отобранные в крупнейшем мегаполисе Москве (Россия) и небольшом городе Карабаш (Челябинская область, Южный Урал, Россия). Условия отбора образцов городской пыли Москвы и Карабаша приведены в таблице 3. Используемая в настоящей работе методика отбора образцов городской пыли подробно описана и широко применялась ранее [61,63,65,66,83,233].

Таблица 3. Время и метеорологические условия отбора образцов городской пыли Москвы и Карабаш по данным соответствующих метеорологических станций (<https://www.wunderground.com/>)

Образцы городской пыли	Время	Температура, °С	Давление, мм рт ст	Влажность воздуха, %	Направление ветра
Москва	Июль 2017 г	20	997.1	70.3	ЮВ
Карабаш	Июнь 2013 г	26	740.5	25.6	СЗ

Москва является быстрорастущим мегаполисом с населением около 12.5 млн. человек и общей протяжённостью дорог, превышающей 6000 км [234,235]. Образцы пыли в Москве отбирали с дорожного покрытия крупной автомагистрали – Третьего транспортного кольца (ТТК).

Отбор проб пыли с ТТК проводили в начале июля 2017 года в сухую безветренную погоду. В течение двух недель до начала процесса отбора проб осадков в районе ТТК не наблюдалось. Четыре образца пыли отбирали вдоль шумоизоляционных барьеров (место потенциального скопления частиц пыли). Образцы весом около 0.6 кг каждый аккуратно сметали полипропиленовой щёткой с поверхности с одинаковой площадью (~2 м²), избегая переноса частиц во взвешенное состояние в атмосферу, помещали в полипропиленовые пакеты и назвали по сторонам света в зависимости от мест отбора проб: северо-восточный (СВ), юго-восточный (ЮВ), юго-западный (ЮЗ) и северо-западный (СЗ). На рисунке 9 изображена карта с отмеченными местами отбора проб. Образцы взвешивали и просеивали через сито (250 мкм) для отделения крупных частиц и мусора, после чего их снова взвешивали. Масса образцов после просеивания составила 135, 210, 145 и 178 г, что составляет 23, 35, 24 и 30 % исходной массы, для образцов СВ, ЮВ, ЮЗ и СЗ соответственно.

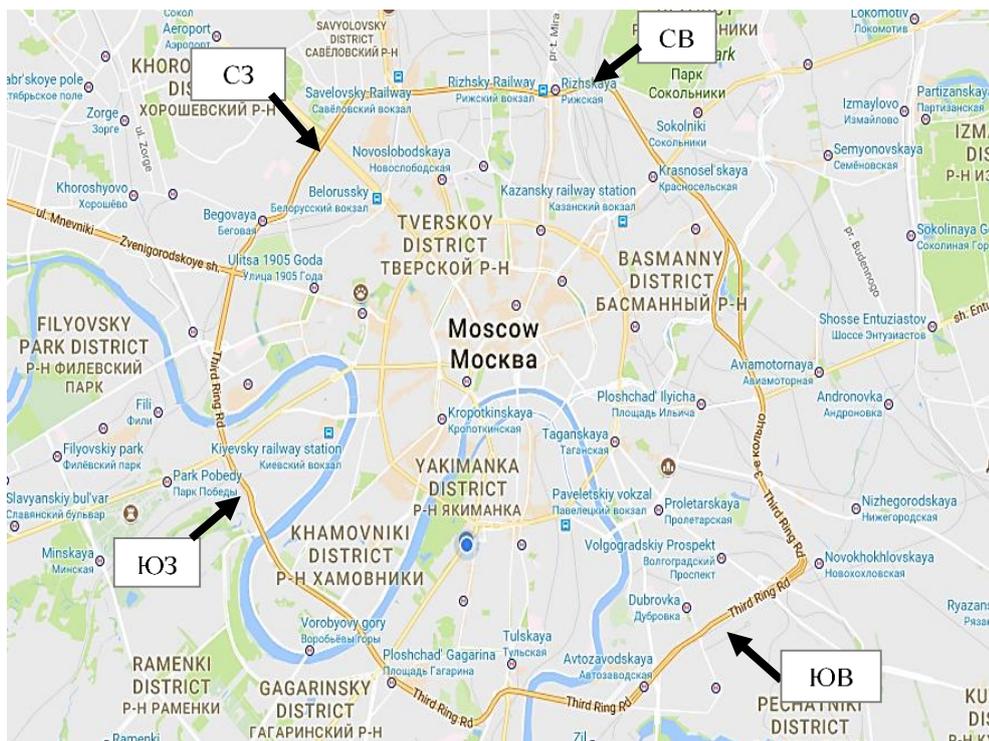


Рисунок 9. Места отбора проб с ТТК г. Москвы. Сделано на основе «Яндекс карты»

Территория небольшого города Карабаш и его окрестностей подвергалась воздействию медеплавильного комбината, в котором отсутствовали очистные сооружения, на протяжении около 100 лет, что привело к катастрофическому загрязнению окружающей среды (рисунок 10). Действующим приказом от 25 июня 1996 года № 299 Минприроды РФ город Карабаш и прилегающие территории были охарактеризованы как зона экологического бедствия [236]. Проводящиеся с начала 2000-х г. реновация и модернизация металлургического производства значительно сократили объём пылевоздушных выбросов, однако они до сих пор представляют собой основной источник загрязнения окружающей среды данного города [237]. Пылегазовые выбросы, содержащие диоксид серы, Pb, Zn, Cd, Cu и другие халькофильные элементы в виде мелкодисперсных частиц, являются причиной возникновения «кислотных дождей» (pH 3.5 – 4.0), которые характеризуются аномально высокими содержаниями металлов в растворённом и твёрдом виде. Серная кислота, содержащаяся в дождевых осадках, образуется под действием природных условий из сернистой кислоты, которая, в свою очередь, образуется из диоксида серы, содержащегося в выбросах завода. Концентрация элементов в данных осадках может быть на 2-3 порядка выше, чем в естественных [238].



Рисунок 10. Фотографии территорий вокруг медеплавильного комбината г. Карабаша.

Источник: LiveJournal.com

Образцы городской пыли в г. Карабаш отбирали в 2013 г. во время летнего периода². Образцы пыли отбирали с внешней поверхности балконных откосов с разных сторон здания: восточной, обращённой к медеплавильному комбинату, и западной, обращённой на городскую улицу. В дальнейшем данные образцы будут упоминаться в настоящей работе, как восточная и западная пыль. Здание, с которого была отобрана пыль, находится на расстоянии 2.5 км от медеплавильного комбината. Образцы аккуратно сметали полипропиленовой щёткой и помещали в полипропиленовые пробирки. Вес образцов западной и восточной пыли, собранных с одинаковой площади поверхности (~ 50 см²), составлял 2.5 и 1.0 г соответственно. Разница в массе образцов пыли может быть объяснена тем, что западный образец содержит частицы пыли, которые перешли во взвешенное состояние с поверхности городской улицы в результате движения автотранспорта и осели на поверхности балконных откосов. Конструкция балкона исключает воздействие природных осадков (дождь и снег) на частицы пыли. Отобранные образцы представляют собой часть образцов атмосферной пыли, осаждавшейся в течение нескольких месяцев на балконных откосах.

2.2. Используемые реагенты

В настоящей работе использовали особо чистые кислоты: HNO₃ (азотная кислота 65%; GR, ISO, Merck), HF (плавиковая кислота 40%; GR, ISO, Merck); HCl (соляная кислота 37 %; PA-ACS-ISO; Panreac), HClO₄ (хлорная кислота 70%; PA-ACS-ISO; Panreac) и H₂SO₄ (серная кислота 96 %; GR, ISO, Merck). Многоэлементный (ICP-MS-68A-A: Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Zr, Zn) и одноэлементные (Na, Al, Si, K, Ca, Fe, Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, La, Ce,

² Образцы городской пыли г. Карабаш предоставлены к.т.н. Ю. Г. Тацием, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Pr, Nd, Y, Gd, Dy, Ho, Th и U) стандартные растворы, произведённые компанией «High-Purity Standards» (США), использовали для калибровки приборов АЭС-ИСП и МС-ИСП при проводимых анализах. Стандартный образец «Trace Metals in Drinking Water» (CRM-TMDW, High-Purity Standards, США) использовали в качестве контрольного образца. Стандартные геологические образцы (*Габбро эссекитовое* (ГСО 521-84П), *andesite AGV-2* (Геологическая служба США), *Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2* (Геологическая служба США)) использовали для контроля методик разложения, применяемой для исходных образцов вулканического пепла и пыли. Паспорта перечисленных стандартных образцов приведены в приложениях 2, 3 и 5 соответственно. Одноэлементные стандартные растворы In и Rh (High-Purity Standards, США) использовали в качестве внутреннего стандарта в МС-ИСП анализе.

Особо чистую деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см (система очистки воды, Millipore Simplicity, Франция) использовали на всех этапах исследования. Для промывки аппаратуры, используемой в работе, использовали слабый раствор азотной кислоты (2%) и этанола (5%) в деионизованной воде.

2.3. Используемые лабораторные принадлежности и посуда

В работе использовали полипропиленовые пробирки объёмом 15 и 50 мл (Corning Science, Мексика), дозаторы пипеточные объёмом 1, 5 и 10 мл (Thermo Scientific, Россия), полипропиленовые наконечники для дозаторов объёмом 1, 5 и 10 мл (Thermo Scientific, Россия), стальной микрошпатель (IsoLab, Германия), стеклянный мерный цилиндр объёмом 50 мл (МиниМед, Россия), стеклянную коническую колбу объёмом 100 мл (Клин, Россия), бумагу для взвешивания (Hahnemühle, Германия), полипропиленовые чашки Петри (МиниМед, Россия), силиконовую вакуумную смазку (Losimol, Германия), стеклянный эксикатор (МиниМед, Россия), силикагель индикаторный (Сорбис Групп, Россия), тефлоновую (PTFE) трубку с внутренним диаметром 1.6 мм и с толщиной стенок 0.75 мм (Vola, Германия), полипропиленовые фитинги с внутренним диаметром 1.6 мм (Vola, Германия) и силиконовую трубку с внутренним диаметром 2.4 мм (Watson Marlow, Англия).

2.4. Аппаратура и техника эксперимента

2.4.1. Выделение фракций частиц и водорастворимых форм элементов

Мембранную фильтрацию, седиментацию и проточное фракционирование в ВСК применяли для выделения фракций наночастиц из трёх исследуемых образцов вулканического пепла. Метод фракционирования в ВСК также применяли для разделения образцов городской пыли и выделения из них фракций водорастворимых форм элементов.

Каждый метод, который использовали для разделения образцов вулканического пепла, основан на определённом принципе, и условия процедуры выделения фракций наночастиц были подобраны для каждой методики в отдельности. По этой причине некоторые параметры разделения могут отличаться в зависимости от представленных методик.

Для взвешивания на всех этапах эксперимента использовали аналитические весы (I класс точности, Сартогосм, Россия).

Перемешивание. Перед выделением фракции наночастиц методами мембранной фильтрации и седиментации образцы вулканического пепла перемешивали согласно методике, основанной на стандарте NF ISO 18772 [239]. Навеску вулканического пепла массой 1 г и деионизованную воду объёмом 20 мл помещали в 50 мл полипропиленовую пробирку. Затем пробирки устанавливали на роторе смесителя (Intelli-Mixer RM-1, Латвия) и перемешивали в течение 24 ч со скоростью 20 об/мин при комнатной температуре (25 °C). После завершения процесса перемешивания пробирки оставляли на 2 ч для осаждения крупных частиц (> 2 мкм).

Фильтрация. При выделении наночастиц методом мембранной фильтрации полученную суспензию пропускали через целлюлозный фильтр с размером пор 0.45 мкм (Владипор, Россия) при постоянной скорости потока 1 мл/мин (перистальтический насос 120 U/DV, Watson-Marlow, Англия) в соответствии с рекомендациями для разделения частиц окружающей среды [29].

Для этого используемый фильтр помещали в полипропиленовый держатель (Millipore, Франция). Затем к держателю присоединяли перистальтический насос с помощью силиконовой трубки. Перед началом разделения через используемый фильтр при постоянной скорости потока 1 мл/мин пропускали 20 мл деионизованной воды с целью его смачивания. Перед каждым экспериментом держатель промывали разбавленным раствором спирта и азотной кислоты. Отфильтрованные суспензии затем перемещали в полипропиленовые пробирки объёмом 50 мл для последующих характеристики и анализа.

Седиментация. Для выделения фракции частиц размером менее 400 нм с применением закона Стокса рассчитывали соответствующее время седиментации, которое составило ~36 ч. Тем не менее частицы вулканического пепла отличаются различными морфологией, элементным составом и, следовательно, плотностью. Вследствие чего время седиментации также определяли экспериментально, основываясь на повторяющихся измерениях размера частиц вулканического пепла в суспензиях всех трёх исследуемых образцов. После окончания процесса перемешивания пробирки с суспензиями вулканического пепла оставляли для процесса седиментации при комнатной температуре 25 °С, во время которого регулярно (каждые 4 часа с 8:00 до 20:00 в течение дня) отбирали дозатором аликвоты суспензии объёмом 0.5 мл для определения гранулометрического состава методом динамического светорассеяния (DynaPro NanoStar, Wyatt Technology, Германия). Согласно полученным результатам, время седиментации, позволяющее выделить фракции частиц размером менее 400 нм, составило 48 ч для всех исследуемых образцов пепла.

На следующем этапе повторяли процессы перемешивания и седиментации при найденных условиях. После завершения седиментации (48 ч) суспензию фракций наночастиц аккуратно отбирали с помощью дозатора и перемещали в полипропиленовую пробирку объёмом 50 мл для последующих характеристик и анализа.

Проточное фракционирование в ВСК. Фракционирование образцов вулканического пепла и городской пыли методом фракционирования в ВСК проводили с использованием планетарной центрифуги, изготовленной Институтом Аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Россия). Центрифуга оснащена вращающейся спиральной колонкой с радиусами вращения R и обращения r равными 50 и 90 мм соответственно. Значение коэффициента β ($\beta = \frac{r}{R}$), при котором обеспечивается выделение фракции наночастиц из исходных полидисперсных образцов, равно 0.55. ВСК представляет собой тефлоновую (PTFE) трубку с внутренним диаметром 1.6 мм и с толщиной стенок 0.75 мм, намотанную на металлический цилиндр (рисунок 7). Объём ВСК составляет 20 мл. Скорость вращения центрифуги может достигать 1000 об/мин. На рисунке 11 представлена фотография центрифуги, оснащённой ВСК. Для ввода образца и прокачки подвижной фазы использовали перистальтический насос 120 U/DV (Watson-Marlow, Англия), укомплектованный силиконовой трубкой (внутренний диаметр 2.4 мм). Элюирование частиц в потоке подвижной фазы контролировали с помощью проточного спектрофотометра Genesys 10S UV-Vis (Thermo Scientific, США) при постоянной длине волны 254 нм. После каждого эксперимента ВСК промывали с использованием слабого раствора азотной кислоты и этанола в деионизованной воде.



Рисунок 11. Планетарная центрифуга, оснащённая вращающейся спиральной колонкой

Выделение фракций наночастиц из образцов вулканического пепла, а также городской пыли Москвы, проводили методом проточного фракционирования в ВСК в соответствии со следующей методикой. Перед фракционированием навеску исходного образца (1 г) и 10 мл деионизованной воды помещали в полипропиленовую пробирку; пробирку встряхивали в течение 30 с. Данную процедуру подготовки образцов суспензий вулканического пепла и городской пыли перед их вводом в ВСК успешно использовали ранее [15,16]. Следует отметить, что данная процедура пробоподготовки достаточна и обеспечивает полное введение разделяемой суспензии внутрь ВСК [15,16]. Кроме того, возможные склонность разделяемых частиц к агрегации и/или их гидрофобность в деионизованной воде не влияет на процесс ввода суспензии данных частиц в ВСК [15,16]. Полученную суспензию вводили в неподвижную колонку, заполненную деионизованной водой. После ввода образца колонка вращалась при скорости 800 об/мин, и вода непрерывно подавалась внутрь колонки. Разделяемые частицы были распределены вдоль колонки объёмом 20 мл. Таким образом, параметры суспензии частиц вулканического пепла, находящейся в колонке, соответствуют исходным параметрам суспензий (1 г вулканического пепла/городской пыли Москвы и 20 мл воды), разделяемых методами мембранной фильтрации и седиментации. Выделение наночастиц вулканического пепла и городской пыли Москвы осуществляли при постоянной скорости подвижной фазы 0.3 мл/мин. Скорости вращения и подвижной фазы выбирали экспериментально, основываясь на ранее полученных результатах [16] и теоретической модели, описанной в разделе 1.2.1.3.3, для обеспечения выделения фракции частиц с размером менее 400 нм из исходных образцов. Выделенные фракции наночастиц отбирали в полипропиленовые пробирки объёмом 50 мл для последующего изучения.

Выделение фракций наночастиц из образцов вулканического пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской по методикам мембранной фильтрации, седиментации и

проточного фракционирования в ВСК выполняли в трёх повторениях. Выделение фракций наночастиц из образцов дорожной пыли Москвы по методике проточного фракционирования в ВСК также выполняли в трёх повторениях. Контрольные опыты проводили с деионизованной водой, не содержащей частицы пепла и пыли, в трёх повторениях в соответствии с тремя методиками разделения (фильтрации, седиментации и проточного фракционирования в ВСК), описанными выше.

Для разделения городской пыли г. Карабаша отбирали навеску исходного образца массой 100 мг в связи с ограниченным количеством отобранной пыли. Данную навеску вводили внутрь колонки, заполненной деионизованной водой, в виде суспензии объёмом 10 мл. Фракционирование частиц городской пыли происходило при постоянной скорости вращения центрифуги 800 об/мин и ступенчатом увеличении скорости подвижной фазы. Выделенные фракции частиц отбирали в полипропиленовые пробирки объёмом 50 мл.

Для извлечения подвижных форм элементов из городской пыли г. Карабаша навеску исходного образца (50 мг) вводили внутрь колонки, заполненной элюентом, в виде суспензии объёмом 5 мл. Извлечение подвижных форм элементов проводили при постоянной скорости вращения центрифуги 800 об/мин и при постоянном прокачивании подвижной фазы через колонку со скоростью 0.5 мл/мин в соответствии с методикой, используемой ранее [240,241]. Частицы городской пыли удерживались внутри колонки и формировали неподвижную фазу под действием поля центробежных сил в течение эксперимента. Субфракции элюента объёмом 5 мл каждая отбирали в полипропиленовые пробирки объёмом 15 мл, пропускали через целлюлозный фильтр 50 нм (Millipore, Франция) и анализировали полученный фильтрат методом МС-ИСП. В качестве элюента (подвижной фазы) использовали деионизованную воду и модельный раствор кислотного дождя.

Следует отметить, что извлечение форм элементов модельным раствором кислотного дождя, приготовленным с использованием азотной кислоты, при постоянном уровне кислотности (рН 4) является методикой, используемой, в частности, для оценки подвижности металлов в промышленных отходах [242]. Согласно упомянутой методике [242], а также принимая во внимание присутствие серной кислоты в дождевых осадках, выпадающих в районе г. Карабаш [238], модельный раствор кислотного дождя в настоящей работе приготавливали путём добавления эквимольных количеств 0.1 М H_2SO_4 и 0.1 М HNO_3 в деионизованную воду до достижения рН 4. Таким образом, данный модельный раствор использовали для изучения влияния кислотного дождя на подвижность форм элементов в городской пыли.

Общий объём выделенных деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя в течение одного эксперимента субфракций составил 40 мл, который эквивалентен двум объёмам ВСК.

Эксперименты по выделению форм элементов деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя, а также по выделению фракций частиц из образцов городской пыли г. Карабаша выполняли в трёх повторениях. Контрольные опыты проводили с деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя, не содержащими частиц пыли г. Карабаша, в трёх повторениях в соответствии с методиками выделения форм элементов и разделения, представленными выше.

2.4.2. Характеризация исходных образцов и выделенных фракций

Фракции частиц различного размера, выделенные из образцов пыли и пепла, а также исходные образцы городской пыли г. Карабаша изучали методами лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7500nano, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (Tescan MiraLMU, Чехия).

Исследование образцов методом лазерной дифракции. Для изучения образцов методом ЛД аликвоту, отобранной дозатором из каждой выделенной суспензии, объёмом 5 мл помещали в измерительную ячейку прибора. Выбор индексов преломления является неотъемлемой частью процесса измерения гранулометрического состава методом ЛД. Изучение вулканического пепла и городской пыли осложнено возможными вариациями индексов преломления, которые зависят от элементного состава частиц. Гранулометрический состав выделенных фракций определяли при вариации индексов преломления в диапазоне от $(1.00 - 0.00i)$ до $(2.00 - 1.00i)$. Подходящий индекс преломления и соответствующий ему гранулометрический состав определяли в соответствии с рекомендациями производителя [243].

Полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм и ёмкостную ячейку (SALT-BC75) использовали в настоящем приборе. Программное обеспечение прибора (WingSALD, Shimadzu, Япония) использовали при определении гранулометрического состава исследуемых образцов и фракций. Измерения гранулометрического состава каждой выделенной фракции проводили в трёх повторениях.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным детектором³. Для изучения образцов методом СЭМ несколько

³ Исследования проведены Бурмистровым А.А., к.х.н. Катасоновой О.Н., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

капель, отобранных дозатором из каждой выделенной суспензии, наносили на кремниевую подложку с непроводящим покрытием и высушивали. Для изучения исходного образца пыль в сухом виде наносили на кремниевую подложку с непроводящим покрытием, которые заключали в эпоксидной смоле. В данной работе исследуемые образцы не подвергали напылению. Режим регистрации медленных вторичных электронов, ускоряющее напряжение 5-15 кВ и ток зонда 0.03-0.1 нА в зависимости от образца использовали в СЭМ.

Установка СЭМ также оснащена приставкой Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy, Англия, (включая INCA Energy 350)/X-max 50 – система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором X-max 50 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент с активной площадью 50 мм²; разрешение на линии Mn K α – 127 эВ). Метод микрорентгеноспектрального анализа применяли для изучения элементного состава частиц городской пыли городов Карабаша и Москвы.

Осаждение образцов на фильтры. Отобранные фракции частиц, выделенные из образцов городской пыли г. Карабаша, осаждали на целлюлозных фильтрах 50 нм (Millipore, Франция), а фракции наночастиц, выделенные из образцов дорожной пыли ТТК Москвы осаждали на целлюлозных фильтрах 20 кДа (Владипор, Россия). В свою очередь, фракции наночастиц вулканических пеплов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, выделенных методами мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК с целью сравнительного изучения данных методов разделения, также осаждали на целлюлозных фильтрах 20 кДа (Владипор, Россия). Кроме того, фракции элюента объёмом 5 мл каждая, которые отбирали при выделении форм элементов, извлечённых деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя, пропускали через целлюлозные фильтры 50 нм (Millipore, Франция). Фильтрационную ячейку (Millipore, Франция) объёмом 10 мл, оснащённую магнитной мешалкой для предотвращения забивания пор мембраны, использовали при фильтрации. Принципиальная схема ячейки представлена на рисунке 12. Процесс фильтрации проводили под давлением 2 бара и при работающей магнитной мешалке.

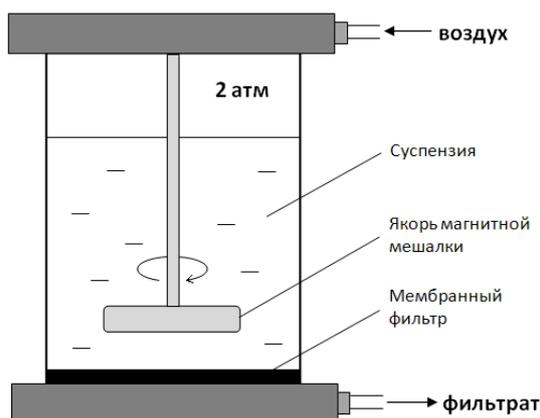


Рисунок 12. Схема фильтрационной ячейки, используемая для осаждения фракций выделенных частиц на фильтрах

Используемые мембраны, которые были предварительно взвешены, устанавливали на подложке фильтрационной ячейки. Затем 2 мл деионизованной воды добавляли в ячейку для смачивания установленной мембраны. Фильтрацию осуществляли через 20 мин после начала смачивания. В случаях, когда объём выделенной фракции превышал объём ячейки, фильтрацию проводили в несколько этапов порциями по 10 мл. Контрольные образцы также пропускали через мембраны. Между фильтрациями каждой исследуемой фракции ячейку тщательно промывали смесью спирта и деионизованной воды.

Фильтрат, образовавшийся в результате процесса фильтрации, отбирали в полипропиленовые пробирки и подкисляли концентрированной азотной кислотой (до 2%) для последующего определения содержания подвижных форм элементов. Фильтры с осажёнными частицами и после холостых опытов помещали в чашки Петри и высушивали в эксикаторах до достижения постоянной массы.

Следует отметить, что в случае проведения экспериментов по оценке возможности прямого анализа суспензий наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП данные наночастицы на фильтрах не осаждали. Отобранную аликвоту суспензии наночастиц непосредственно помещали в реакционную ёмкость, используемую для разложения образцов в автоклавах. Процесс разложения суспензий наночастиц приведён ниже.

2.4.3. Элементный анализ исходных образцов и выделенных фракций

Перед определением элементного состава исходных образцов и выделенных из них частиц, осажённых на фильтрах, методами АЭС-ИСП и МС-ИСП их разлагали в смеси кислот в автоклавах. Также в автоклавах разлагали суспензии наночастиц, выделенные из

образцов вулканических пеплов методом седиментации, для проведения оценки возможности прямого анализа данных наночастиц методом МС-ИСП.

Разложение образцов вулканического пепла и городской пыли для определения валового состава⁴. Исходные образцы вулканического пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, городской пыли Москвы и г. Карабаш, а также стандартные образцы *gabbro эссекитовое, andesite AGV-2, Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2* разлагали в смеси кислот в аналитических автоклавах «АНКОН-АТ-2» (Россия) [244,245]. Методика разложения была ранее подробно описана и успешно использовалась для анализа геологических образцов [246]. Навеску исследуемого образца массой 50 мг помещали внутрь тефлоновых реакционных ёмкостей вместе с 2 мл HF, 0.5 мл HNO₃ и 0.05 мл раствора, содержащего 8 мг/л ¹⁴⁶Nd, 5 мг/л ¹⁶¹Dy и 3 мг/л ¹⁷⁴Yb (пояснения приведены ниже). Реакционные ёмкости закрывали крышками и оставляли при комнатной температуре в течение 6-8 ч. Затем реакционные ёмкости открывали, помещали на плитку и растворы упаривали досуха при температуре 170-180 °С. После охлаждения к каждому образцу добавляли 2 мл HF, 0.5 мл HClO₄, и 0.2 мл HNO₃, реакционные ёмкости закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах аналитических автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали 1 час при 160°С, 1 час при 180°С, 1 час при 200°С и 0.5 часа при 220°С. После охлаждения автоклавы открывали, реакционные камеры помещали на плитку и растворы упаривали досуха при температуре 170-180°С. Затем к каждому образцу добавляли 1 мл HCl и 1 мл HNO₃, реакционные ёмкости герметизировали и выдерживали при температуре 160°С в течение 1 часа. После чего автоклавы охлаждали, открывали и выпаривали растворы до сухого остатка. Затем к образцам снова добавляли 1 мл HCl и 1 мл HNO₃ и повторяли этапы нагревания при 160 °С и выпаривания до сухого остатка. Полученный сухой остаток растворяли в смеси 0.8 мл HCl и 0.8 мл HNO₃ при температуре 80-100°С и помещали в полипропиленовые пробирки, в которых объём раствора доводили до 10 мл при помощи деионизованной воды. Перед проведением анализа все растворы разбавляли в 5 раз и добавляли к ним раствор внутреннего стандарта – 10 мг/л индия. В качестве контрольных (холостых) опытов вышеописанные процедуры проводили в тефлоновых реакционных ёмкостях без образца. Конечные растворы использовали как контрольные.

Следует отметить, что некоторые элементы, содержащихся в образцах вулканического пепла и городской пыли, например, Na, Mg, Al, K, Ca, Ba, Rb, редкоземельные элементы, Pb, Th, U, могут образовывать труднорастворимые фториды в

⁴ разложение и элементный анализ образцов выполнен к.х.н. Карандашевым В.К., Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН

результате взаимодействия с HF в процессе разложения, которые могут серьёзно повлиять на результаты анализа. Кроме этого, неконтролируемые потери, которые происходят за счёт разбрызгивания при упаривании и/или переносе полученных растворов, также могут исказить результаты анализа. Именно для контроля за этими двумя процессами в применяемой методике использовали раствор, содержащий смесь стабильных высокообогащённых изотопов ^{146}Nd , ^{161}Dy и ^{174}Yb .

Данная методика разложения приводит к потерям Si (в виде летучего соединения SiF_4), а также Hg и As. Вследствие чего другую навеску исходного образца массой 50 мг использовали для извлечения Hg и As из исследуемых образцов при помощи азотной и соляной кислот (царской водки). Методика извлечения была подробно описана и применялась для анализа почв, грунтов и донных отложений [247]. Она заключается в перемешивании и нагреве смеси исходного образца и царской водки. В последующем полученный раствор фильтровали через беззольные бумажные фильтры (синяя лента, АрехLab, Россия), а после разбавляли деионизованной водой и добавляли к ним раствор внутреннего стандарта – 10 мг/л индия перед анализом методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Разложение фракций частиц, осажённых на фильтрах. Разложение фильтров с осажёнными частицами, а также контрольных образцов также проводили в аналитических автоклавах. Методика разложения была ранее описана и опробована ранее [16]. Фильтры помещали внутрь тefлоновых реакционных ёмкостей. Смесь кислот (0.5 мл HNO_3 и 1 мл HCl) добавляли в реакционные ёмкости, внутри которых находятся фильтры. Затем реакционные ёмкости закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах аналитических автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали в течение 1 ч при 160 °С, 2 ч при 180 °С и 1 ч при 200 °С. После охлаждения автоклавы открывали и полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки, где их объём доводили до 10 мл при помощи деионизованной воды. Перед анализом методами АЭС-ИСП и МС-ИСП внутренний стандарт 10 мг/л индия добавляли к каждому раствору. В качестве контрольных опытов вышеописанные процедуры проводили в тefлоновых реакционных ёмкостях без образца. Конечные растворы использовали как контрольные.

Разложение суспензий наночастиц. Суспензию наночастиц выделяли из образцов вулканического пепла методом седиментации, описанным ранее в 2.4.1, поскольку он доступен практически в любой лаборатории и его применение не требует использования специального оборудования. Для каждого образца вулканического пепла суспензию наночастиц выделяли в трёх повторениях, которые в дальнейшем смешивали в единую суспензию для преодоления возможных погрешностей, возникающих из-за

неоднородности природных образцов. Из полученной единой суспензии, объём которой составил 54 мл, отбирали дозатором аликвоты объёмом 6 мл для их кислотного разложения и подкисления. Этапы разложения и подкисления выполняли в трёх повторениях. В качестве контрольных опытов образцы, содержащие деионизованную воду вместо суспензий наночастиц, готовили в трёх повторениях в соответствии с процедурами разложения и подкисления суспензий наночастиц. Процедуры разложения и подкисления суспензий наночастиц вулканического пепла приведены ниже.

Процедура разложения суспензий аналогична процедуре разложения исходных образцов, описанной ранее. Аликвоту суспензии наночастиц объёмом 6 мл помещали в тефлоновые реакционные ёмкости, в которые также добавляли 0.05 мл раствора изотопов 8 мг/л ^{146}Nd , 5 мг/л ^{161}Dy и 3 мг/л ^{174}Yb . Полученный раствор в открытых сосудах упаривали досуха на плитке. Смесь концентрированных кислот (1 мл HF, 0.3 мл HClO₄ и 0.3 мл HNO₃) добавляли к сухому остатку. Затем реакционные ёмкости закрывали крышками, герметизировали в титановых кожухах аналитических автоклавов и выдерживали при температурах 160, 180, 200 и 220 °С в течение 1, 1, 1 и 0.5 ч соответственно. После охлаждения реакционные ёмкости открывали, помещали на плитку и упаривали при температуре 170-180 °С растворы до сухого остатка. Для разрушения фторидов сухой остаток дважды обрабатывали смесью 1 мл HCl и 0.5 мл HNO₃ в автоклавах при температуре 160 °С (1 ч) с последующим упариванием до сухих солей. Затем сухой остаток растворяли в смеси 0.2 мл HCl и 0.2 мл HNO₃ при 80-100 °С. Полученный раствор переносили в полипропиленовые пробирки, добавляли внутренний стандарт (10 мг/л родий) и объём доводили до 6 мл с помощью деионизованной воды перед анализом методом МС-ИСП.

Подкисление суспензий наночастиц. С целью проведения прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП аликвоту объёмом 6 мл, отобранную из единой суспензии (смесь суспензий наночастиц, выделенных методом седиментации (2.4.1) в трёх повторениях) подкисляли до 4 % HNO₃. Внутренний стандарт – 10 мг/л родий – добавляли к каждой подкислённой аликвоте суспензии наночастиц вулканического пепла. Суспензии наночастиц, а также стандартные растворы, используемые для калибровки, готовили с одинаковой концентрацией HNO₃ для устранения кислотного эффекта и эффекта памяти в системе ввода масс-спектрометра.

Следует отметить, что при проведении работ по оценке возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП, для калибровки масс-спектрометра использовали многоэлементный стандартный раствор (ICP-MS-68A-A), содержащий родий, вследствие чего в качестве внутреннего стандарта в полученные

растворы и суспензии после процедуры разложения и подкисления, соответственно, добавляли 10 мг/л родий.

Атомно-эмиссионный анализ. Содержание Na, Ba, Mg, Al, Si, P, S, Cr, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr и Zn в исследуемых образцах определяли методом АЭС-ИСП (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, США). Перед проведением многоэлементного анализа спектрометр настраивали на устойчивые (*англ. robust*) параметры работы [246]:

- выходная мощность генератора 1200 Вт;
- отражённая мощность <5 Вт;
- тип распылителя VeeSpray;
- расход плазмообразующего потока Ar 12 л/мин;
- расход вспомогательного потока Ar 0.5 л/мин;
- расход потока Ar в распылителе 0.6 л/мин;
- расход анализируемого образца 1.8 мл/мин;

Перечень определяемых элементов, используемые аналитические линии и возможные спектральные помехи приведены в таблице 4.

Таблица 4. Перечень элементов, определяемых методом АЭС-ИСП, используемые спектральные линии и основные спектральные помехи

Элемент	Аналитическая линия, нм.	Тип линии	Возможные спектральные помехи	
			Мешающие элементы (длины волн линий, нм) и тип линий	$C_{\text{опред}}/C_{\text{мешающего}}$, при котором начинает сказываться влияние спектральных помех
1	2	3	4	5
Na	588.995	I	Sc (589.000) II	1:20
	818.326	I	Sc (818.326) I	1:5
Mg	279.553	II	–	–
	285.213	I	Mo (285.213)	1:10000
Al	396.152	I	–	–
Si	251.610	I	–	–
P	178.284	I	–	–
	185.942	I	–	–
S	182.040	I	–	–
Cr	267.716	II	Lu (267.725) I	1:20
K	766.490	I	Fe (766.530) II	1:450
	769.869	I	–	–
In	410.176	I	–	–
Ca	317.933	II	B (317.933) II	1:1
			Y (317.941) II	1:9
			Na (317.906) I	1:50
	393.366	II	Ce (393.373) II	1:2000
	422.673	I	Al (422.682) II	1:90
Ti	334.941	II	V (422.662) I	1:70
			Cr (334.932) I	1:10000
			Ni (334.924) II	1:70
Mn	257.610	II	Tb (334.942) II	1:200
			Sc (336.127) II	1:10
V	292.402	II	Fe (292.385)	1:3000

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
Fe	233.280	II	Se (233.280) I	1:10
			W (233.276) I	1:150
		II	Nb (233.288) II	1:100
			Hf (233.297) II	1:10
	259.940		Ta (259.940) I	1:4000
Ni	221.647	II	–	–
	231.604		Tl (231.598) I	1:10000
Cu	204.379	II	Ge (204.377) I	1:30
	324.754		Eu (324.755) I	1:1200
			Sc (342.752) I	1:250
Zn	206.200	II	Nb (206.197) II	1:1500
	213.856		Cu (213.853) I	1:400
			Ni (213.858) II	1:650
			Fe (213.859) I	1:4200
Ba	455.403	II	Zr (455.397) II	1:3700
Sr	404.771	II	Cr (407.768) I	1:30000
	421.552		Rb (421.556) I	1:300000

I – атомная линия; II – ионная линия

Перед определением Р и S проводили продувку полихроматора аргоном в течение 1 ч. Время интегрирования при измерениях составляло 5 с. Определение содержания элементов в водных растворах проводили количественным методом с использованием эталонных растворов, содержащих 0.5 и 10 мг/л определяемых элементов. Содержание элементов в пробах рассчитывали с использованием программного обеспечения спектрометра. Предел обнаружения (ПО) рассчитывали следующим образом:

$$ПО = C_i + 3 \cdot S_0(C_i), \quad (5)$$

где: C_i - среднее значение содержания элемента i при измерениях контрольных образцов;

$S_0(C_i)$ - стандартное отклонение для элемента i при измерениях контрольных образцов.

Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0,2 при измерении содержания этих элементов до $5 \cdot ПО$ и не превышало 0,1 при измерении содержания $> 5 \cdot ПО$.

Масс-спектральный анализ. Содержание элементов (Ni, Cu, Co, Cr, As, Se, Y, Ag, Zn, Cd, Sn, Te, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, и U) в наночастицах, осаждённых на фильтрах, и исходных образцах определяли методом МС-ИСП (X-7, Thermo Scientific, США). В качестве внутреннего стандарта использовали In. Анализ проводили при следующих параметрах:

- выходная мощность генератора: 1250 Вт;
- распылитель: полиамидный устойчивый к плавиковой кислоте PolyCon;

- конусы: никелевые;
- горелка: кварцевая с инжектором X серия;
- распылительная камера: кварцевая охлаждаемая (3 °С);
- расход плазмообразующего потока Ar: 13 л/мин;
- расход вспомогательного потока Ar: 0.9 л/мин;
- расход потока Ar в распылителе: 0.9 л/мин;
- расход анализируемого образца: 0.8 мл/мин;

Основные параметры процедуры измерения масс-спектров приведены ниже:

- режим работы детектора: двойной (счет импульсов и аналоговый);
- режим сканирования: Обзорный (Survey Scan) и по точкам (Peak Jumping).

При проведении экспериментов по оценке возможностей прямого анализа суспензий наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП концентрации Al, Fe, Y, La, Ce, Pr, Gd, Ho, Ni, Cu, Se, Sn, Te, Tl, Pb, Bi, и Th в данных суспензиях после их разложения и подкисления определяли методом МС-ИСП (Agilent 7900, Япония). Содержание Al, As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Ti, V и Zn во фракциях подвижных форм элементов, выделенных из образцов городской пыли г. Карабаш деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя, также определяли данным методом. В качестве внутреннего стандарта использовали Rh. Анализ⁵ проводили при следующих параметрах:

- выходная мощность генератора: 1550 Вт;
- распылитель: MicroMist;
- конусы: никелевые;
- горелка: кварцевая с инжектором D серия;
- распылительная камера: двухпроходная кварцевая Скотта
- расход плазмообразующего потока Ar: 15 л/мин;
- расход вспомогательного потока Ar: 1.05 л/мин;
- расход потока Ar в распылителе: 1.05 л/мин;
- расход анализируемого образца: 1.0 мл/мин;

Перечень определяемых элементов и используемые изотопы приведены в таблице 5.

⁵ Анализ форм элементов городской пыли, подкислённых и разложенных суспензий вулканического пепла выполнен при помощи к.х.н. Н. Н. Федюниной, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»

Таблица 5. Перечень элементов, определяемых МС-ИСП, и используемые изотопы

Определяемый элемент	Массы используемых изотопов	Определяемый элемент	Массы используемых изотопов	Определяемый элемент	Массы используемых изотопов
Mg	24, 25, 26	As	75	Ce	140, 142
Al	27	Se	77, 78, 82	Pr	141
P	31	Y	89	Nd	143, 145, 146
S	32, 34	Mo	95, 98	Gd	154, 155, 157, 160
Ti	47, 49	Rh	103	Dy	161, 163, 164
V	51	Ag	107, 109	Ho	165
Cr	52, 53	Cd	111, 114	Hg	199, 200, 201, 202
Mn	55	In	115	Tl	203, 205
Fe	54, 56, 57	Sn	118, 120	Pb	206, 207, 208
Co	59	Sb	121, 123	Bi	209
Ni	60, 62	Te	125, 126	Th	232
Cu	63, 65	Ba	135, 138	U	238
Zn	66, 68	La	139		

Определение элементов в образцах проводили количественным методом с использованием эталонных растворов, содержащих от 1 до 500 мкг/л определяемых элементов. Обработку масс-спектров и расчёты содержания элементов в пробах проводили с использованием соответствующего программного обеспечения масс-спектрометров. Концентрации определяемых элементов рассчитывали, как среднее значение, измеренное по их изотопам. Предел обнаружения рассчитывали в соответствии с формулой 5.

Таким образом, при анализе растворов, полученных в результате разложения исходных образцов и фильтров с осаждёнными частицами, применяли два метода: АЭС-ИСП и МС-ИСП. АЭС-ИСП использовали для определения основных макроэлементов в исследуемых образцах (Na, Mg, Si, Al, P, S, K, Ca, Ti, Mn и Fe) и некоторые примесных элементов (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba). Используемые аналитические линии и возможные спектральные помехи приведены в таблице 4. МС-ИСП применяли для определения примесных элементов, перечень которых и используемые изотопы приведены в таблице 5. Следует отметить, что применение двух независимых методов анализа позволили дополнительно провести контроль правильности измерения для каждого исследуемого образца посредством сопоставления полученных концентраций таких элементов, как V, Cu, Zn, Sr и Ba, которые можно надёжно определить обоими методами [246].

Контроль стадии растворения образцов проводили методом «введено – найдено» по результатам масс-спектрального определения ^{146}Nd , ^{161}Dy и ^{174}Yb в анализируемых

растворах. Правильность методик разложения исходных образцов пепла и пыли подтверждали с использованием стандартных образцов горных пород.

2.5. Расчёт индекса геоаккумуляции, коэффициентов обогащения и концентрирования

Для оценки загрязнения образцов окружающей среды различными элементами обычно используют индекс геоаккумуляции ($I_{\text{Гео}}$) [65,248], который рассчитывается по следующей формуле:

$$I_{\text{Гео}} = \log_2 \left[\frac{C_{\text{элемент}}}{1,5B_{\text{элемент}}} \right], \quad (6)$$

где $C_{\text{элемент}}$ – концентрация элемента в исследуемом образце;

$B_{\text{элемент}}$ – фоновое значение концентрации элемента;

Коэффициент 1,5 используется для уменьшения влияния возможных вариаций в фоновых значениях концентраций.

Классификация индексов геоаккумуляции приведена в приложении 5.

Коэффициент обогащения (**КО**) часто используют при оценке уровня загрязнения окружающей среды [116,249,250]. В большинстве случаев он рассчитывается следующим образом:

$$\text{КО} = \frac{\left(\frac{C_{\text{элемент}}}{C_{\text{опорное}}} \right)_{\text{образец}}}{\left(\frac{C_{\text{элемент}}}{C_{\text{опорное}}} \right)_{\text{фон}}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{элемент}}$ – концентрация изучаемого элемента;

$C_{\text{опорное}}$ – концентрация референтного элемента, используемого для нормализации.

Следует отметить, что в качестве референтного элемента обычно используют Al [116,249,250].

КО позволяют оценить концентрации микроэлементов с учётом возможных изменений в минеральном составе в соответствующих выделенных фракциях. Данный подход целесообразен при оценке уровня загрязнения окружающей среды, поскольку позволяет определить уровень антропогенной нагрузки на образцы окружающей среды, например, пыли, учитывая природные вариации их состава. Классификация коэффициентов обогащения приведена в приложении 6.

Тем не менее, при оценке вклада наночастиц в загрязнение экосистем предпочтительно проводить оценку концентрирования элементов в наночастицах окружающей среды относительно их исходных образцов. Коэффициенты концентрирования (**КК**), демонстрирующие степень концентрирования элементов в

наночастицах относительно исходных образцов, были рассчитаны в настоящей работе в соответствии со следующей формулой:

$$KK = \frac{C_{\text{элемента (наночастицы)}}}{C_{\text{элемента (исходный образец)}}, \quad (8)$$

где $C_{\text{элемент (наночастицы)}}$ – концентрация исследуемого элемента во фракции наночастиц, выделенных в ВСК;

$C_{\text{элемент (исходный образец)}}$ – концентрация исследуемого элемента в исходном образце вулканического пепла.

2.6. Метод сравнения результатов элементного анализа

Для сравнения значений содержаний элементов в наночастицах вулканического пепла, определенных при прямом анализе методом МС-ИСП и анализе суспензий данных наночастиц после их кислотного разложения (далее – непрямым анализ), использовали следующий подход.

В связи с отсутствием стандартного образца наночастиц вулканического пепла сравнение результатов анализа проводили с учётом неопределённостей результатов определения концентраций элементов после непрямого и прямого анализов ($C_{\text{среднее}} \pm U$, где $U = 2 * CO$). Относительное расхождение результатов (B) анализов рассчитывали в соответствии с рекомендациями [251] следующим образом:

$$B = \frac{[\max(C_{\text{прямой}}; C_{\text{непрямой}}) - U_1] - [\min(C_{\text{прямой}}; C_{\text{непрямой}}) + U_2]}{C_{\text{непрямой}}} \times 100, \quad (9)$$

где $C_{\text{прямой}}$ и $C_{\text{непрямой}}$ – концентрации, полученные после прямого и непрямого анализа соответственно;

U_1 и U_2 – неопределённости результатов анализа концентраций, выбранные в соответствии с максимумом и минимумом данных концентраций.

При значениях $B \leq 0$ значительная разница между концентрациями отсутствует. При значениях $B > 0$ оценено относительное расхождение результатов прямого и непрямого анализа.

ГЛАВА 3: ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА

3.1. Сравнительное изучение методов выделения наночастиц: фильтрации, седиментации и проточного фракционирования в ВСК

В данной части работы на примере выделения наночастиц из образцов вулканического пепла проведено сравнительное изучение методов разделения: мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК, которые широко применяют в исследовании различных объектов окружающей среды [13,19,20,81,100–102,108–110,139]. Сравнение применяемых методов разделения проводили на основе статистического сопоставления результатов определения гранулометрического и элементного состава выделенных фракций частиц вулканического пепла.

3.1.1. Изучение гранулометрического состава и морфологии выделенных фракций наночастиц

Фракции наночастиц вулканического пепла, выделенные методами мембранной фильтрации, седиментации и фракционированием в ВСК, изучали методами ЛД и СЭМ. Гранулометрический состав выделенных фракций представлен на рисунке 13. Микрофотографии соответствующих фракций наночастиц продемонстрированы на рисунке 15. Согласно рисунку 13 методы фильтрации и фракционирования в ВСК позволяют выделить фракции частиц размером менее 400 нм из всех образцов вулканического пепла. Для метода фильтрации положение максимума размерного распределения частиц варьировалось в узком диапазоне 30-40 нм, а гранулометрический состав составлял от нескольких нанометров до 150, 250 и 400 нм для образцов пеплов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской соответственно. Для метода фракционирования в ВСК положение максимума размерного распределения частиц варьировалось от 30 до 140 нм, а гранулометрический состав составлял около 10-60, 50-350 и 20-350 нм в зависимости от образца. Метод седиментации в основном позволяет выделить частицы размером менее 400 нм ($\geq 95\%$); положение максимума размерного распределения варьировалось около 90, 110 и 100 нм для образцов пеплов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской соответственно, и гранулометрический состав составлял 10-350, 40-350 и 20-350 нм в зависимости от образца. Тем не менее следует отметить, что фракция частиц, выделенная седиментацией, также содержит субмикронные частицы размером в диапазоне 400-900 нм. Положение максимума данной субфракции субмикронных частиц соответствовало размеру около

600 нм для всех исследуемых образцов. Количество субмикронных частиц составляло менее 5 % от всей выделенной фракции.

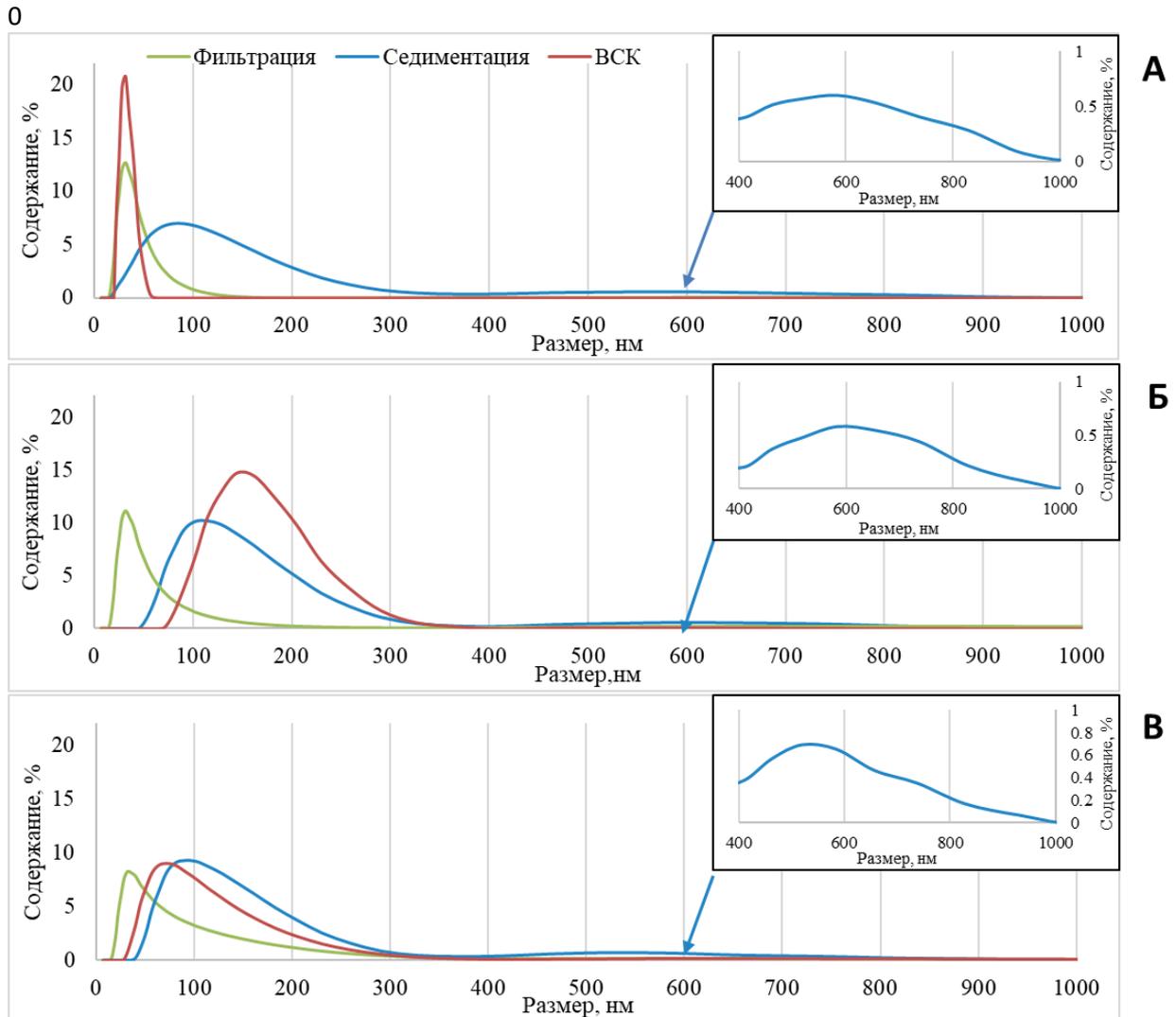


Рисунок 13. Гранулометрический состав фракций наночастиц вулканического пепла Пуеуэ (А), Толбачик (Б) и Ключевской (В) по данным лазерной дифракции

Согласно результатам измерения гранулометрического состава мембранная фильтрация позволяет выделить меньшие по размеру фракции наночастиц. Более крупные частицы в основном удерживаются на поверхности фильтра, хотя размер этих частиц был меньше размера пор мембраны. Данная закономерность согласуется с опубликованными данными о взаимодействии разделяемых частиц с материалом фильтрационной мембраны [186,252]. В результате этого взаимодействия может происходить агрегация разделяемых частиц на поверхности мембраны и, следовательно, забивание мембранных пор.

Следует отметить, что гранулометрический состав фракций наночастиц, выделенных методом седиментации из всех исследуемых образцов вулканического пепла, сопоставим.

Гранулометрические составы фракций наночастиц образцов пепла Толбачик и Ключевской, выделенных методами фракционирования в ВСК и седиментации, сопоставимы. В свою очередь, гранулометрический состав фракции наночастиц образца пепла Пуеуэ, выделенной в ВСК, аналогичен гранулометрическому составу соответствующей фракции, выделенной методом мембранной фильтрации. Наблюдаемые вариации в гранулометрическом составе можно объяснить особенностями минерального состава вулканического пепла. Например, андезит (один из основных минералов, содержащихся в вулканическом пепле [253]) определяет свойства электростатического взаимодействия между разделяемыми частицами [254], в состав которых он входит, под действием центробежных сил в ВСК. В частности, при фракционировании образцов вулканического пепла Пуеуэ, в основном, состоящих из андезита [253], в ВСК наблюдали адгезию разделяемых частиц на поверхности разделительной трубки, что уменьшило количество выделенных наночастиц. Данное явление наблюдали во всех параллельных экспериментах по выделению наночастиц из образцов пепла Пуеуэ методом фракционирования в ВСК.

Следует отметить, что цель данной части исследования состоит в проведении сравнительного изучения методов разделения: мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК. Некоторые параметры эксперимента, например, масса исходного образца вулканического пепла (1 г) и объём деионизованной воды (20 мл), были одинаковыми во всех трёх методиках, применяемых для выделения фракции наночастиц. Использование одинаковых параметров (масса разделяемого образца и объём используемой воды) в трёх методиках позволяет корректно сравнить методы и выявить их ограничения и преимущества на основе сопоставления гранулометрического и элементного состава выделенных фракций.

Наночастицы во всех фракциях, выделенные из трёх исследуемых образцов независимо от методов разделения, имеют сферическую и эллипсоидную форму с гладкой поверхностью (рисунок 15). Было высказано предположение, что исследуемые наночастицы образованы в результате высокотемпературных процессов, происходящих во время извержения [255,256]. Субмикронные частицы, обнаруженные в выделенной седиментацией фракции, имеют неправильную форму и, скорее всего, образованы в результате фрагментации более крупных частиц во время извержения [255,256].

Кроме того, на основе представленных микрофотографий составили графики гранулометрического состава частиц (рисунок 14), изучаемых методом СЭМ. Гранулометрический состав на рисунках 14 и 15 сопоставим. Тем не менее, следует отметить, что методом СЭМ изучали только часть выделенных частиц, а не всю выделенную фракцию. Таким образом, результаты, полученные методом СЭМ, подтверждают результаты определения гранулометрического состава методом ЛД.

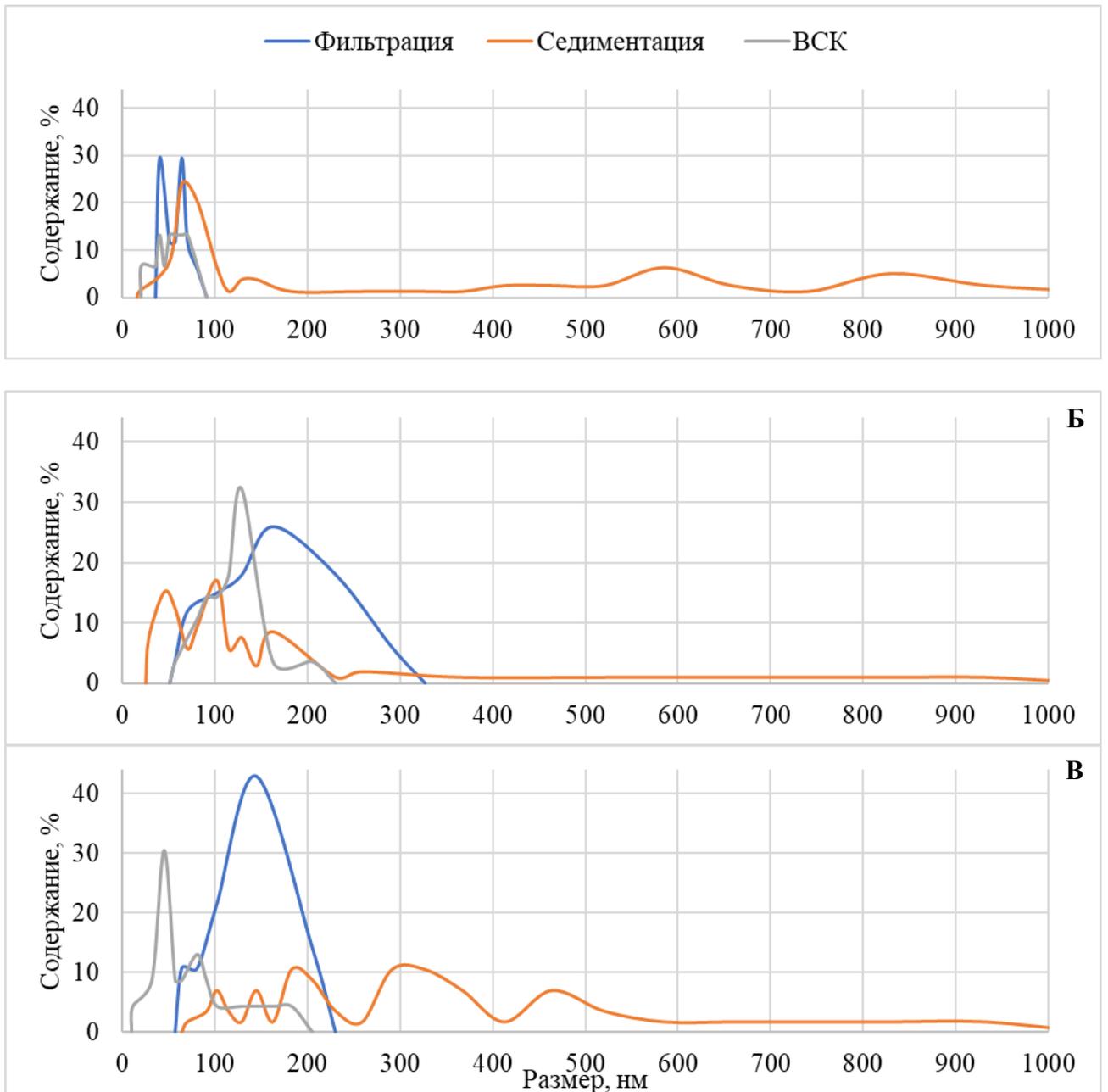


Рисунок 14. Гранулометрический состав фракций наночастиц вулканического пепла Пуеуэ (А), Толбачик (Б) и Ключевской (В) по данным сканирующей электронной микроскопии

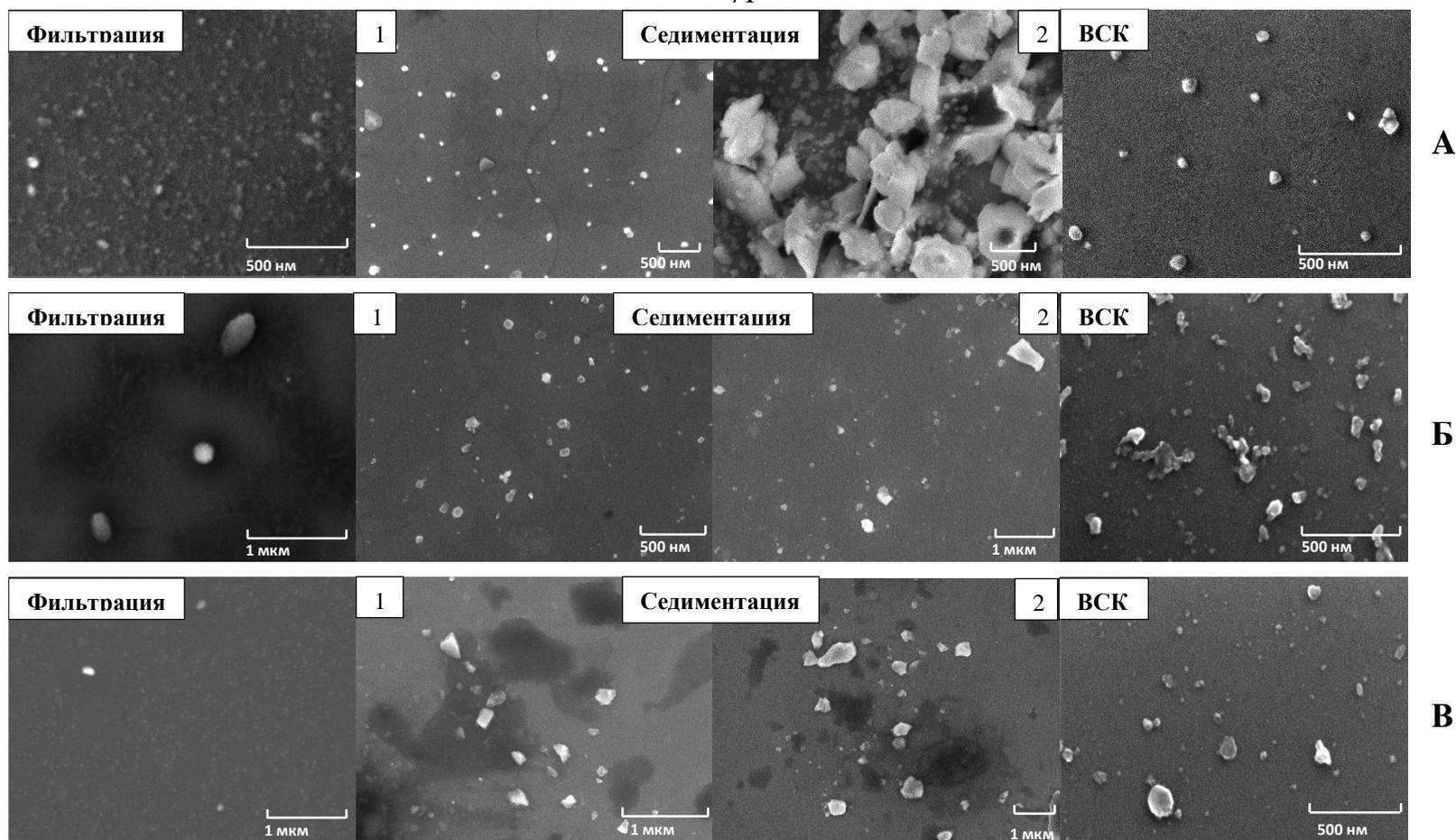


Рисунок 15. Микрофотографии фракций наночастиц, выделенных из образцов пепла вулканов Пуеуэ (А), Толбачик (Б), Ключевской (В) методами фильтрации, седиментации и проточного фракционирования в ВСК. Для фракции, выделенной седиментацией, частицы размером < 400 нм и 400–900 нм изображены на микрофотографиях 1 и 2 соответственно; частицы размером < 400 нм также частично представлены на микрофотографии 2

3.1.2. Массы выделенных фракций наночастиц

При взвешивании фракций наночастиц после их выделения из исходных образцов зачастую сложно получить точное значение массы. Для преодоления данного ограничения использовали подход к определению массы, основанный на расчёте найденных концентраций элементов в наночастицах вулканического пепла. Частицы вулканического пепла имеют минеральную структуру, состоящую в основном из алюмосиликатов, и их элементный состав может быть представлен как сумма оксидов макроэлементов. Например, базальт состоит из 45–55 % SiO_2 , 14 % и больше Al_2O_3 , 5–14 % FeO , MgO в диапазоне от 5 до 12 %, около 10 % CaO , 2–6 % щелочей и 0.5–2.0 % TiO_2 [257]. Найденные методами АЭС-ИСП и МС-ИСП количества макроэлементов (Si, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe) в выделенных фракциях частиц пересчитывали на соответствующие оксиды (SiO_2 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3), а общее количество всех оксидов использовали, как представительные массы фракций наночастиц. Найденные методами АЭС-ИСП и МС-ИСП количества перечисленных макроэлементов приведены в приложение 7.

Результаты расчёта масс наночастиц, выделенных методами мембранной фильтрации, седиментации и ВСК из всех исследуемых образцов пеплов, представлены в таблице 6. Масса фракции наночастиц, выделенная мембранной фильтрацией, на порядок ниже масс фракций, выделенных седиментацией и в ВСК. Массу фракции наночастиц, выделенной мембранной фильтрацией из образца пепла Ключевской, нельзя определить при использовании описанного выше подхода. Концентрация кремния, который является основным элементом матрицы частиц пеплов (SiO_2 : 45 – 55%), в данной фракции находилась ниже пределов обнаружения. Следует отметить, что концентрации K и Ti в данной фракции также находились ниже пределов обнаружения. Таким образом, количество частиц в рассматриваемой фракции недостаточно для определения большинства элементов, в частности, кремния. Как уже отмечалось, в результате взаимодействия разделяемых частиц и используемой мембраны может происходить агрегация частиц и забивание мембранных пор.

Массы и соответствующие значения стандартного отклонения (CO) фракций наночастиц пеплов Толбачик и Ключевской, выделенные седиментацией и в ВСК, отличались незначительно. Масса наночастиц Пуеуэ, выделенных в ВСК, (0.06 ± 0.02 мг) в три раза ниже, чем масса фракций, выделенных седиментацией (0.22 ± 0.09 мг) и в 2 раза выше массы наночастиц, выделенных фильтрацией (0.03 ± 0.01 мг). Данное расхождение в

массах согласуется с результатами анализа гранулометрического состава, описанного ранее (взаимодействие частиц со стенками разделительной трубки).

Таблица 6. Рассчитанные массы наночастиц, выделенные из образцов вулканического пепла методами фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК

Образец	Рассчитанные массы фракций наночастиц, мг		
	Фильтрация	Седиментация	ВСК
Пуеуэ	0.03 ± 0.01	0.22 ± 0.09	0.06 ± 0.02
Толбачик	0.03 ± 0.01	0.38 ± 0.06	0.45 ± 0.07
Ключевской	-*	0.31 ± 0.03	0.51 ± 0.05

*Массу фракции не рассчитывали, поскольку концентрации Si, K и Ti находились ниже соответствующих пределов обнаружения.

3.1.3. Изучение элементного состава выделенных фракций

Содержания макро- и микроэлементов в исходных образцах, а также в соответствующих фракциях наночастиц, рассчитанные относительно масс выделенных наночастиц образцов вулканического пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, представлены в таблице 7. Найденные методами АЭС-ИСП и МС-ИСП количества макро- и микроэлементов в выделенных фракциях приведены в приложение 7. Также оценивали повторяемость, выраженную относительным стандартным отклонением (СОС) результатов определения элементного состава выделенных фракций.

Как было сказано выше, массы фракций, выделенных методом мембранной фильтрации, на порядок ниже, чем массы фракций, выделенных методами седиментации или фракционирования в ВСК. Вследствие этого концентрации большинства микроэлементов и некоторых макроэлементов во фракции наночастиц, выделенных методом мембранной фильтрации, находились ниже пределов обнаружения (за исключением Cd, Tl, Pb, La, Pr, Nd, Gd и Dy в образце пепла Пуеуэ; Ni, Cu, Tl, Pb, La, Pr и Nd в образце пепла Толбачик). Следует отметить, что нельзя определить концентрации элементов во фракции наночастиц, выделенной методом мембранной фильтрации из образца вулканического пепла Ключевской, поскольку невозможно определить массу данной фракции. Причинами того, что концентрации большинства элементов в данных фракциях наночастиц находятся ниже пределов обнаружения, могут служить их гранулометрический состав (3.1.1) и незначительная масса (3.1.2). Размер частиц в упомянутых фракциях составил менее 150, 250 и 400 нм для образцов пеплов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, соответственно, несмотря на то, что величина размера пор мембран, используемых при фильтрации, была больше и составляла 450 нм. Таким образом, было сделано предположение, что разделяемые частицы образцов

вулканического пепла взаимодействовали с материалом используемой мембраны, агрегировали, частично забивали поры мембраны и удерживались на её поверхности. Необходимо отметить, что значения ОСО для найденных концентраций составили от 11 % до 52 % для образцов пеплов Пуеуэ и Толбачик.

Во фракциях наночастиц, выделенных седиментацией, удалось определить концентрации большинства элементов, за исключением Ni, Cu, As, Se, Sn, Te и Hg в образце пепла Пуеуэ, Cd и Sn в образце пепла Толбачик, As, Se, Sn и Bi в образце пепла Ключевской, которые находились ниже пределов обнаружения. Значения ОСО варьировались в диапазоне от 6 % до 52 % для образца пепла Пуеуэ (большинству концентраций элементов соответствовали значения ОСО около 50%), от 3 % до 32 % для образца пепла Толбачик и от 1 % до 22 % для образца пепла Ключевской.

Следует отметить, что при фракционировании образца вулканического пепла Пуеуэ наблюдали адгезию частиц внутри разделительной трубки ВСК (описано выше в 3.1.1), вследствие чего масса выделенной фракции наночастиц пепла Пуеуэ была относительно небольшая и составляла 0.06 ± 0.02 мг. По этой причине концентрации таких микроэлементов, как Cu, As, Se и Te, во фракции наночастиц, выделенной в ВСК из образца пепла Пуеуэ, находились ниже пределов обнаружения. В свою очередь, концентрации трёх микроэлементов (Ni, As и Se) во фракции наночастиц образца пепла Ключевской, выделенной в ВСК, находились ниже пределов обнаружения. Во фракции наночастиц, выделенных в ВСК из образца пепла Толбачик, определили все изучаемые микроэлементы. Значения ОСО варьировались в диапазоне от 6 % до 47 % для пепла Пуеуэ, от 3 % до 30 % пепла Толбачик и от 1 % до 21 % пепла Ключевской.

В целом, концентрации микроэлементов, например, Ni, Cu, As, Se, Te, Hg, Tl и др., во фракциях наночастиц, выделенных в ВСК из образцов пеплов Толбачик и Ключевской, в среднем в 2-3 раза выше, чем в соответствующих фракциях, выделенных седиментацией. Выявленную закономерность можно объяснить следующим образом.

Как упоминалось ранее, наночастицы вулканического пепла, как и другие наночастицы окружающей среды, аккумулируют различные вещества и элементы в большей степени, чем субмикронные частицы пепла. Следует подчеркнуть, что фракция наночастиц, выделенная в ВСК, содержит частицы размером только < 400 нм, в отличие от выделенной седиментацией фракции, которая помимо частиц размером < 400 нм также содержит субмикронные частицы размером от 400 до 900 нм (рисунок 13). Таким образом, величина отношения площади поверхности выделенных в ВСК частиц к их массе больше, чем соответствующий показатель для частиц, выделенных методом седиментации. Следовательно, для фракций частиц, выделенных в ВСК из образцов вулканических

пеплов Толбачик и Ключевской, характерны более высокие концентрации микроэлементов, чем для соответствующих фракций, выделенных седиментацией.

Тем не менее следует отметить, что данная закономерность не свойственна образцу вулканического пепла Пуеуэ. Концентрации микроэлементов во фракциях, выделенных седиментацией и в ВСК из образца пепла Пуеуэ, в целом, сопоставимы. Причиной этого может служить адгезия частиц, происходящая во время их фракционирования внутри разделительной трубки в ВСК. Данное явление обсуждалось ранее в 3.1.1. Однако, вопреки обнаруженному взаимодействию частиц пепла Пуеуэ со стенками трубки число концентраций элементов в выделенной фракции, находящихся выше пределов обнаружения, больше, чем во фракции, выделенной методом мембранной фильтрации. ВСК приводит к меньшим потерям наночастиц, чем мембранная фильтрация, и, следовательно, результаты выделения наночастиц более количественны.

Результаты сравнения значений ОСО демонстрируют, что повторяемость была наименьшей для фильтрации, как метода разделения, для всех исследуемых образцов. Полученные значения ОСО результатов анализа фракций частиц, выделенных методами седиментации и фракционирования в ВСК, сопоставимы. В свою очередь, вне зависимости от применяемого метода разделения значения ОСО результатов анализа фракций образцов пеплов Толбачик и Ключевской, для которых не характерно явление адгезии, ниже, чем значения ОСО результатов анализа фракций образца пепла Пуеуэ. Следует отметить, что высокие значения ОСО (~ 50 %) для концентраций некоторых микроэлементов в наночастицах пепла Пуеуэ можно объяснить их низким содержанием в данных наночастицах, близким к значениям соответствующих пределов обнаружения ($\leq 2 \cdot \text{ПО}$). Например, значениям концентраций элементов La (13 ± 6 мкг/г), Dy (3 ± 1 мкг/г) и Cd (8 ± 3 мкг/г) во фракции наночастиц пепла Пуеуэ, выделенной методом мембранной фильтрацией, соответствовали значения ПО, равные 6, 2 и 3 мкг/г. Тем не менее, высокие значения ОСО также характерны для концентраций макроэлементов, например, Ti (24 ± 13 мг/г) и Si (167 ± 61 мг/г) во фракции наночастиц пепла Пуеуэ, выделенной мембранной фильтрацией, что значительно превышает соответствующие значения ПО (3 и 46 мг/г). Таким образом, был сделан вывод, что значения ОСО связаны с неоднородностью образцов пеплов, из которых выделяли фракции наночастиц, и с повторяемостью методов разделения. Исходя из полученных закономерностей можно сделать вывод о том, что образец пепла Ключевской оказался наиболее однородным, за которым далее следует образец пепла Толбачик, а затем образец пепла Пуеуэ, который можно отчётливо выделить среди двух других исследуемых образцов. Кроме этого, согласно найденным значениям ОСО можно заключить о том, что метод фракционирования в ВСК

характеризуется наиболее высокой повторяемостью, за которым, незначительно отличаясь, следует метод седиментации, а затем метод мембранной фильтрации.

Необходимо отметить, что пределы обнаружения при анализе фракций наночастиц, выделенных фильтрацией, были выше, чем при анализе фракций наночастиц, выделенных седиментацией и в ВСК, что также можно объяснить небольшим количеством выделенных при фильтрации наночастиц (3.1.2). Таким образом, метод фильтрации не рекомендуется применять в исследованиях, целью которых является получение данных об элементном составе фракций наночастиц в связи с высокими потерями частиц на материале мембраны.

Таблица 7. Концентрации макро- и микроэлементов в исходных образцах и фракциях наночастиц пеплов вулканов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, выделенных методами фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК (среднее значение \pm стандартное отклонение (S_0); $n = 3$)

Элемент	Пуеуэ				Толбачик				Ключевской*		
	Исходный образец	Фильтрация	Седиментация	ВСК	Исходный образец	Фильтрация	Седиментация	ВСК	Исходный образец	Седиментация	ВСК
	мг/г										
Na	36 \pm 4	31 \pm 9	77 \pm 35	31 \pm 2	28 \pm 3	26 \pm 4	22 \pm 6	10 \pm 2	24 \pm 2	27 \pm 2	23 \pm 2
Mg	< 0.03	10 \pm 2	3 \pm 1	4.0 \pm 0.7	20 \pm 2	30 \pm 11	22 \pm 4	20 \pm 4	28 \pm 3	34 \pm 9	22 \pm 2
Al	74 \pm 7	30 \pm 4	95 \pm 48	83 \pm 7	84 \pm 8	28 \pm 15	88 \pm 16	65 \pm 14	86 \pm 9	116 \pm 6	118 \pm 6
Si	н.о.**	167 \pm 61	210 \pm 32	296 \pm 11	н.о.**	159 \pm 84	153 \pm 22	206 \pm 11	н.о.**	147 \pm 15	216 \pm 10
P	0.57 \pm 0.05	2.4 \pm 0.5	3 \pm 1	3.3 \pm 0.7	3.0 \pm 0.2	4 \pm 2	10 \pm 1	16 \pm 1	0.8 \pm 0.1	2.8 \pm 0.3	1.6 \pm 0.1
K	8 \pm 1	< 8	24 \pm 11	13 \pm 1	20 \pm 2	< 8	14 \pm 3	6 \pm 1	8 \pm 0.8	1.8 \pm 0.1	4.9 \pm 0.8
Ca	57 \pm 6	101 \pm 25	38 \pm 12	49 \pm 15	51 \pm 5	73 \pm 21	45 \pm 9	28 \pm 6	57 \pm 6	108 \pm 4	63 \pm 5
Ti	3.6 \pm 0.4	24 \pm 13	9 \pm 4	4.3 \pm 1	11 \pm 1	85 \pm 22	8.8 \pm 0.5	12 \pm 4	6.4 \pm 0.6	< 5	18 \pm 2
Mn	0.67 \pm 0.05	2.7 \pm 0.3	2.7 \pm 0.4	0.8 \pm 0.2	1.0 \pm 0.1	2.1 \pm 0.5	1.6 \pm 0.5	2.0 \pm 0.2	1.1 \pm 0.1	1.9 \pm 0.3	1.8 \pm 0.1
Fe	62 \pm 6	18 \pm 6	52 \pm 13	39 \pm 2	69 \pm 7	81 \pm 27	112 \pm 19	200 \pm 20	62 \pm 6	77 \pm 8	101 \pm 5
	мкг/г										
Ni	0.7 \pm 0.1	< 273	< 37	49 \pm 4	9 \pm 1	997 \pm 141	128 \pm 4	280 \pm 14	22 \pm 2	67 \pm 19	< 26
Cu	16 \pm 2	< 316	< 43	< 47	240 \pm 25	748 \pm 286	843 \pm 177	2400 \pm 170	68 \pm 7	338 \pm 6	920 \pm 30
As	4.0 \pm 0.4	< 63	< 9	< 17	3.4 \pm 0.3	< 63	216 \pm 12	700 \pm 50	0.60 \pm 0.06	< 6.1	< 2
Se	1.6 \pm 0.2	< 334	< 46	< 60	< 2.5	< 333	101 \pm 21	300 \pm 10	< 0.7	< 32	< 34
Ag	0.10 \pm 0.01	< 2.7	1.0 \pm 0.1	6 \pm 1.	0.10 \pm 0.01	< 2.7	3.1 \pm 0.4	6.4 \pm 0.5	0.10 \pm 0.01	2.1 \pm .4	3.1 \pm 0.2
Cd	0.10 \pm 0.01	8 \pm 3	3 \pm 1	2.7 \pm 0.3	< 0.03	< 1.3	< 0.1	1.7 \pm 0.4	0.10 \pm 0.01	1.7 \pm 0.1	3.3 \pm 0.4
Sn	2.6 \pm 0.3	< 355	< 48	29 \pm 3	1.6 \pm 0.2	< 355	< 28	65 \pm 7	0.9 \pm 0.1	< 34	38 \pm 2
Te	< 0.07	< 12	< 1.6	< 2	< 0.05	< 12	5.7 \pm 1	27 \pm 4	< 0.05	2.3 \pm 0.1	9 \pm 2
Hg	< 0.08	< 10	< 1.4	9 \pm 3	0.10 \pm 0.01	< 10	11 \pm 3	29 \pm 7	0.10 \pm 0.01	7.9 \pm 0.1	36 \pm 2
Tl	0.50 \pm 0.05	13 \pm 1	9 \pm 4	11 \pm 1	0.20 \pm 0.02	23 \pm 7	8 \pm 1	19 \pm 1	0.10 \pm 0.01	3.3 \pm 0.1	7 \pm 1
Pb	23 \pm 2	135 \pm 71	177 \pm 66	160 \pm 13	7.0 \pm 0.7	168 \pm 53	55 \pm 17	240 \pm 20	3.0 \pm 0.3	9 \pm 1	62 \pm 3
Bi	0.20 \pm 0.02	< 4.7	11 \pm 6	35 \pm 3	0.10 \pm 0.01	< 4.7	7 \pm 1	35 \pm 5	0.10 \pm 0.01	< 0.5	6.1 \pm 0.2
La	29 \pm 3	13 \pm 6	36 \pm 18	40 \pm 1	21 \pm 2	8 \pm 3	17 \pm 3	38 \pm 3	7 \pm 1	6.5 \pm 0.2	13.0 \pm 0.5
Ce	66 \pm 7	< 637	82 \pm 40	84 \pm 3	51 \pm 5	< 637	41 \pm 8	95 \pm 8	18 \pm 2	15 \pm 1	31 \pm 2
Pr	8.6 \pm 0.9	3 \pm 1	11 \pm 6	11 \pm 1	7.5 \pm 0.8	3.3 \pm 0.7	6 \pm 1	14 \pm 1	2.8 \pm 0.3	2.5 \pm 0.3	4.5 \pm 0.2
Nd	37 \pm 4	15 \pm 3	50 \pm 23	48 \pm 2	33 \pm 3	15 \pm 6	28 \pm 6	63 \pm 4	13 \pm 1	12 \pm 1	22 \pm 1
Y	53 \pm 5	< 15	58 \pm 30	59 \pm 2	40 \pm 4	< 15	29 \pm 6	51 \pm 5	22 \pm 2	20 \pm 1	27 \pm 1
Gd	8.6 \pm 0.9	3.3 \pm 0.7	12 \pm 6	10 \pm 1	7.7 \pm 0.8	< 0.7	6.3 \pm 2	12 \pm 1	3.9 \pm 0.4	3.9 \pm 0.9	6.1 \pm 0.3
Dy	8.8 \pm 0.9	3 \pm 1	11 \pm 6	10.1 \pm 0.2	7.2 \pm 0.7	< 1.3	6 \pm 1	10 \pm 1	4.0 \pm 0.4	4.0 \pm 0.3	5.4 \pm 0.1
Ho	1.8 \pm 0.2	< 1.3	3 \pm 1	2.1 \pm 0.1	1.5 \pm 0.2	< 1.3	1.2 \pm 0.2	2.0 \pm 0.1	0.9 \pm 0.1	0.94 \pm 0.04	1.1 \pm 0.1
Th	8.6 \pm 0.9	< 4.7	9 \pm 4	15 \pm 1	3.2 \pm 0.3	< 4.7	3.3 \pm 0.6	8.0 \pm 0.7	0.60 \pm 0.06	0.94 \pm 0.05	1.50 \pm 0.04
U	2.3 \pm 0.2	< 0.7	2.5 \pm 1	3.3 \pm 0.1	1.7 \pm 0.2	< 0.7	1.1 \pm 0.2	1.8 \pm 0.4	0.50 \pm 0.05	0.41 \pm 0.04	0.93 \pm 0.04

* Концентрации элементов во фракции частиц пепла Ключевской, выделенной мембранной фильтрацией, не определены, поскольку нельзя рассчитать массу данной фракции.

**н.о. «не определено» в связи с удалением Si в виде SiF₄ во время процедуры разложения исходных образцов с HF;

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

В настоящей главе описаны результаты изучения фракций наночастиц вулканического пепла, выделенных при помощи мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК, методами ЛД и СЭМ и результаты их элементного анализа методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Показано, что с помощью методов мембранной фильтрации и фракционирования в ВСК из исходных образцов окружающей среды можно выделить фракции, содержащие только частицы размером менее 400 нм. В свою очередь, выделенные методом седиментации фракции помимо частиц, размер которых составляет менее 400 нм, также содержат субмикронные частицы ($\leq 5\%$) размером от 400 до 900 нм.

Среди рассматриваемых методов выделения наночастиц мембранная фильтрация отличалась наименьшей эффективностью разделения. Масса наночастиц, выделенных методом фильтрации, была на порядок меньше, чем масса наночастиц, выделенных седиментацией и фракционированием в ВСК, в связи с этим концентрации большинства микроэлементов во фракции наночастиц, выделенной методом мембранной фильтрации, находились ниже пределов обнаружения.

Метод фракционирования в ВСК позволяет сократить время разделения до 2 ч по сравнению с методом седиментации (48 ч), но его применение требует использования специального оборудования (планетарной центрифуги). Фракции наночастиц, выделенных в ВСК, содержали наибольшее количество наночастиц по сравнению с фракциями, выделенными мембранной фильтрацией и седиментацией. Таким образом, среди рассмотренных методов разделения ВСК позволяет в наибольшем количестве выделять наночастицы из исходных образцов пепла. При этом следует отметить, что при использовании данного метода может возникнуть ограничение, заключающееся во взаимодействии разделяемых частиц полидисперсного образца и стенок трубки ВСК.

Фракционирование в ВСК отличается наибольшей повторяемостью и его можно успешно использовать для выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды для их последующего изучения. Тем не менее метод седиментации, наряду с методом фракционирования в ВСК, также можно применять для выделения фракций наночастиц окружающей среды для их дальнейшего разделения, изучения и элементного анализа.

ГЛАВА 4: ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ

Образцы городской пыли Москвы и г. Карабаш изучали при использовании комплексного подхода, основанного на совместном применении фракционирования частиц и растворимых форм элементов во вращающейся спиральной колонке, методов характеристики частиц (ЛД, СЭМ-ЭДС) и их анализа (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

4.1. Оценка вклада наночастиц дорожной пыли в загрязнение городских сточных вод тяжёлыми металлами

Частицы дорожной пыли могут аккумулировать различные токсичные вещества и элементы, в частности, тяжёлые металлы, которые в городской среде могут образовываться в результате эксплуатации автотранспорта и других антропогенных процессов. Тяжёлые металлы, связанные с частицами дорожной пыли, могут легко попадать в систему городских сточных вод во время дождя и таяния снега и оказывают неблагоприятное воздействие на живые организмы [14,258,259]. Следует отметить, что при изучении городской пыли, в частности, дорожной, обычно определяют содержание таких тяжёлых металлов, как Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn и Tl [64–66,69,89].

4.1.1. Концентрации тяжёлых металлов в исходных образцах дорожной пыли

Четыре исследуемых образца дорожной пыли Москвы отбирали с поверхности ТТК. Процедура и условия отбора образцов пыли описаны ранее в 2.1.2. Концентрации тяжёлых металлов в отобранных образцах, а также в стандартном образце (*Габбро*), определённые методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, представлены в таблице 8. Для оценки загрязнения исследуемых образцов дорожной пыли Москвы полученные результаты сопоставляли со средними значениями концентраций металлов в городских почвах, поскольку основным источником образования частиц дорожной пыли является процесс выветривания почв [72,260]. Средние содержания тяжёлых металлов (за исключением Sn и Tl) в почвах московской рекреационной зоны (парки, лесопарки и зоны отдыха) и в фоновых почвах, определённые Кошелевой и Никифоровой [261], также приведены в таблице 8. Почвы Мещёрской низменности (45-50 км от Москвы, где не наблюдается влияние города) выбрали, как фоновые (незагрязнённые).

Согласно полученным результатам (таблица 8) содержания металлов в образцах пыли незначительно варьируются. ЮЗ и СЗ образцы являются наиболее загрязнёнными, например, концентрация Cu в данных образца в 2 раза выше, чем в образцах СВ и ЮВ. Содержания Zn и Cd в образцах СЗ в 2-3 раза выше, чем в других образцах. Присутствие в образцах дорожной пыли Cu, Zn и Cd может свидетельствовать о наличии загрязнителей, образовавшихся в результате износа деталей автомобилей (тормозных колодок и шин) [262,263]. Содержание Cd в исследуемых образцах ниже, чем фоновая концентрация. Следует отметить, что западные образцы пыли (СЗ и ЮЗ) находятся под большим влиянием данного источника загрязнения (процесс эксплуатации автотранспорта).

Таблица 8. Содержания тяжёлых металлов в образцах городской пыли Москвы, почвах рекреационной зоны Москвы и Мещёрской низменности

Элемент	Средние концентрация в московских почвах, мг/кг		ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг					
	Фоновое	Рекреационное		СВ	ЮВ	ЮЗ	СЗ	Стандартный образец (Габбро)	
			Найденное					Аттестованное	
Cr	32	101	0.6	109	117	72	89	62	58 ± 5
Co	6.6	8.8	0.1	8	13	16	17	41	40 ± 4
Ni	15	29	0.6	35	35	26	39	37	47 ± 4
Cu	28	50	0.4	65	67	103	134	52	58 ± 5
Zn	38	147	0.9	187	261	276	586	124	120 ± 15
Cd	0.34	2	0.03	0.15	0.21	0.20	0.31	< ПО	-
Sn	-	-	0.1	3.4	3.4	5.4	8.3	2.2	3.2 ± 0.5
Tl	-	-	0.006	0.20	0.25	0.26	0.30	0.2	-
Pb	9	49	0.04	21	31	19	45	14.2	15 ± 2

Для оценки загрязнения образцов дорожной пыли тяжёлыми металлами использовали индекс геоаккумуляции ($I_{\text{гео}}$), рассчитанный по формуле 6. Как уже отмечалось, средние концентрации тяжёлых металлов в почвах московской рекреационной зоны и Мещёрской низменности [261] использовали в качестве фоновых значений концентраций. Рассчитанные индексы представлены на рисунке 16.

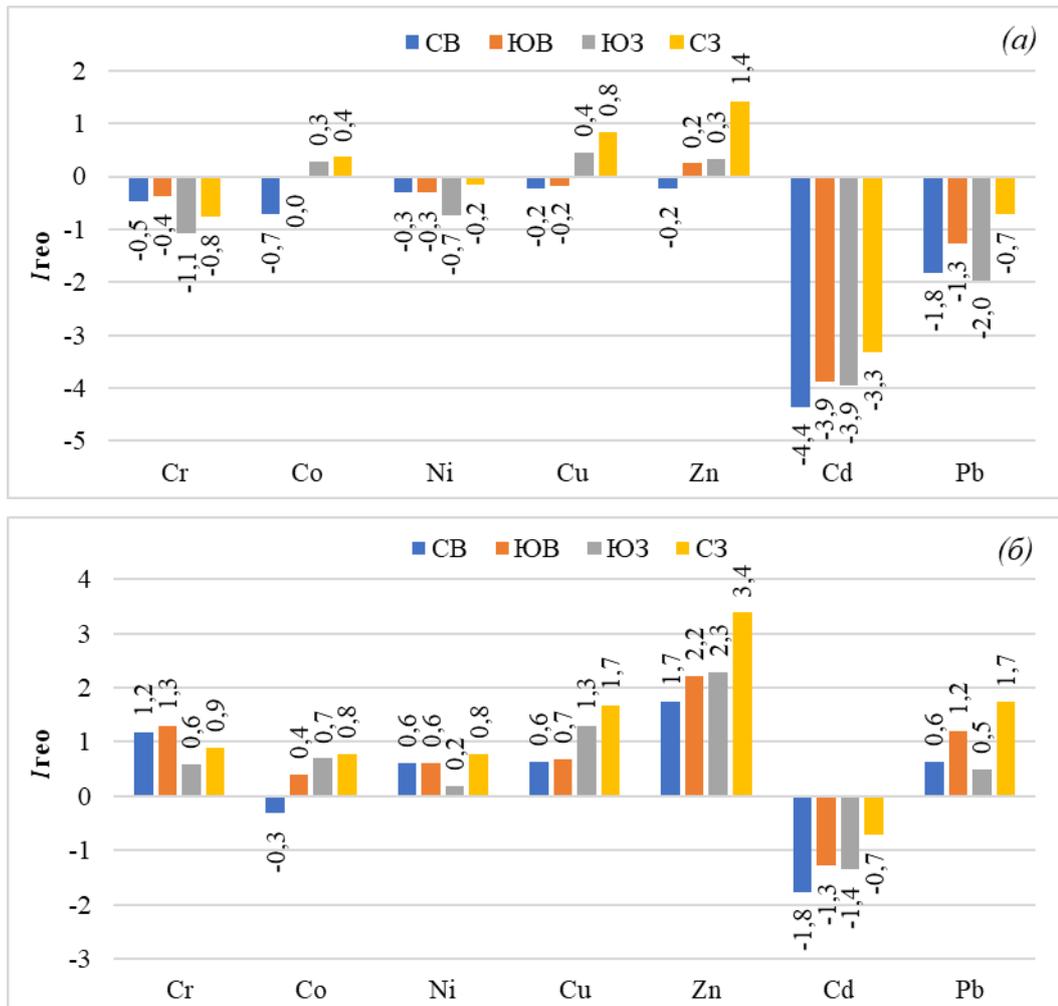


Рисунок 16. Индексы геоаккумуляции элементов в образцах дорожной пыли Москвы относительно их концентраций в фоновых почвах (Мещёрская равнина) (а) и в почвах московской рекреационной зоны (б).

В соответствии со значениями I_{geo} , рассчитанными на основе концентраций тяжёлых металлов в почвах рекреационной зоны Москвы, западные образцы пыли немного загрязнены Co, Cu и Zn, и только образец пыли C3 умеренно загрязнён Zn (рисунок 16а). Таким образом, образцы дорожной пыли аккумулируют только Co, Cu и Zn, источником которых служит процесс эксплуатации автомобильного транспорта. Стоит отметить, что химический состав городских почв, которые также включают в себя почвы рекреационной зоны, был изменён под постоянным воздействием городского загрязнения. Исходя из этого, индексы геоаккумуляции также рассчитывали на основе содержания элементов в почвах, не подвергавшихся загрязнению (Мещёрская низменность). Значения I_{geo} , рассчитанные относительно содержания тяжёлых металлов в фоновых почвах, представлены на рисунке 16б. В данном случае исследуемые образцы в среднем загрязнены Co, Ni на уровне «от загрязнение отсутствует до умеренного загрязнения»,

умеренно загрязнены Cr, Cu и Pb (в зависимости от образца), умеренно или сильно загрязнены Zn (за исключением образца СВ) и не загрязнены Cd.

4.1.2. Гранулометрический и элементный составы фракций наночастиц дорожной пыли

Выделенные фракции наночастиц изучали методом лазерной дифракции. Фракцию образца пыли СЗ не изучали в связи с недостаточным количеством выделенных частиц (0.09 мг) и чувствительностью прибора. Гранулометрический состав фракций, выделенных из образцов СВ, ЮВ и ЮЗ, представлен на рисунке 17. Согласно полученным данным, средний размер частиц в выделенных фракциях составил 173 ± 8 , 171 ± 8 и 91 ± 7 нм для образцов СВ, ЮВ и ЮЗ соответственно.

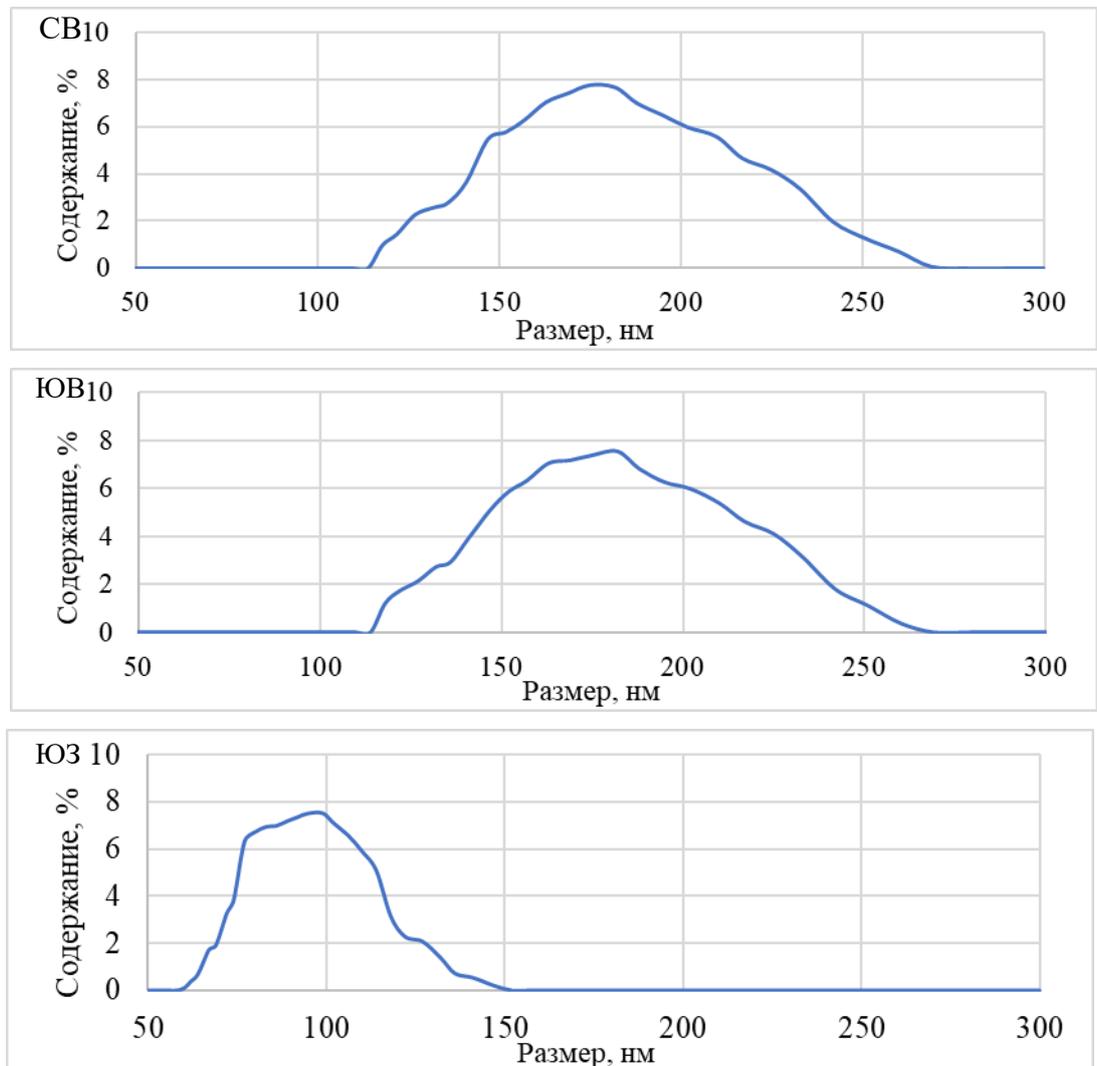


Рисунок 17. Гранулометрический состав фракций наночастиц, выделенных из образцов дорожной пыли СВ, ЮВ, ЮЗ Москвы, по данным лазерной дифракции

Микрофотографии и спектры, полученные с помощью ЭДС, фракций наночастиц дорожной пыли представлены на рисунке 18. На основе представленных микрофотографий построили гистограммы гранулометрического состава частиц (рисунок 19), изучаемых методом СЭМ. В основном гранулометрический состав, полученный по данным СЭМ, хорошо согласуется с гранулометрическим составом, полученным ЛД. Микрофотографии визуально не отличаются между собой для всех четырёх исследуемых фракций наночастиц. Разницу гранулометрического состава наночастиц образца ЮЗ, который немного смещён в сторону меньших размеров (согласно данным, полученным ЛД) относительно других образцов пыли, можно объяснить недостаточным содержанием частиц в выделенной фракции и соответствующей неточностью измерений. Результаты исследования наночастиц дорожной пыли методом ЭДС показывают, что наночастицы имеют минеральную структуру и состоят из Fe, Al, Si, Ca, Na, K, C и O.

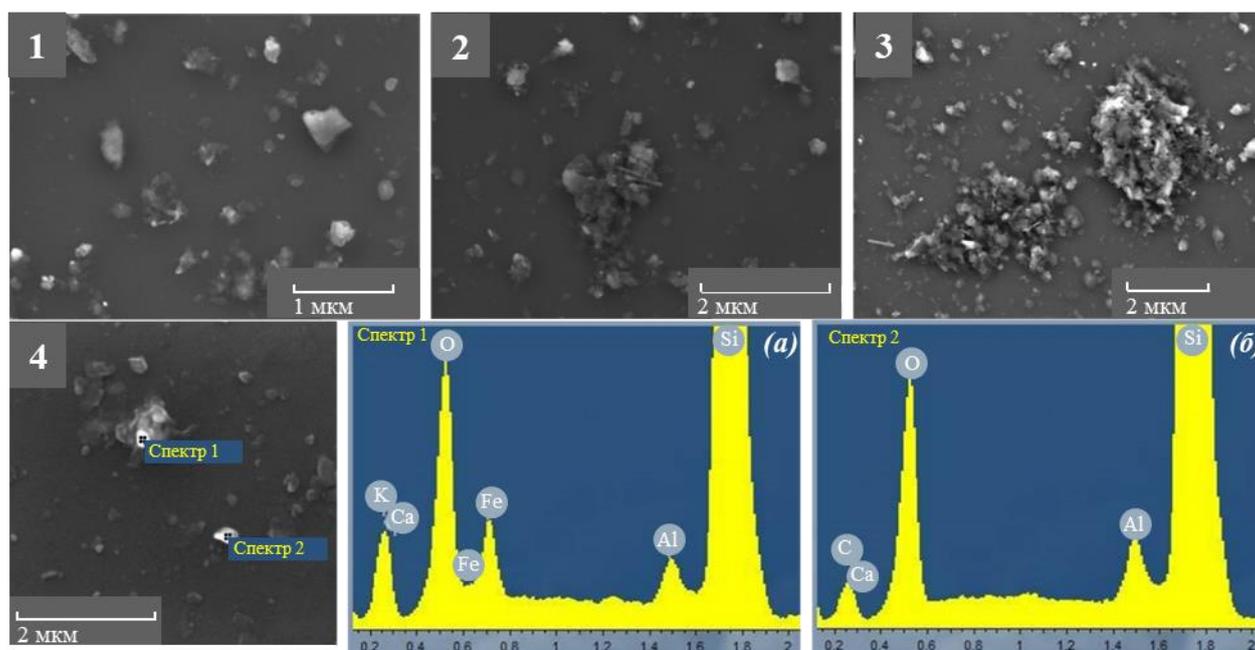


Рисунок 18. Микрофотографии (1-4) и спектры (а-б), полученные методом сканирующей электронной микроскопией с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, наночастиц дорожной пыли Москвы. На микрофотографии 4 отмечены частицы, изученные методом ЭДС; соответствующие спектры приведены на рисунках а и б.

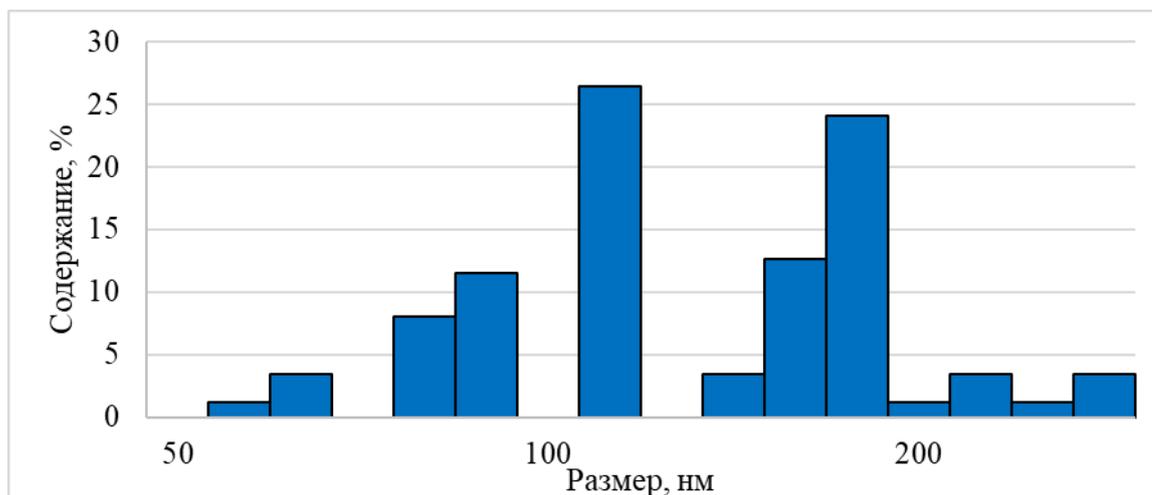


Рисунок 19. Гранулометрический состав наночастиц, выделенных из образцов дорожной пыли Москвы, по данным сканирующей электронной микроскопии

После характеристики методами ЛД и СЭМ-ЭДС фракции наночастиц осаждали на фильтрах, затем высушивали, взвешивали, разлагали в автоклавах и анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Средняя масса фракций, выделенных в ВСК из 1 г исходного образца, составила 0.70, 0.64, 0.21, и 0.09 мг для образцов СВ, ЮВ, ЮЗ и СЗ соответственно. Следует отметить, что для «восточных» образцов пыли масса выделенных частиц выше, чем для «западных». Затем концентрации макроэлементов и тяжёлых металлов в выделенных фракциях рассчитывали относительно найденных масс выделенных фракций. Содержания элементов и доверительные интервалы ($n = 4; P = 0.95$), рассчитанные в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 [264], представлены в таблице 9. Согласно полученным данным Al, Si и Fe являются макроэлементами для всех образцов. Однако наночастицы образца СЗ характеризуются более высоким содержанием Na по сравнению с другими образцами. Вероятно, наночастицы образцов СВ, ЮВ и ЮЗ в основном состоят из глинистых минералов, обеднённых Na, например, каолинита, а наночастицы образца СЗ в основном состоят из почвенных минералов, обогащённых Na, например, полевого шпата. Уровень содержания Al, Si и Na в исследуемых фракциях могут подтвердить вышеизложенное предположение. Образцы ЮЗ и СЗ характеризуются также высоким содержанием Ca по сравнению с образцами СВ и ЮВ, что также может являться индикатором присутствия полевых шпатов в «западных» образцах пыли. Следует отметить, что содержания тяжёлых металлов во фракциях наночастиц (таблица 9) значительно выше их валовых содержаний в образцах дорожной пыли, просеянных через сито 250 мкм (таблица 8).

Таблица 9. Содержания макро- и микроэлементов в наночастицах дорожной пыли Москвы по данным АЭС-ИСП и МС-ИСП ($n = 4$; $P = 0.95$)

Элемент	СВ	ЮВ	ЮЗ	СЗ
Концентрация, %				
Na	0.05 ± 0.02	0.19 ± 0.07	0.17 ± 0.02	6.8 ± 2.4
Mg	1.1 ± 0.3	1.16 ± 0.03	1.7 ± 0.3	0.9 ± 0.2
Al	4.5 ± 0.6	5.0 ± 0.2	5.1 ± 1.1	4.6 ± 0.7
Si	7.8 ± 0.5	9.4 ± 0.2	11.6 ± 1.3	8.8 ± 1.1
P	0.23 ± 0.03	0.16 ± 0.04	$0.4 \pm 0.$	0.21 ± 0.01
K	1.2 ± 0.7	1.1 ± 0.1	1.6 ± 0.5	0.9 ± 0.3
Ca	2.3 ± 0.3	3.2 ± 0.1	6.3 ± 1.2	9.5 ± 1.2
Fe	5.2 ± 0.7	5.2 ± 0.2	4.4 ± 2.3	4.0 ± 0.9
Концентрация, мг/кг				
Cr	$(0.17 \pm 0.08) \times 10^3$	$(0.12 \pm 0.01) \times 10^3$	$(0.19 \pm 0.08) \times 10^3$	< 64
Co	26 ± 3	23 ± 1	35 ± 6	30 ± 2
Ni	$(0.13 \pm 0.4) \times 10^3$	81 ± 13	$(0.13 \pm 0.02) \times 10^3$	$(0.23 \pm 0.14) \times 10^3$
Cu	$(0.23 \pm 0.07) \times 10^3$	$(0.23 \pm 0.01) \times 10^3$	$(0.43 \pm 0.06) \times 10^3$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^3$
Zn	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^3$	$(1.8 \pm 0.9) \times 10^3$	$(1.6 \pm 0.7) \times 10^3$
Cd	0.9 ± 0.4	0.6 ± 0.2	1.1 ± 0.7	< 0.6
Sn	18 ± 7	7 ± 4	< 9	< 18
Tl	0.40 ± 0.07	0.39 ± 0.04	0.54 ± 0.08	0.46 ± 0.08
Pb	$(0.22 \pm 0.02) \times 10^3$	$(0.12 \pm 0.02) \times 10^3$	95 ± 40	(49) *

*приведено индикативное значение в связи с низкой повторяемостью результатов анализа

Для оценки уровня загрязнения рассчитывали коэффициент обогащения (КО, формула 7) выделенных наночастиц дорожной пыли различными элементами (относительно их содержаний в фоновых почвах). Следует отметить, что при расчёте КО для наночастиц более правильно использовать содержания элементов в наночастицах фоновых почв, а не их валовые концентрации. В связи с тем, что данные о содержании элементов в наночастицах фоновых почв отсутствуют в литературе, для расчёта КО использовали валовые содержания соответствующих элементов в фоновых почвах. Как отмечалось ранее в разделе 2.5, при расчёте КО в качестве референтного элемента с целью учёта природной вариабельности образцов пыли обычно используют алюминий. В связи с отсутствием в опубликованных работах информации о содержании Al в фоновых почвах (не подверженных влиянию Москвы), КО выделенных наночастиц дорожной пыли определяемыми элементами рассчитывали относительно средних концентраций исследуемых металлов в городских почвах, которые были рассчитаны на основе результатов анализа почв более чем 300 городов и опубликованы в работе [265]. Следует отметить, что значительная вариация содержаний исследуемых металлов в городских почвах [265] и фоновых почвах Москвы, используемых в настоящей работе [261], отсутствовала. Полученные значения КО приведены на рисунке 20.

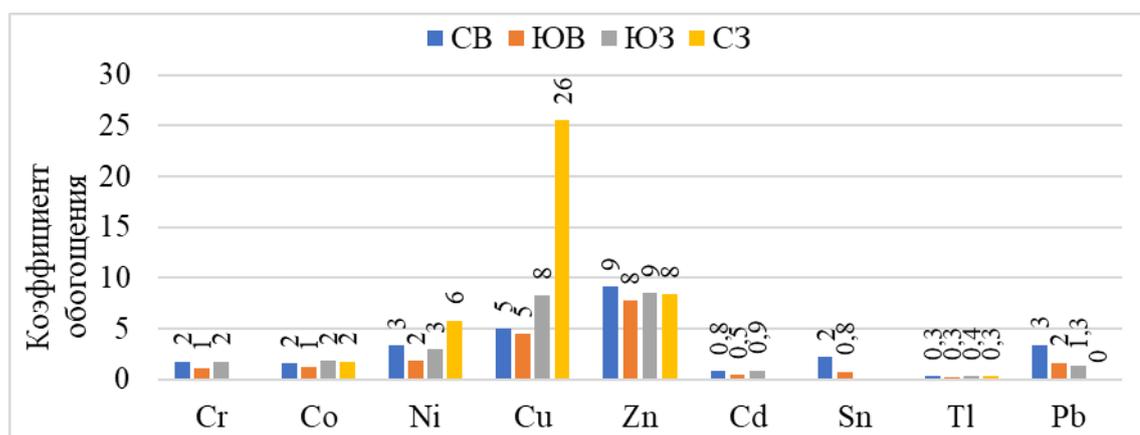


Рисунок 20. Коэффициенты обогащения наночастиц дорожной пыли Москвы тяжёлыми металлами

В соответствии с полученными значениями **КО** значительный уровень обогащения наблюдали для Cu и Zn (основные загрязнители, образовавшиеся в результате использования автомобильного транспорта). Таким образом, был сделан вывод о том, что в среднем наночастицы дорожной пыли умеренно обогащены Ni. Образец наночастиц пыли СВ также умеренно обогащён Sn и Pb. Источником Ni и Pb в городской пыли обычно является процесс эксплуатации автомобильного транспорта [266]. Тем не менее необходимо отметить, что представленные коэффициенты обогащения могут быть переоценены, поскольку фоновые образцы также могут быть обогащены тяжёлыми металлами.

Коэффициенты концентрирования (**КК**), демонстрирующие степень обогащения наночастиц тяжёлыми металлами относительно исходных образцов, рассчитывали в соответствии с формулой 7. Значения **КК** приведены на рисунке 21. В основном **КК** демонстрируют, что наночастицы дорожной пыли, согласно классификации, умеренно/значительно обогащены Ni, Cu, Zn, Cd, Sn и Pb. Западные образцы пыли в первую очередь обогащены Ni и Cu, а восточные образцы – Zn, Cd, Sn и Pb. Несмотря на то, что исходный образец пыли СВ менее загрязнён по сравнению с другими исследуемыми образцами (таблица 8), соответствующая ему фракция наночастиц более обогащена Co, Zn, Cd, Sn и Pb.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что химический состав исходного образца не отражает состав его фракции наночастиц. Наночастицы, обладая более развитой поверхностью, могут аккумулировать различные загрязнители из окружающей среды и в дальнейшем переносить их через потоки сточных вод и ветра после ресуспендирования.

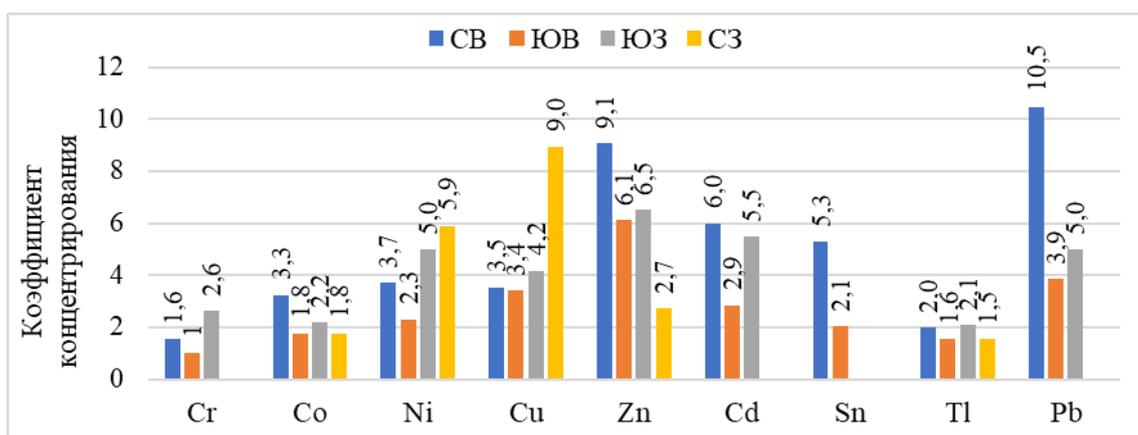


Рисунок 21. Коэффициенты концентрирования тяжёлых металлов в наночастицах дорожной пыли Москвы

4.1.3. Оценка правильности расчёта коэффициентов обогащения

Нормализованные **КО** также рассчитывали для La и Ce (рисунок 22). Следует отметить, что значение коэффициента обогащения, рассчитанного для элемента, имеющего только природные источники образования, составляет 1 [249,250]. La и Ce в исследуемых наночастицах дорожной пыли, скорее всего, имеют только природные источники происхождения. Вследствие этого коэффициенты обогащения для La и Ce, рассчитанные на основе полученных результатов, должны подтвердить правильность полученных **КО** для всех других элементов в том случае, если их значения будут равны 1. Рассчитанные значения **КО** варьировались от 0.7 до 0.9 в зависимости от образца. Таким образом, полученные значения **КО** для La и Ce были немного меньше 1, что можно объяснить вариабельностью элементного состава частиц городской пыли, которые имеют природные и антропогенные источники образования. С другой стороны, погрешность подхода, применяемого к изучению наночастиц окружающей среды, также может служить причиной данной вариации в значениях **КО** La и Ce. В данном случае значения **КО** тяжёлых металлов могут быть несколько недооценены.

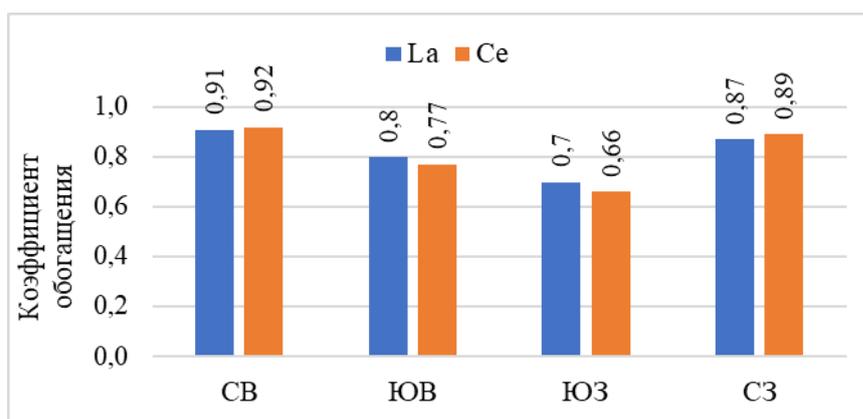


Рисунок 22. Коэффициенты обогащения для La и Ce в наночастицах дорожной пыли Москвы

4.1.4. Вклад наночастиц дорожной пыли в загрязнение сточных вод тяжёлыми металлами

Ранее в работе [267] было показано, что одним из путей переноса металлов в городских сточных водах являются твёрдые частицы окружающей среды. Данные частицы адсорбируют на своей поверхности металлы и переносятся в сточных водах на большие расстояния [267]. Из литературных данных [268] известно, что содержания некоторых металлов, например, Ni, Zn, Cu, Cr, Pb и Cd, в твёрдых частицах, находящихся в сточных водах, намного выше, чем соответствующие концентрации растворимых форм металлов в данных сточных водах. Тем не менее, вклад наночастиц в перенос тяжёлых металлов (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn и Tl) из дорожной пыли в городские сточные воды остаётся неизученным. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что наночастицы могут непосредственно причинить вред живым организмам из-за своей проникающей способности, возможности сорбировать тяжёлые металлы и чрезвычайно высокой подвижности в окружающей среде, и, следовательно, заслуживают особого внимания, как и «истинные» растворённые формы тяжёлых металлов. В связи с этим в настоящей работе проводили сравнение вклада фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов в транспорт тяжёлых металлов в сточных водах.

Фракцию водорастворимых форм элементов, выделенную из исходных образцов дорожной пыли, анализировали с целью определения содержания в ней тяжёлых металлов. Следует отметить, что метод фракционирования в ВСК позволяет выделить фракцию водорастворимых форм элементов и фракцию наночастиц в ходе одного эксперимента. Результаты анализа выделенной фракции водорастворимых форм элементов представлены в таблице 10. Полученные результаты демонстрируют, что

содержание водорастворимых форм тяжёлых металлов в дорожной пыли не превышает 0.5 % от общего содержания тяжёлых металлов в исходном образце. Концентрации Cu и Pb в полученной фракции водорастворимых форм элементов были наибольшие.

Таблица 10. Содержания тяжёлых металлов во фракциях водорастворимых форм элементов относительно их общего содержания в исходных образцах дорожной пыли Москвы, по данным МС-ИСП ($n = 4; P = 0.95$)

Элемент	Содержание, %			
	СВ	ЮВ	ЮЗ	СЗ
Cr	0.034 ± 0.016	0.035 ± 0.005	0.025 ± 0.020	0.07 ± 0.01
Co	0.04 ± 0.01	0.028 ± 0.001	0.020 ± 0.004	0.13 ± 0.01
Ni	0.18 ± 0.07	0.09 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.18 ± 0.01
Cu	0.27 ± 0.06	0.46 ± 0.05	0.20 ± 0.02	1.16 ± 0.11
Zn	0.034 ± 0.014	0.012 ± 0.002	0.010 ± 0.004	0.012 ± 0.001
Cd	0.46 ± 0.22	0.12 ± 0.05	0.21 ± 0.08	0.26 ± 0.01
Sn	0.37 ± 0.08	0.14 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Tl	0.45*	0.12 ± 0.09	0.044 ± 0.004	0.18 ± 0.03
Pb	1.16 ± 0.05	0.11 ± 0.01	0.12*	0.9 ± 0.5

* приведено индикативное значение в связи с низкой повторяемостью результатов анализа

Для оценки вклада наночастиц дорожной пыли в загрязнение сточных вод рассчитывали средние концентрации тяжёлых металлов в наночастицах дорожной пыли всех четырёх исследуемых образцов. Затем сравнительно изучали вклад наночастиц дорожной пыли и фракции водорастворимых форм элементов в транспорт тяжёлых металлов. Полученные результаты проиллюстрированы на рисунке 23. Содержания тяжёлых металлов в наночастицах и фракции водорастворимых форм элементов относительно общего содержания тяжёлых металлов в исходных образцах дорожной пыли Москвы для каждого исследуемого образца приведены в приложение 8.

Средний вклад наночастиц, как переносчика тяжёлых металлов, в городские сточные воды сопоставим с вкладом фракции водорастворимых форм элементов. Потенциально биодоступный Zn практически полностью представлен в форме наночастиц, а Cu, Pb и Tl, в свою очередь, находятся в большей степени во фракции водорастворимых элементов. Кроме этого, следует отметить, что содержание Co и Sn во фракции наночастиц больше, чем их концентрации во фракции водорастворимых форм элементов.

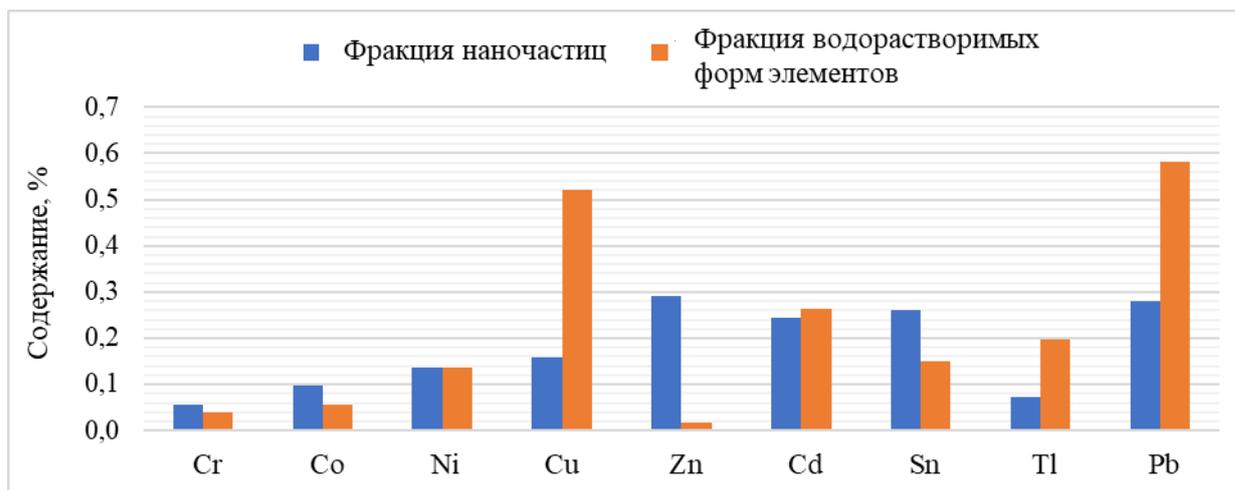


Рисунок 23. Содержание тяжёлых металлов в наночастицах и фракции водорастворимых форм элементов относительно общего содержания тяжёлых металлов в исходном образце дорожной пыли Москвы; на рисунке приведены средние содержания тяжёлых металлов, рассчитанные для четырёх исследуемых образцов пыли.

В заключение данной части работы необходимо отметить, что как фракция наночастиц, так и фракция водорастворимых форм элементов, несмотря на относительно небольшие содержание тяжёлых металлов в них, являются одними из основных источников загрязнения городских сточных вод данными металлами [267,268].

4.2. Исследование городской пыли, отобранной в зоне воздействия металлургического предприятия

Исследуемые образцы городской пыли г. Карабаш значительно отличаются по химическому составу от дорожной пыли ТТК Москвы. Было сделано предположение, что в состав образцов пыли г. Карабаш входят частицы, содержащиеся в пылегазовых выбросах медеплавильного завода и осевшие на поверхность балконных откосов из атмосферы. Данные образцы также содержат частицы, образовавшиеся в результате выветривания почв и горных пород, а кроме того, другие частицы минерального и органического происхождения, суспендированные с помощью ветра и осевшие на балконных откосах. Исследуемые образцы представляют собой смесь частиц пыли, накопленной в течение нескольких месяцев.

4.2.1. Оценка элементного состава и морфологии исходных образцов городской пыли

Содержание элементов в восточном и западном исходных образцах городской пыли представлены в таблице 11. Концентрации Cu, Pb, As и других элементов выше в восточном образце пыли, отобранном с обращённого в сторону медеплавильного комбината балконного откоса. Концентрации элементов (c_3) в обоих образцах пыли выше на несколько порядков, чем средние фоновые концентрации ($c_ф$) соответствующих элементов в почвах г. Карабаш [238]. Содержание As, Cu, Cd, Pb, Zn и Ni в фоновых почвах приведены в таблице 11. Коэффициенты обогащения ($c_3/c_ф$) для выбранных элементов проиллюстрированы на рисунке 24. Общие концентрации меди, цинка и свинца в образцах пыли сопоставимы с их концентрациями в рудах. Данные образцы также характеризуются чрезвычайно высоким содержанием мышьяка (до 4.2 г/кг) и серы (до 15.5 г/кг). Полученные результаты элементного анализа подтверждают то, что в исследуемых образцах городской пыли присутствуют частицы пылегазовых выбросов медеплавильного комбината г. Карабаш.

Кроме того, следует отметить, что, согласно опубликованным ранее данным [269], сопоставимые концентрации Cu, Zn и Pb также обнаружены в верхнем слое (6-0 см) почвы области Нижняя Силезия, Польша, которые находятся под воздействием аналогичного комбината по производству меди; концентрации Cu, Pb и Zn в образцах почвы, отобранной в лесу на расстояние около 0.5 км от данного комбината, составили 13.1, 9.2, и 3.4 г/кг соответственно.

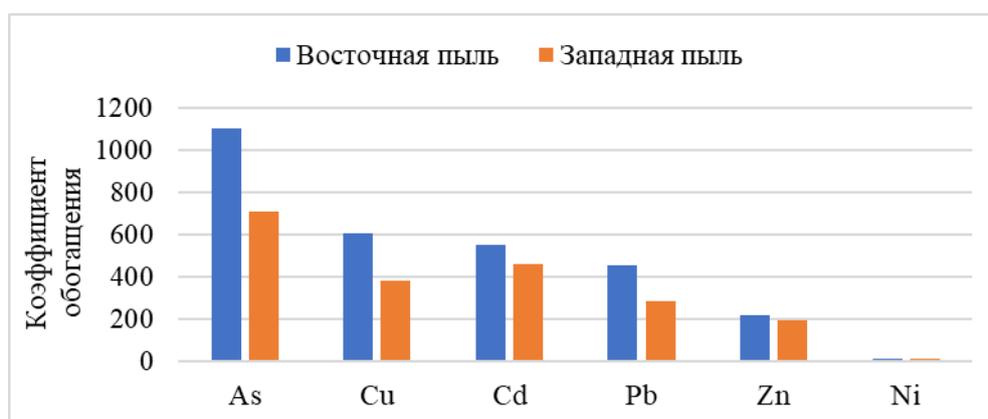


Рисунок 24. Коэффициенты обогащения ($c_3/c_ф$) для выбранных элементов в образцах городской пыли г. Карабаш

Таблица 11. Элементный состав исходных образцов городской пыли г. Карабаш по данным АЭС-ИСП и МС-ИСП

Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг		
		Почва г. Карабаш (фон)	Восточная пыль	Западная пыль
Al	66	-	43.1×10^3	60.1×10^3
As	0.2	3.8	4.2×10^3	2.7×10^3
Ba	0.3	-	1.8×10^3	1.5×10^3
Bi	0.01	-	45	29
Cd	0.1	0.2	110	92
Ce	0.09	-	37	100
Co	0.2	-	50	52
Cr	2	-	300	420
Cu	1	19	11.5×10^3	7.2×10^3
Fe	65	-	90.3×10^3	81.7×10^3
La	0.1	-	20	70
Mg	22	-	36.5×10^3	54.0×10^3
Mn	3	-	750	950
Mo	0.1	-	28	32
Ni	1	35	330	390
P	41	-	620	580
Pb	0.2	13	5.9×10^3	3.7×10^3
S	141	-	15.5×10^3	10.9×10^3
Sb	0.1	-	410	280
Se	2	-	55	40
Sn	0.2	-	250	230
Ti	4	-	2.6×10^3	2.5×10^3
V	2	-	89	130
Zn	2	55	11.9×10^3	10.7×10^3

Частицы городской пыли (по 15 частиц каждого исследуемого образца) также изучали методом СЭМ-ЭДС. Для обоих образцов городской пыли выявлены схожие закономерности. Результаты анализа методом СЭМ-ЭДС представлены на рисунке 25. Согласно фотографиям 1 и 2 и соответствующим им спектрам (а) и (з) (рисунок 25) можно сделать вывод, что S, As, Cu, Pb и Zn равномерно распределены по всей поверхности изучаемых частиц и, скорее всего, входят в состав данных частиц, а не адсорбируются на их поверхности. В свою очередь, Ag аккумулирует только на относительно небольшой части поверхности рассматриваемых частиц (фотографии 3 и 4 и соответствующие им спектры (б) и (д) (рисунок 25)). Таким образом, микроанализ ЭДС показал, что в состав частиц входят S, As, Cu, Pb и Zn. Также было продемонстрировано, что микроэлементы, например, серебро, адсорбируется в основном на поверхности частиц пыли.

Кроме того, было сделано предположение, что изучаемые частицы имеют антропогенный источник происхождения (выбросы медеплавильного комбината). Следует

отметить, что, согласно полученным результатам, восточный образец пыли содержит большее количество частиц антропогенного происхождения по сравнению с западным образцом.

4.2.2. Изучение растворимых форм элементов

ВСК является мощным инструментом, который можно применять для извлечения подвижных форм металлов и металлоидов в динамических условиях из образцов почв, отложений и шламов [241,270–273]. В настоящей работе фракции элементов извлекали из образцов городской пыли деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя с целью изучения подвижности форм элементов. Результаты элементного анализа выделенных фракций представлены в таблице 12.

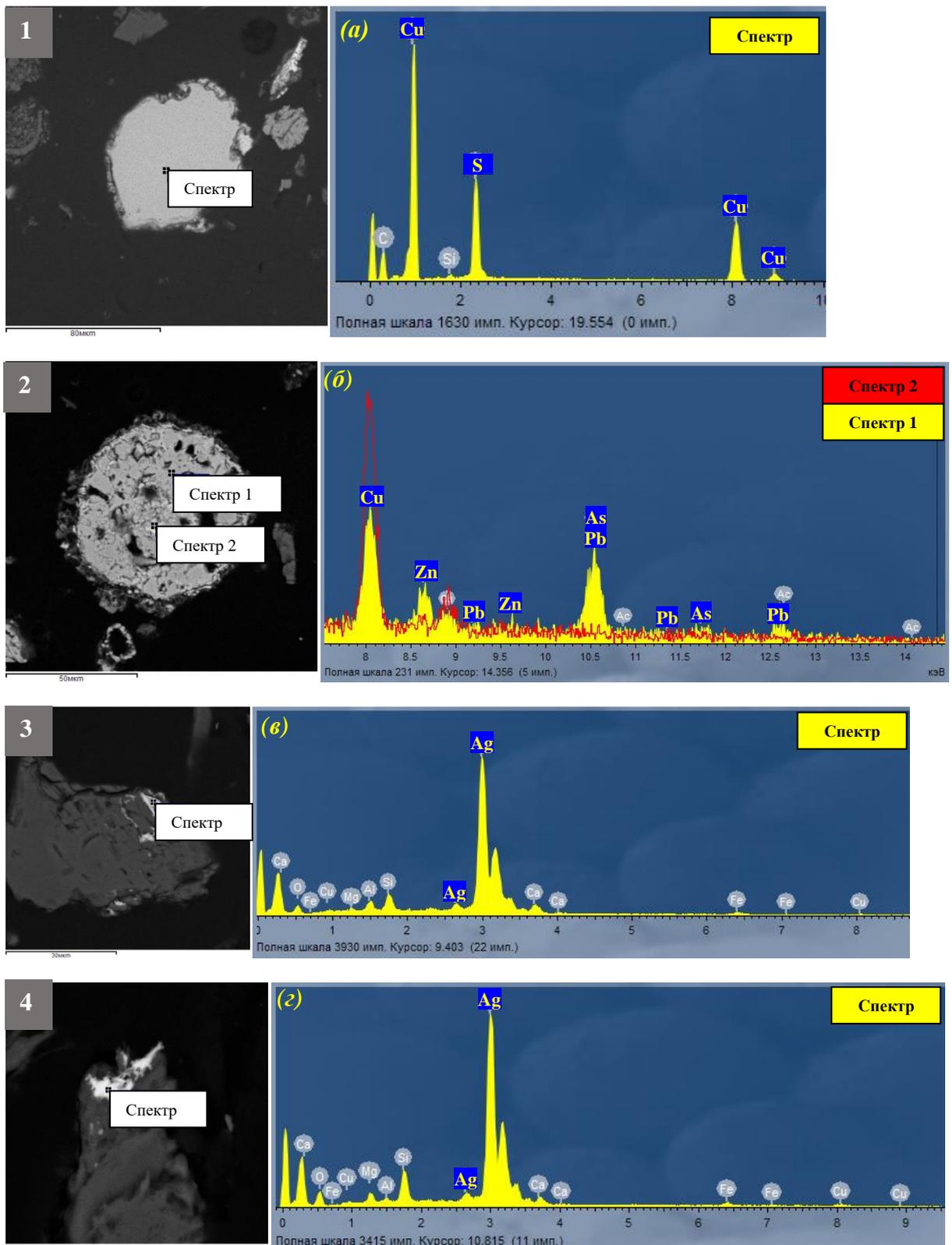


Рисунок 25. Фотографии (1-4) и спектры (а-г), полученные методом сканирующей электронной микроскопией с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, частиц исходного образца городской пыли г. Карабаш. Спектры а, б, в, г иллюстрируют результаты микроанализа частиц в выделенных точках, изображённых на фотографиях 1, 2, 3, 4 соответственно

Таблица 12. Концентрации элементов во фракциях, выделенных деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя из образцов пыли г. Карабаш по данным МС-ИСП ($n = 4; P = 0.95$)

Элемент	ПО, мг/кг	Фракция водорастворимых элементов, мг/кг		Фракция элементов, выделенных модельным раствором кислотного дождя, мг/кг	
		Восточная пыль	Западная пыль	Восточная пыль	Западная пыль
Al	0.4	19 ± 4	9 ± 2	10 ± 2	6.6 ± 0.3
As	0.05	150 ± 14	110 ± 1	250 ± 40	170 ± 3
Ba	0.05	30 ± 2	8.5 ± 0.5	22 ± 2	8.5 ± 0.9
Bi	0.01	$(4.7 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$
Cd	0.008	7.3 ± 0.9	9.4 ± 0.4	12 ± 2	11.0 ± 0.8
Ce	0.005	0.14 ± 0.04	0.11 ± 0.04	0.21 ± 0.06	0.11 ± 0.03
Co	0.05	1.2 ± 0.3	2.6 ± 0.2	1.6 ± 0.4	2.90 ± 0.04
Cr	0.3	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Cu	0.5	88 ± 14	140 ± 13	75 ± 10	110 ± 5
Fe	5	320 ± 88	240 ± 26	430 ± 81	240 ± 23
La	0.005	0.13 ± 0.06	0.10 ± 0.04	0.15 ± 0.04	0.08 ± 0.02
Mg	0.5	340 ± 36	630 ± 32	370 ± 48	660 ± 44
Mn	0.05	39 ± 8	78 ± 5	42 ± 8	85 ± 5
Mo	0.01	0.78 ± 0.14	0.90 ± 0.01	0.9 ± 0.2	0.91 ± 0.05
Ni	0.2	3.3 ± 0.4	7.4 ± 0.5	3.9 ± 0.6	8.3 ± 0.7
P	1	8.4 ± 2.0	17 ± 2	39 ± 9	23 ± 6
Pb	0.01	58 ± 9	54 ± 5	< ПО	< ПО
S	10	$(5.9 \pm 0.4) \times 10^3$	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^3$	-	-
Sb	0.01	7.5 ± 1.2	8.4 ± 0.2	12 ± 2	10.0 ± 0.1
Se	0.5	4.2 ± 0.9	3.9 ± 0.2	5 ± 1	4.2 ± 0.0
Sn	0.01	0.26 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.32 ± 0.04	0.21 ± 0.02
Ti	0.3	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
V	0.05	0.27 ± 0.04	0.24 ± 0.01	0.32 ± 0.06	0.30 ± 0.01
Zn	0.5	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^3$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^3$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^3$

В таблице указаны концентрации относительно сухой массы пыли

4.2.2.1. Водорастворимые формы элементов

При мониторинге загрязнения окружающей среды особое внимание следует уделять выделению и анализу фракции водорастворимых форм элементов, поскольку данная фракция отличается высокой биодоступностью. Фракция водорастворимых форм элементов может легко вымываться из образцов пыли. Кривые элюирования некоторых водорастворимых элементов образцов городской пыли представлены на рисунке 26. Следует отметить, что результаты анализа фракции водорастворимых форм элементов можно также использовать в оценке загрязнения окружающей среды [240]. Если достаточное количество элементов присутствует в водорастворимой форме, то можно предположить, что исследуемые образцы подверглись загрязнению в недавнем времени.

Элементы после адсорбции на частицах пыли со временем переходят в менее активные формы, например, кислоторастворимые, что свидетельствует о более раннем загрязнении данных образцов [240].

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод о том, что исследуемые образцы пыли недавно загрязнены медью, цинком, свинцом и мышьяком. Форма пика кривых элюирования водорастворимых металлов свидетельствует о их быстрой скорости мобилизации. Водорастворимые формы Cu, Zn и Pb выделяли в первые 10-15 мл элюента (деионизованная вода), в то время как водорастворимые формы As и Sb выделяли в элюенте объемом как минимум 40 мл и, следовательно, для их извлечения необходимо использовать большие объём прокачиваемой воды и время контакта между твёрдыми частицами и подвижной фазой. Причину наблюдаемой тенденции можно объяснить особенностями растворения соединений As и Sb, находящихся в ионных формах. Ранее в работах [274] и [275] было показано, что соединения As, например, As_2O_3 , As_2S_3 , Cu_3AsS_4 , и Sb, например, Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , обладают низкой растворимостью в воде и кислых растворах. Следует отметить, что As и Sb в пылегазовых выбросах медеплавильного комбината могут быть приставлены в виде As_2O_3 , As_2S_3 , Cu_3AsS_4 [276] и Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 [277] соответственно.

Восточный образец пыли

Западный образец пыли

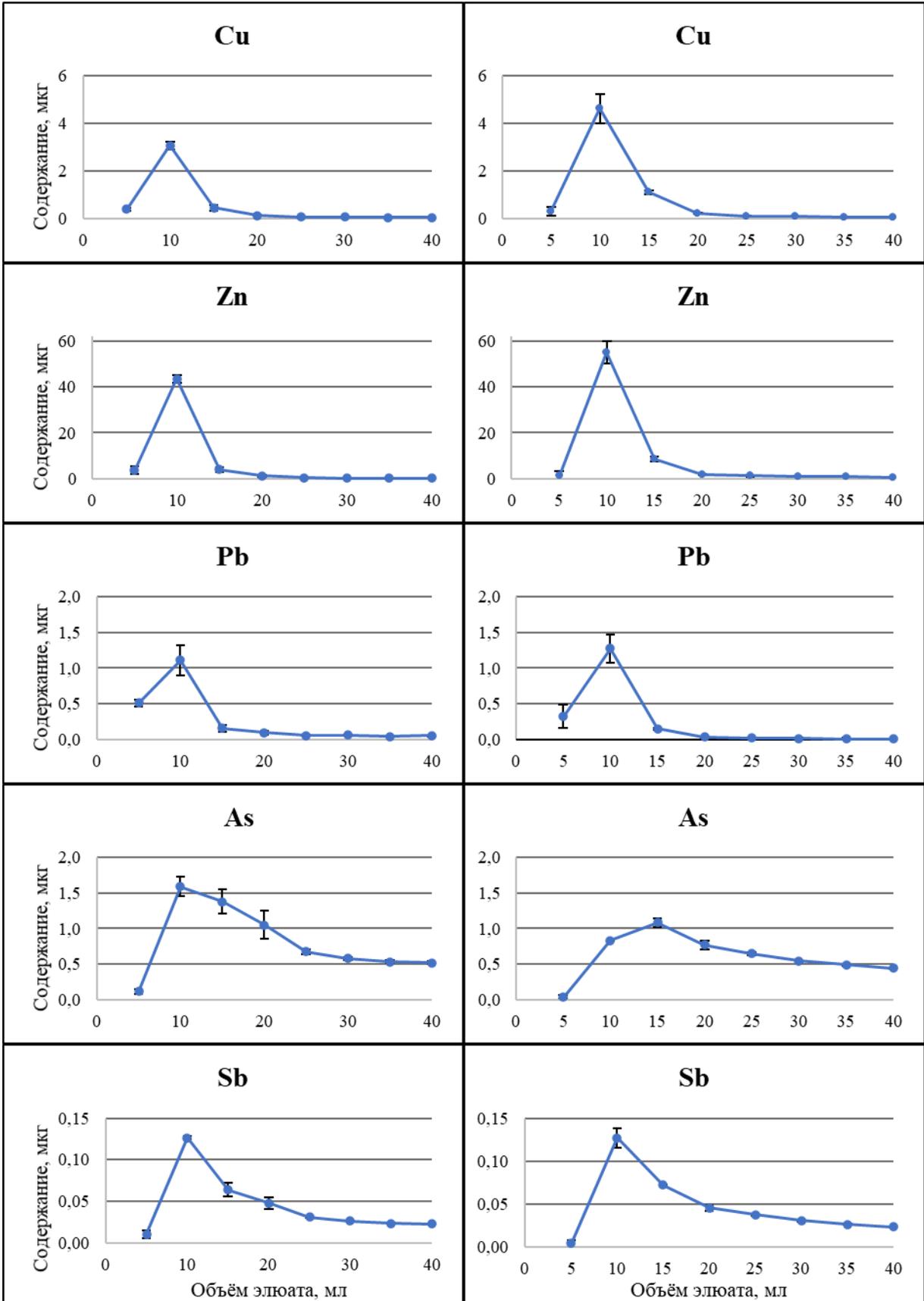


Рисунок 26. Кривые элюирования водорастворимых форм элементов из образцов городской пыли г. Карабаш

Относительное содержание водорастворимых форм элементов (отношение концентрации элемента в водорастворимой фракции к общей концентрации водорастворимых форм элементов в исходных образцах) приведено на рисунке 27. Следует повторить, что концентрации элементов в западном образце пыли ниже, чем в восточном, однако относительные содержания элементов в водорастворимой фракции данного образца выше, чем в восточном образце пыли. Расхождения в содержаниях большинства исследуемых элементов в водорастворимой фракции западного и восточного образцов пыли статистически значимы, поскольку данные расхождения подтверждены с помощью t-критерия Стьюдента. Для Pb, As, Cu, Zn, S и других элементов рассчитанный t-критерий больше соответствующего критического значения ($t(n,P)=2.776$). Наблюдаемые различия в относительных содержаниях Mo, Bi и Sn в водорастворимых фракциях западного и восточного образцов статистически незначимы. Из западного образца пыли до 1.5, 4.1, 1.9, 11.1 и 46.1 % Pb, As, Cu, Zn и S соответственно можно извлечь деионизованной водой (рисунок 27). Следует подчеркнуть, что исследуемые образцы пыли характеризуются высокими концентрациями данных элементов, например, 2.7 г/кг для мышьяка и 15.5 г/кг для серы, в связи с чем воздействие городской пыли на окружающую среду может оказаться существенным и необратимым. Тем не менее, необходимо отметить, что наряду с водорастворимой фракцией элементов твёрдые наночастицы пыли также могут представлять угрозу для здоровья человека, поскольку они могут легко проникать в лёгкие человека во время дыхания.

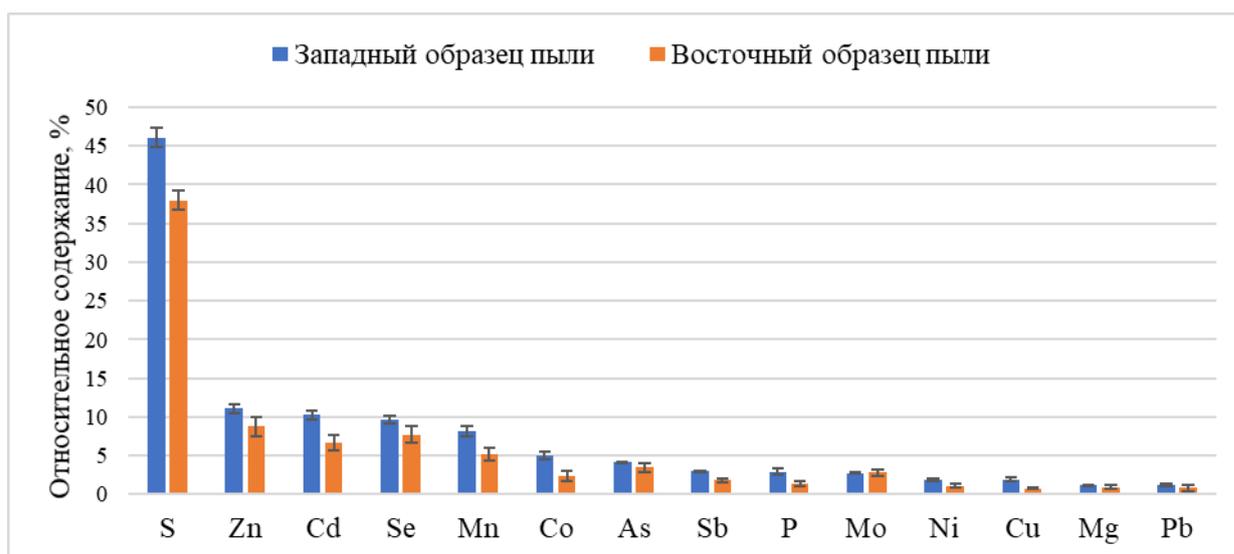


Рисунок 27. Относительное содержание водорастворимых форм элементов в образцах городской пыли г. Карабаш (общая концентрация элементов в исходных образцах пыли принята за 100%)

Большинство элементов, представленных на рисунке 27, по-видимому, входят в состав продуктов пылегазовых выбросах медеплавильного комбината. Таким образом, рассмотренные элементы в растворённой форме могут легко проникать в окружающую среду с помощью дождевой и талой воды, а затем включаться в биогеохимический цикл.

4.2.2.2. Формы элементов, извлечённые модельным раствором кислотного дождя

Ранее в работе [280] было показано, что в результате воздействия кислотного дождя из почв извлекаются большие количества подвижных форм металлов, чем при выпадении естественного дождя. Кроме того, следует подчеркнуть, что кислотные дожди, образовавшиеся в результате негативного воздействия карабашского медеплавильного комбината на окружающую среду, могут проходить в районе г. Карабаш. Вследствие этого в настоящей работе с целью оценки влияния кислотного дождя на поведение форм элементов в городской пыли подвижные формы элементов при помощи ВСК извлекали из исследуемых образцов пыли г. Карабаш модельным раствором, приготовленным посредством добавления эквимолярного количества азотной и серной кислот в деионизованную воду.

Кривые элюирования форм элементов, извлечённых модельным раствором кислотного дождя из образцов пыли, показаны на рисунке 28. Кривые элюирования на рисунках 28 и 26 сопоставимы. Подвижные формы Cu, Zn, As и Sb выделяются в условиях, аналогичных условиям выделения водорастворимых форм Cu, Zn, As и Sb.

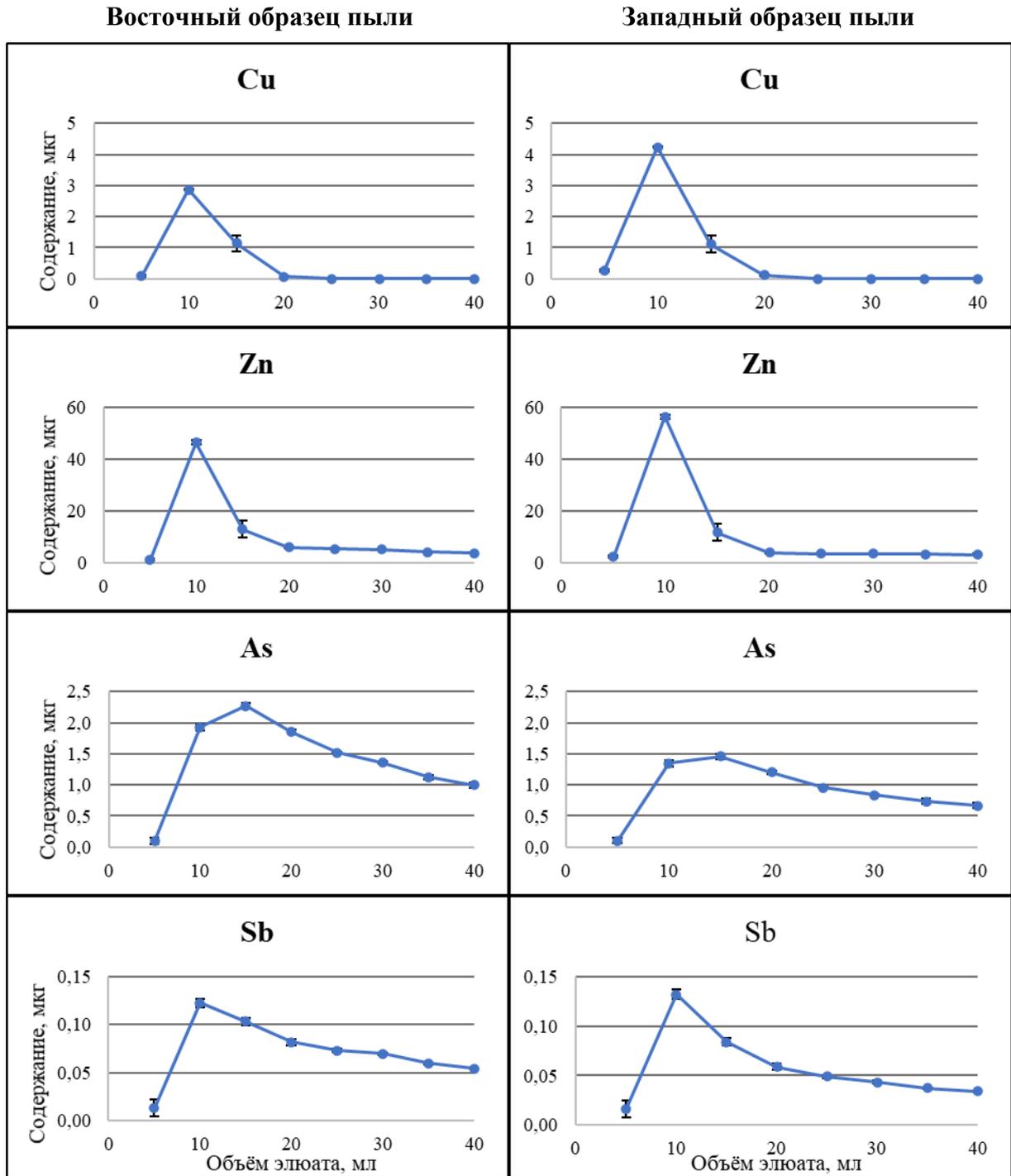


Рисунок 28. Кривые элюирования элементов, извлечённых модельным раствором кислотного дождя из образцов городской пыли г. Карабаш

Относительные содержания элементов, растворимых модельным раствором кислотного дождя при pH 4, проиллюстрированы на рисунке 29. По сравнению с деионизованной водой модельный раствор способствует извлечению более высоких содержаний таких элементов, как Zn (в 1.4), Cd (в 1.3), Co (в 1.2), As (в 1.6), Sb (в 1.4) и P (в 3). Однако содержания Cu, Pb Mg, Ni, Mo, Mn и Se во фракциях, извлечённых

деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя, сопоставимы. Согласно полученным данным Pb не извлекается из образцов пыли модельным раствором при pH 4. Следует отметить, что Pb при взаимодействии с модельным раствором кислотного дождя, содержащего серную кислоту, образует слаборастворимый сульфат свинца, который удерживается внутри разделительной трубки ВСК. Данное предположение подтверждает расчёт произведения концентраций ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} , значение которого составило $2.2 \cdot 10^{-6}$, превышающего табличное значение произведения растворимости сульфата свинца ($PP_{PbSO_4} = 1.6 \cdot 10^{-8}$) [279]. Следует подчеркнуть, что осадки, выпадающие на территории г. Карабаш, также содержат серную кислоту, которая образуется под действием природных условий из сернистой кислоты, которая, в свою очередь, образуется из диоксида серы, содержащегося в выбросах медеплавильного комбината. Таким образом, свинец, содержащийся в городской пыли, в природных условиях также не переходит в подвижные формы под действием кислотного дождя, выпадающего на территории г. Карабаш.

Следует отметить, что в большинстве случаев относительные содержания элементов во фракциях, выделенных модельным раствором кислотного дождя из восточного и западного образцов городской пыли, более близки друг к другу, чем в соответствующих водорастворимых фракциях. Тем не менее, согласно результатам сравнения с помощью t-критерия Стьюдента наблюдаемые различия в значениях концентраций всех исследуемых элементов за исключением As и Zn в двух исследуемых образцах пыли статистически значимы.

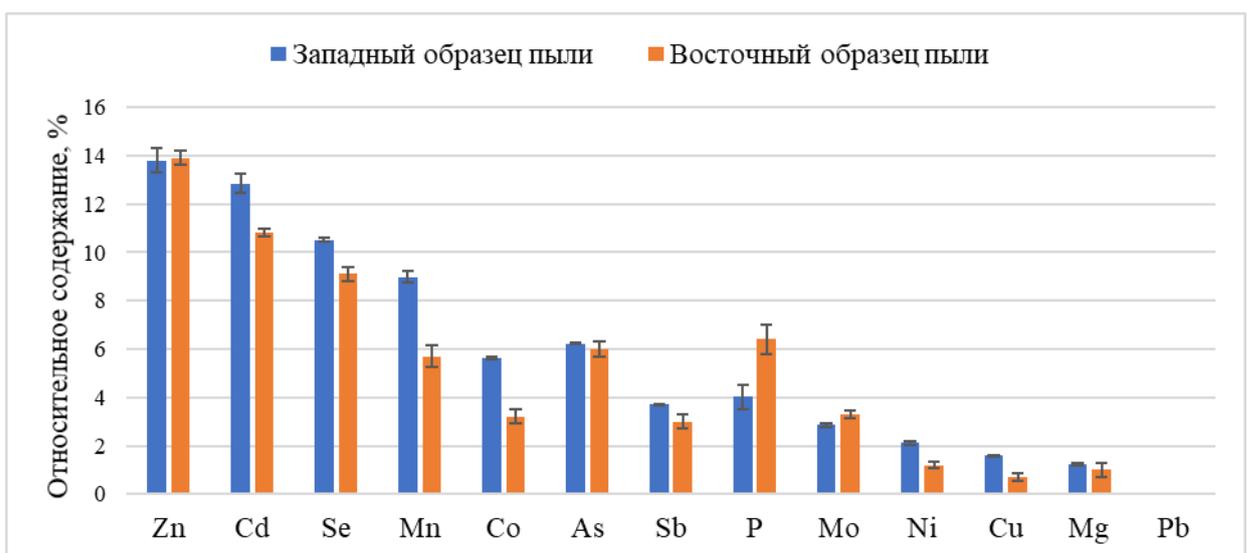


Рисунок 29. Относительное содержание элементов, извлечённых модельным раствором кислотного дождя из образцов городской пыли г. Карабаш (общая концентрация элементов в исходных образцах пыли принята за 100%)

4.2.3. Изучение распределения токсичных элементов между фракциями нано-, субмикро- и микрочастиц

Операционные параметры планетарной центрифуги подбирали на основе полученных закономерностей и теоретической модели, описанной ранее в 1.2.1.3.3, для выделения фракций нано-, субмикро- и микрочастиц из образцов городской пыли г. Карабаш. Первую (нано) фракцию выделяли при скорости потока подвижной фазы 0.2 мл/мин и скорости вращения центрифуги 800 об/мин. Вторую (субмикро) фракцию выделяли при неизменяющейся скорости вращения центрифуги (800 об/мин) и скорости подвижной фазы равной 13 мл/мин. После окончания процесса выделения второй фракции остатки (фракцию микрочастиц) городской пыли вымывали из остановленной колонки с помощью прокачиваемого потока подвижной фазы при скорости 30 мл/мин. Время, необходимое для разделения каждой фракции, определяли на основе кривой элюирования (фрактограммы). Объем выделенных фракций составил от 30 до 50 мл.

Три фракции различного размера выделили из двух исследуемых образцов пыли г. Карабаша. Фрактограммы разделения восточного образца проиллюстрирована на рисунке 30, как пример. Согласно данным ЛД размер выделенных фракций составил <0.2 , $0.2-2$, >2 мкм, соответственно (рисунок 31а). Микрофотографии выделенных фракций представлены на рисунке 31б. На основе данных микрофотографий, полученных СЭМ, построили гистограмму гранулометрического состава частиц, которая представлена на рисунке 32. Гранулометрические составы на рисунках 31а и 32 сопоставимы, и, следовательно, данные, полученные методом ЛД, подтверждаются методом СЭМ. Следует отметить, что согласно микрофотографиям СЭМ, первая фракция представлена частицами неправильной и палочкообразной формы. Во фракциях частиц II и III содержатся частицы неправильной формы. Фрактограмма, а также гранулометрический состав и микрофотографии выделенных фракций, полученных для западного образца пыли, идентичны описанным выше фракциям и фрактограмме восточного образца.

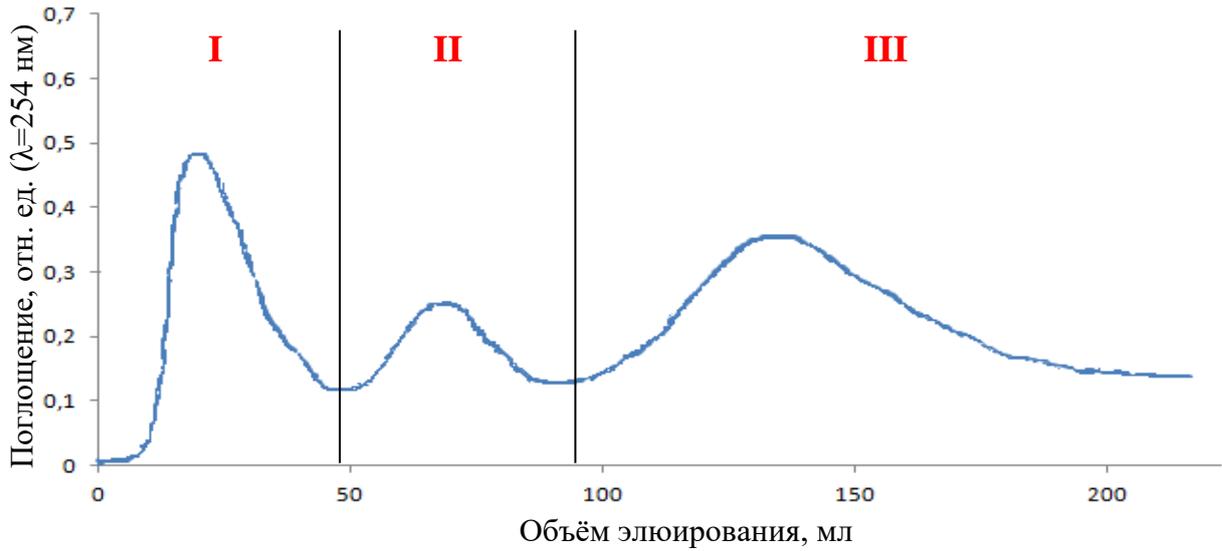


Рисунок 30. Фрактограмма образца городской пыли г. Карабаш. Параметры фракционирования: масса образца 100 мг, скорость вращения центрифуги 800 об/мин, скорость подвижной фазы (деионизованная вода): I – 0.2 мл/мин, II – 13 мл/мин, III – 30 мл/мин ($\omega = 0$ об/мин)

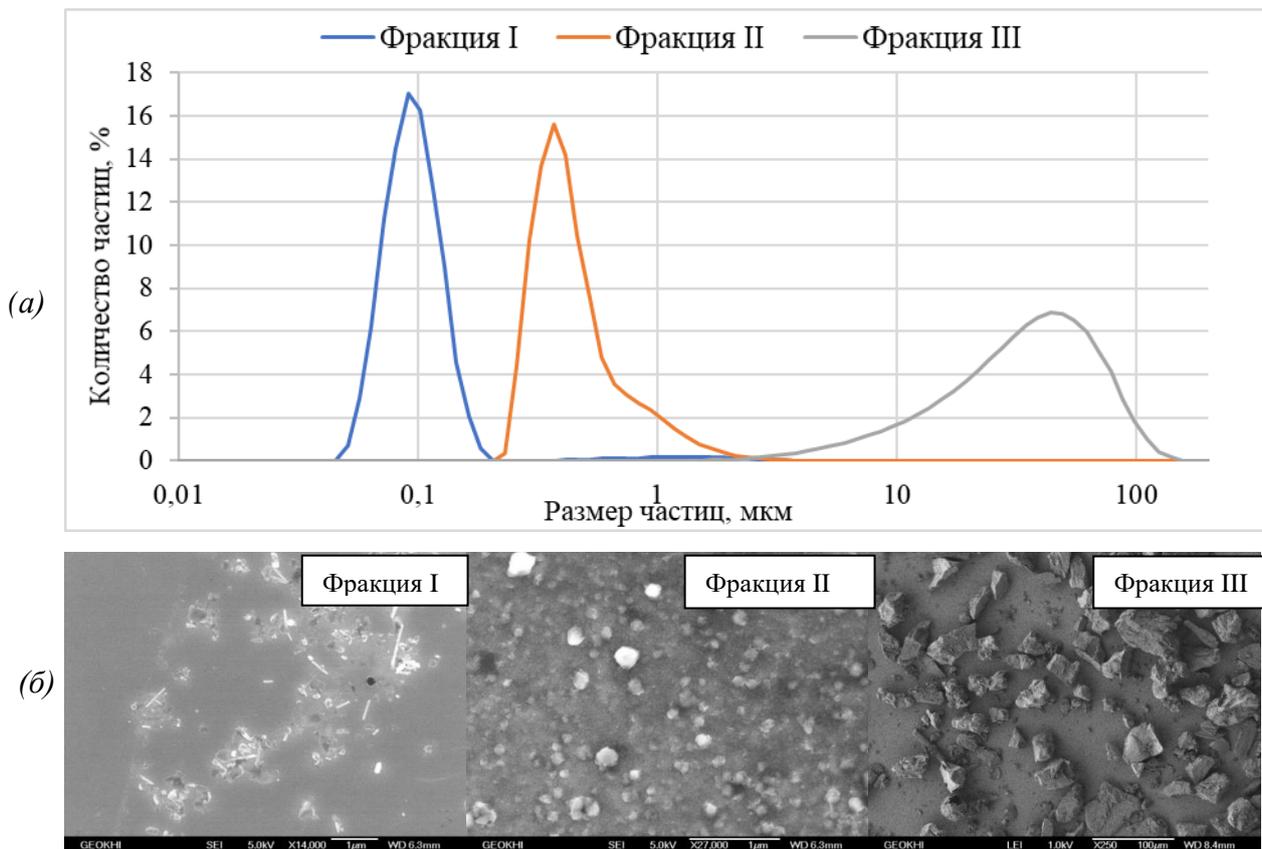


Рисунок 31. Гранулометрический состав по данным лазерной дифракции (а) и микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (б), фракций нано-, субмикро- и микрочастиц, выделенных из образцов городской пыли г. Карабаш

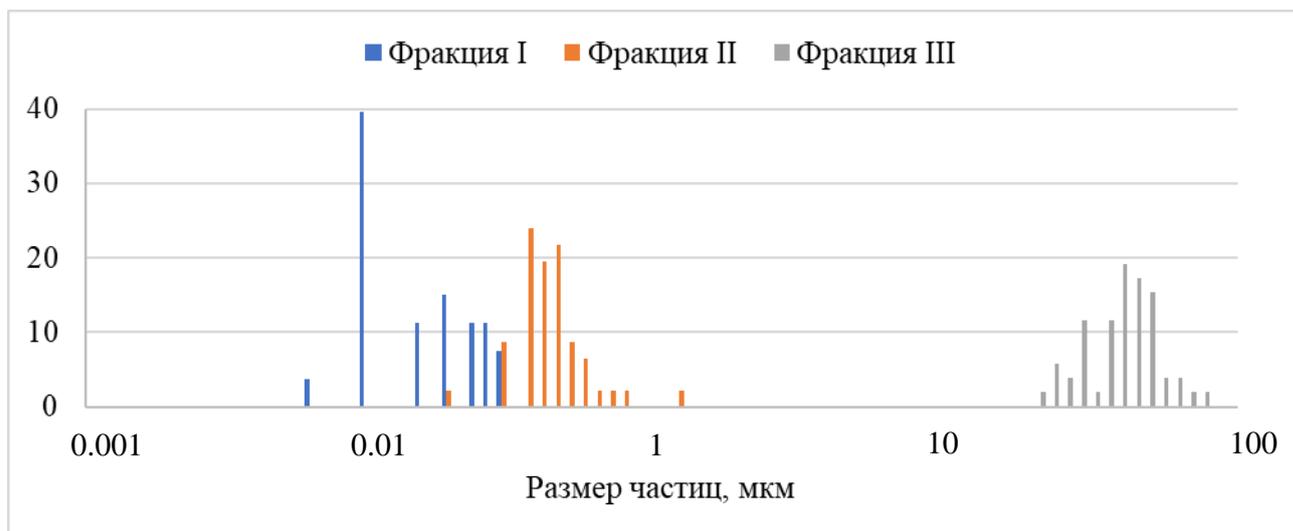


Рисунок 32. Гранулометрический состав фракций нано-, субмикрочастиц и микрочастиц, выделенных из образцов городской пыли г. Карабаш, по данным сканирующей электронной микроскопии

После этого выделенные фракции городской пыли фильтровали, высушивали, взвешивали, разлагали и анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Вес фракций <0.2, 0.2–2, >2 мкм составил 0.1, 0.6 и 99 мг соответственно.

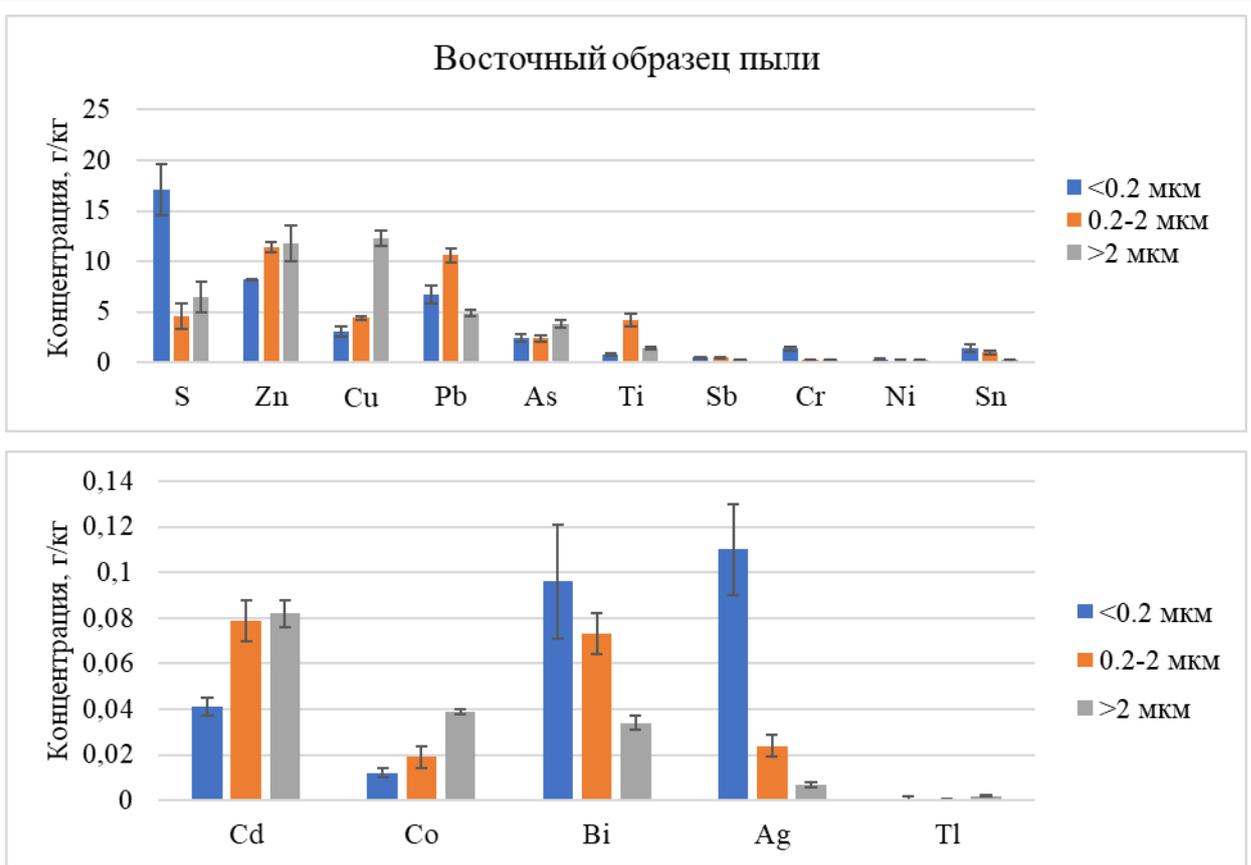
Концентрации элементов в выделенных фракциях городской пыли, отобранной в зоне влияния медеплавильного комбината, представлены в таблице 13. Для обоих образцов пыли содержания элементов (As, Cu и Zn), характерных для выбросов медеплавильного комбината, во фракции размером > 2 мкм были наибольшие, а их наименьшие концентрации обнаружены во фракции размером <0.2 мкм (рисунок 33). Сера является исключением. Данная закономерность выглядит необычной, поскольку токсичные элементы в большей степени аккумулируются во фракции наночастиц, как отмечалось ранее. Однако результаты микроанализа методом ЭДС показали, что в состав значительного числа микрочастиц входят заметные количества таких элементов, как S, As, Cu и Zn (рисунок 25). Данные микрочастицы, предположительно из выбросов медеплавильного комбината, могут иметь прямое антропогенное происхождение, что объясняет высокие концентрации As, Cu и Zn во фракции > 2 мкм. Следует отметить, что фракция частиц < 0.2 мкм пыли также может содержать As, Cu и Zn в адсорбированной форме с меньшими концентрациями по сравнению с фракцией III. Большую часть гранулометрического состава частиц, выброшенных Карабашским медеплавильным комбинатом, содержащих As, Cu, Zn, занимают микронные частицы, что служит причиной нахождения более высоких концентраций элементов во фракции микрочастиц по сравнению с остальными исследуемыми фракциями. Тем не менее, следует отметить,

что частицы размером <0.2 мкм могут быть чрезвычайно опасны для окружающей среды и живых организмов [14]. Высокие концентрации As (2.4 и 1.2 г/кг), Cu (3.1 и 1.2 г/кг) и Zn (8.2 и 6.0 г/кг) были найдены в частицах размером < 0.2 мкм, выделенных из восточного и западного образцов пыли соответственно. В целом, концентрации As, Cu и Zn во фракциях восточного образца пыли выше, чем во фракциях западного образца. Похожие закономерности распределения концентраций кобальта и кадмия между неразмерными фракциями найдены для обоих образцов пыли за исключением Cd в западном образце, который характеризуется неравномерным распределением концентраций данного элемента в трёх выделенных фракциях (рисунок 33). Следует отметить, что, в свою очередь, кобальт, скорее всего, является элементом, не имеющим антропогенного происхождения потому, что ему соответствует незначительный коэффициент обогащения, который нехарактерен для такой загрязнённой зоны, как Карабаш, по сравнению с Cd, As, Cu, Zn и Pb (для восточного и западного образцов пыли 550 и 460, 1105 и 710, 605 и 379, 216 и 194, 454 и 285 соответственно).

Таблица 13. Концентрации элементов во фракциях нано-, субмикро- и микрочастиц образцов городской пыли г. Карабаш, по данным АЭС-ИСП и МС-ИСП ($n = 4; P = 0.95$)

Элемент	Концентрация, г/кг					
	Восточный образец пыли			Западный образец пыли		
	Фракция <0.2 мкм	Фракция 0.2-2 мкм	Фракция >2 мкм	Фракция <0.2 мкм	Фракция 0.2-2 мкм	Фракция >2 мкм
S	17.1 ± 2.5	4.6 ± 1.3	6.5 ± 1.5	3.4 ± 0.6	1.1 ± 0.2	4.5 ± 1.1
Zn	8.2 ± 0.1	11.4 ± 0.5	11.8 ± 1.8	6.0 ± 1.1	6.6 ± 0.2	7.6 ± 1.0
Cu	3.1 ± 0.5	4.4 ± 0.2	12.3 ± 0.8	1.2 ± 0.3	3.6 ± 0.6	6.3 ± 1.5
Pb	6.7 ± 0.9	10.6 ± 0.7	4.9 ± 0.3	1.9 ± 0.1	4.8 ± 0.2	2.7 ± 0.6
As	2.4 ± 0.4	2.4 ± 0.3	3.8 ± 0.4	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.2	2.2 ± 0.6
Ti	0.8 ± 0.1	4.2 ± 0.6	1.4 ± 0.1	< 0.1	1.0 ± 0.3	1.7 ± 0.1
Sb	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.28 ± 0.02	0.20 ± 0.05	0.28 ± 0.01	0.18 ± 0.05
Cr	1.4 ± 0.2	0.28 ± 0.04	0.30 ± 0.04	0.17 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.41 ± 0.07
Ni	0.34 ± 0.09	0.22 ± 0.05	0.26 ± 0.01	0.28 ± 0.06	0.24 ± 0.02	0.33 ± 0.03
Sn	1.4 ± 0.4	1.0 ± 0.2	0.27 ± 0.03	0.63 ± 0.08	0.48 ± 0.01	0.20 ± 0.04
Cd	$(4.1 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	$(7.9 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(8.2 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(4.3 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(6.2 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-2}$
Co	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(1.9 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(3.9 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(9 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
Bi	$(9.6 \pm 2.5) \times 10^{-2}$	$(7.3 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(3.1 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(3.6 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
Ag	0.11 ± 0.02	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(0.7 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.11 ± 0.01	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	$(6.0 \pm 0.6) \times 10^{-3}$
Tl	$(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$(0.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$

(a)



(б)

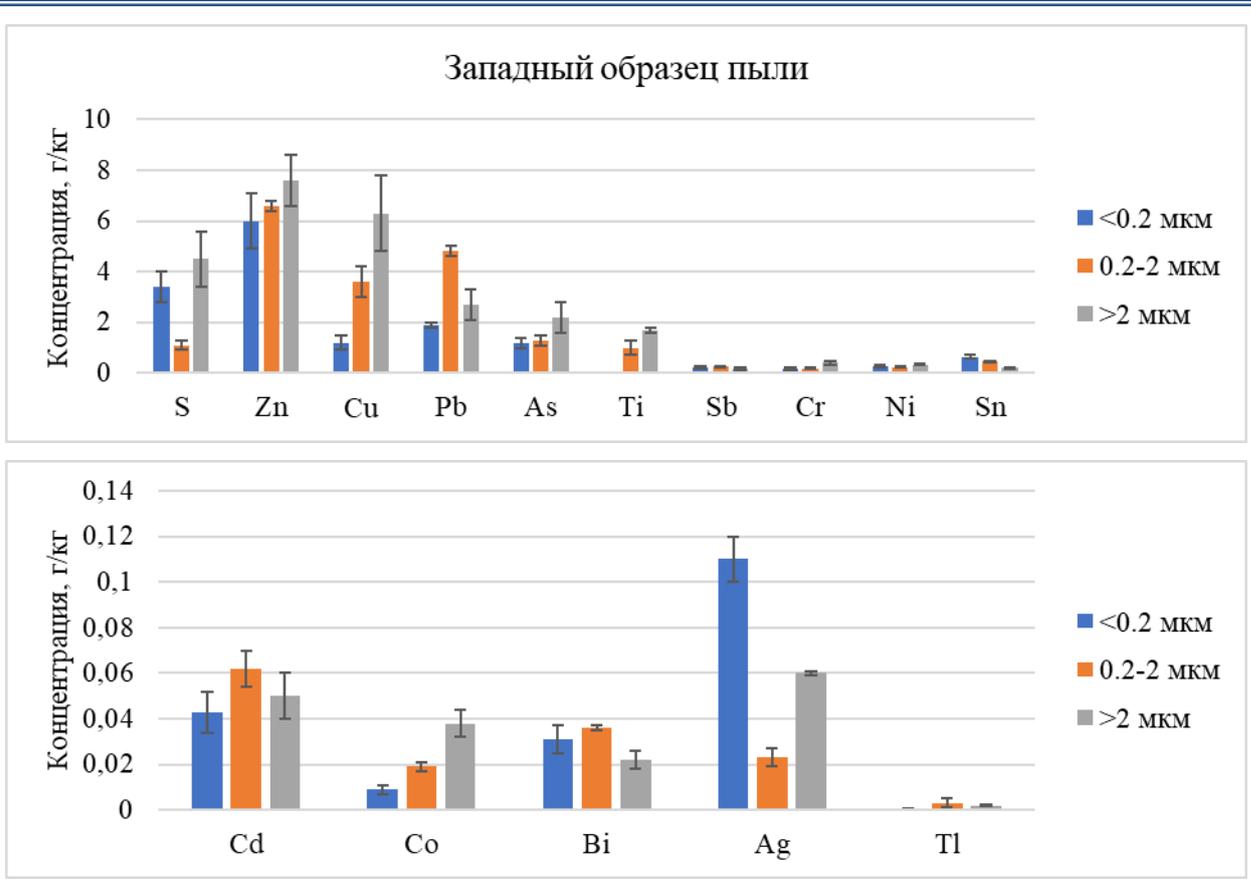


Рисунок 33. Распределение элементов между фракциями нано-, субмикро- и микрочастиц восточного (а) и западного (б) образцов городской пыли г. Карабаш

Следует обратить внимание на распределение свинца между фракциями частиц различного размера. Для обоих образцов пыли свинец в большей степени аккумулируется во фракции субмикронных частиц (0.2-2 мкм), и его концентрация составляет 10.6 и 4.8 г/кг для восточного и западного образцов пыли соответственно (рисунок 33). Предполагается, что загрязняющие вещества на начальном этапе загрязнения аккумулируются в более мелких частицах, оседая из атмосферы, а в дальнейшем в результате процесса «старения» мелкие частицы агрегируют, что, в свою очередь, смещает степень аккумулирования загрязняющих веществ в полидисперсном образце к более крупным частицам. Кроме того, субмикронные частицы, содержащие свинец, могут присутствовать в выбросах завода и служить причиной более высоких концентраций свинца в соответствующей субмикронной фракции. Тем не менее, необходимо подчеркнуть, что, как показано в работах [14,280], субмикронные частицы могут проникать в дыхательные пути и пищеварительную систему почти также легко, как наночастицы, и, следовательно, представляют опасность для здоровья человека. В целом, концентрация свинца в выделенных фракциях восточного образца пыли выше, чем в западном. Согласно результатам использования t-критерия Стьюдента, наблюдаемые различия статистически значимы.

В отличие от распределения As, Cu, Zn, Pb, Cd и Co между выделенными фракциями, наибольшие концентрации некоторых микроэлементов, включая Sn, Sb, Ag, Bi и Tl, были найдены во фракции наночастиц (рисунок 33). Наблюдаемая закономерность подтверждает то, что наночастицы могут обладать высокой сорбционной способностью к различным загрязнителям. Данная сорбционная способность обуславливается высокой площадью поверхности и реакционной способностью частиц пыли в нанометровом диапазоне размеров. Таким образом, соединения Sn, Sb, Ag, Bi и Tl могут адсорбироваться на наночастицах пыли. Результаты микроанализа с помощью ЭДС подтверждают данное предположение (рисунок 25). Согласно рисунку, серебро адсорбируется на поверхности частиц пыли.

Сера аккумулирует во фракциях частиц размером <0.2 и >2 мкм, выделенных из обоих образцов пыли. В соответствии с вышеизложенным предположением сера также может адсорбироваться на поверхности наночастиц. Сера может концентрироваться на наночастицах из газовой части выбросов медеплавильного комбината и в то же время может входить в состав микрочастиц, содержащихся в пылегазовых выбросах медеплавильного комбината.

Другие закономерности в распределениях между частицами различного размера найдены для Ti, Cr и Ni (рисунок 33). Титан аккумулирует в большой степени во фракции

частиц размером 0.2-2 мкм (4.2 г/кг) по сравнению с фракцией < 0.2 мкм (0.8 г/кг) и фракцией > 2 мкм (1.4 г/кг) восточного образца пыли. В западном образце пыли концентрация титана в частицах увеличивается с увеличением их размеров (рисунок 33). Содержание титана во фракции микрочастиц и в исходном образце пыли сопоставимы. Закономерности распределения концентраций хрома во фракциях частиц, выделенных из восточного и западного образцов пыли, также были изучены (рисунок 33). Концентрация хрома во фракции < 0.2 мкм восточного образца пыли (1.4 г/кг) почти в пять раз выше, чем во фракциях 0.2–2 и >2 мкм (около 0.3 г/кг). В западном образце пыли, не смотря на одинаковые концентрации Cr во фракции >2 мкм для обоих образцов пыли, содержание Cr в нано- и субмикрочастицах в два раза ниже (0.17 и 0.19 г/кг соответственно), чем в соответствующих фракциях восточного образца пыли. Следует отметить, что концентрация никеля в обоих образцах, а также в выделенных фракциях сопоставима (около 0.2-0.3 г/кг). Ti, Cr и Ni могут иметь естественные источники образования, поскольку указанные элементы характеризуются относительно низкими коэффициентами обогащения.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Расширены возможности метода проточного фракционирования частиц в ВСК, используемого для решения задач, связанных с мониторингом окружающей среды и изучением свойств (гранулометрического и элементного состава) наночастиц городской пыли. Впервые для оценки потенциальной опасности городской пыли выделяли фракцию наночастиц и фракцию водорастворимых форм элементов методом фракционирования в ВСК в ходе одного эксперимента. Кроме этого, для выделения фракции наночастиц впервые использовали навеску исходного образца массой 1 г, что позволило выделить необходимое количество наночастиц для их последующих характеристики и элементного анализа. В дополнение к этому следует отметить, что впервые в рамках используемого подхода для характеристики исследуемых частиц использовали метод лазерной дифракции. Таким образом, в настоящей работе получил развитие комплексный подход, который состоит из этапов анализа исходных образцов пыли методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, выделения фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, характеристики выделенных фракций методами ЛД, СЭМ-ЭДС и их анализа методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Результаты исследования городской пыли Москвы, полученные при использовании данного комплексного подхода, показали, что наночастицы дорожной пыли

аккумулируют тяжёлые металлы и, следовательно, могут являться их переносчиками в городской среде, в частности, во время выпадения дождевых осадков. Было показано, что вклад наночастиц дорожной пыли в загрязнения городских сточных вод тяжёлыми металлами сопоставим с вкладом водорастворимых форм соответствующих тяжёлых металлов, содержащихся в городской пыли.

Кроме того, использование комплексного подхода позволило оценить вклад медеплавильного комбината в загрязнение пыли г. Карабаш. Обнаружено, что образцы городской пыли, отобранные в зоне влияния медеплавильного комбината, содержат высокие концентрации (до 10 %) водорастворимых форм Zn, Pb, Cd, Cu, Pb, Ni, As. Выделенные в ВСК различные размерные фракции (< 0.2, 0.2-2, > 2 мкм) городской пыли характеризуются неравномерным распределением S, Zn, Cu, Pb, As, Ti, Sb, Cr, Ni, Sn, Cd, Co, Bi, Ag, Tl. Образцы пыли содержат субмикро- и микрочастицы, состоящие из соединений S, As, Cu и Zn, присутствие которых характерно для пылегазовых выбросов комбината. По сравнению с фракциями частиц 0.2-2 и > 2 мкм фракция частиц < 0.2 мкм отличается большими содержаниями Sn (до 5 раз), Sb (до 5 раз), Ag (до 15 раз), Bi (до 8 раз) и Tl (до 10 раз), которые, скорее всего, адсорбируются на поверхности наночастиц.

ГЛАВА 5: ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРЯМОГО АНАЛИЗА НАНОЧАСТИЦ ОБРАЗЦОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ МС-ИСП

Ранее в ряде обзоров [187,229,281] были рассмотрены области применения и обсуждены особенности прямого анализа частиц различной природы методом МС-ИСП. В основном, работы, в которых используют прямой анализ методом МС-ИСП, посвящены изучению синтетических наночастиц сферической формы, например, Au, Al₂O₃ и SiO₂, размер которых варьировался в диапазоне от 0.005 до 0.25 мкм, от 0.5 до 0.68 и от 0.1 до 0.85 мкм, соответственно [187,229]. Кроме этого, прямой анализ успешно использовали для определения элементного состава минеральных частиц, размер которых не превышал 2 мкм [281]. Показана низкая эффективность применения метода прямого анализа методом МС-ИСП при изучении синтетических и минеральных частиц размером от 2 до 10 мкм [187,281]. Следует отметить, что подготовка суспензий анализируемых частиц, а также этапы распыления и ионизации в МС-ИСП являются основными факторами, которые могут существенно повлиять на результаты прямого анализа методом МС-ИСП [187,229,281]. В целом, синтетические и некоторые минеральные частицы размером < 2 мкм могут быть изучены при помощи прямого анализа методом МС-ИСП [187,229,281]. Тем не менее, как уже отмечалось, природные частицы обладают сложной морфологией и элементным составом, вследствие чего необходимо проводить предварительную оценку возможностей прямого анализа данных частиц методом МС-ИСП.

В настоящей работе суспензии изучаемых наночастиц выделяли из трёх исследуемых образцов вулканического пепла методом седиментации для оценки возможностей прямого анализа суспензий методом МС-ИСП. Гранулометрический состав и морфология выделенных суспензий описаны выше (3.1.1). Следует повторить, что гранулометрический состав фракций частиц, выделенных из образцов пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, в основном представлен частицами размером 10-350, 40-350 и 20-350 нм соответственно. Однако следует отметить, что данная фракция также содержит субмикронные частицы размером в диапазоне 400-900 нм (не более 5% от общего числа частиц).

Определение макро- и микроэлементов в суспензиях наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП проводили после их кислотного разложения и при прямом анализе данных суспензий.

5.1. Элементный состав наночастиц, определённый методом МС-ИСП при прямом вводе суспензии и после её кислотного разложения

Результаты определения концентраций макро- и микроэлементов в суспензиях наночастиц вулканического пепла после прямого и непрямого анализа методом МС-ИСП представлены в таблице 14. Также в данной таблице приведены значения ПО, неопределённостей (U), ОСО и относительного расхождения (B).

Следует отметить, что прямой анализ исключает этапы разбавления, выпаривания и растворения в смеси кислот, которые являются неотъемлемой частью процедуры разложения. Такие факторы, как использование смеси кислот для разложения исследуемых суспензий, выпаривания и разбавление, могут повлиять на содержание анализируемых элементов в изучаемых наночастицах вулканического пепла, а также в контрольных опытах. Вследствие этого методика прямого анализа характеризуется значениями ПО в среднем в 2-3 раза меньшими, чем при применении методики непрямого анализа. Например, значения ПО для Al, Fe, Pr, Ni, Se, Sn при применении методики прямого анализа были в 5, 2, 3, 10, 3 и 3 раза меньше, чем соответствующие значения ПО при использовании методики непрямого анализа.

Значения концентраций элементов, определенные обеими методиками анализа, сравнили статистически (формула 9) за исключением концентраций Sn, Te и Bi, значения которых, полученные при использовании не прямой методики анализа, находились ниже ПО. Сравнение также не проводили для Ni, Se и Th, поскольку значения их концентраций в наночастицах некоторых образцов находились выше ПО только при использовании методики прямого анализа. Значения концентраций остальных элементов успешно сравнили, и значения их максимального относительного расхождения при применении обеих методик анализа составили 13 %, 10 % и 2 % для суспензий частиц образцов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, соответственно. Значения концентраций большинства элементов в суспензии наночастиц образца Ключевской, определенные прямой и не прямой методиками анализа, не имели значительного расхождения. Незначительное относительное расхождение, не превышающее 2 %, обнаружено только для Fe и Se. В свою очередь, суспензии образцов пепла Пуеуэ и Толбачик характеризовались наибольшими значениями относительных расхождений. Данные расхождения, скорее всего, возникают за счёт свойств исследуемых наночастиц вулканического пепла, а именно, их морфологии, гранулометрического и элементного состава, а не за счёт методик анализа.

Следует отметить, что концентрации элементов в суспензии наночастиц образца

Пуеуэ, полученные при прямом анализе, зачастую ниже, чем полученные в результате непрямого анализа. Как отмечалось ранее, подготовка суспензий наночастиц к анализу, их распыление и ионизация в МС-ИСП, могут существенно исказить результаты анализа. Аналогичных закономерностей не наблюдали для суспензий пеплов Толбачик и Ключевской. Следует повторить, что параметры выделения анализируемых суспензий наночастиц методом седиментации были одинаковыми для всех трёх исследуемых образцов; результаты выделения также были сопоставимы (*глава 3*). Вследствие чего было сделано предположение, что в данном случае подготовка суспензий наночастиц пепла Пуеуэ не оказывает существенного влияния на результат их прямого анализа методом МС-ИСП. Тем не менее следует повторить, что минеральный состав пепла Пуеуэ (в основном, андезит) отличается от минеральных составов пеплов вулканов Толбачик и Ключевской (в основном, базальт). Таким образом, возможными причинами систематически наблюдаемой разницы в значениях концентраций, определённых после прямого и непрямого анализов, могут служить низкая эффективность распыления наночастиц пепла Пуеуэ и/или их неполная ионизация в плазме в МС-ИСП при использовании методики прямого анализа.

В целом, для всех элементов, независимо от исследуемого образца, величина относительного расхождения незначительна и не превышала 10 %, за исключением Рb в образце Пуеуэ (13 %). Значение относительного расхождения, составляющее 10 %, использовали в качестве максимально допустимого отклонения, принимая во внимание следующие условия:

- Разнообразие минеральной структуры наночастиц вулканического пепла и, следовательно, неравномерное распределение матричных элементов в наночастицах (например, монацит может аккумулировать РЗЭ и являться причиной вариации их концентраций [282]);
- Наночастицы выделенной фракции характеризуются неоднородным элементным составом и различными размерами.

• Таблица 14. Содержание элементов во фракциях наночастиц образцов вулканического пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, определённые методом МС-ИСП при прямом вводе суспензии и после её разложения ($C_{\text{среднее}} \pm U^*$ и ОСО** в скобках)

Элемент	ПО		Пуеуэ			Толбачик			Ключевской		
	Прямой анализ	Разложение	Прямой анализ	Разложение	Относ. Расх.†	Прямой анализ	Разложение	Относ. Расх.†	Прямой анализ	Разложение	Относ. Расх.†
			мг/л		%	мг/л		%	мг/л		%
Al	0.002	0.01	0.23 ± 0.02 (4 %)	0.29 ± 0.01 (2 %)	10	1.1 ± 0.1 (5 %)	1.18 ± 0.02 (1 %)	нет	1.1 ± 0.1 (5 %)	1.14 ± 0.04 (2 %)	нет
Fe	0.01	0.02	0.10 ± 0.01 (5 %)	0.123 ± 0.002 (1 %)	9	1.3 ± 0.1 (4 %)	1.59 ± 0.02 (1 %)	10	0.62 ± 0.08 (6 %)	0.73 ± 0.02 (1 %)	1
			мкг/л		%	мкг/л		%	мкг/л		%
Y	0.001	0.001	0.13 ± 0.02 (8 %)	0.17 ± 0.02 (6 %)	нет	0.4 ± 0.1 (13 %)	0.40 ± 0.01 (1 %)	нет	0.19 ± 0.02 (5 %)	0.21 ± 0.02 (5 %)	нет
La	0.002	0.002	0.10 ± 0.02 (10 %)	0.12 ± 0.01 (4 %)	нет	0.4 ± 0.1 (13 %)	0.28 ± 0.01 (2 %)	4	0.11 ± 0.03 (13 %)	0.07 ± 0.01 (6 %)	нет
Ce	0.002	0.002	0.22 ± 0.06 (13 %)	0.27 ± 0.02 (4 %)	нет	0.8 ± 0.2 (13 %)	0.58 ± 0.02 (2 %)	нет	0.18 ± 0.01 (3 %)	0.164 ± 0.002 (1 %)	2
Pr	0.001	0.003	0.028 ± 0.004 (7 %)	0.035 ± 0.006 (9 %)	нет	0.073 ± 0.004 (3 %)	0.081 ± 0.001 (1 %)	4	0.028 ± 0.004 (8 %)	0.023 ± 0.003 (6 %)	нет
Gd	0.001	0.001	0.04 ± 0.01 (14 %)	0.04 ± 0.01 (11 %)	нет	0.11 ± 0.02 (10 %)	0.084 ± 0.002 (1 %)	5	0.036 ± 0.002 (3 %)	0.033 ± 0.003 (5 %)	нет
Ho	0.0004	0.001	0.0051 ± 0.0004 (4 %)	0.007 ± 0.001 (11 %)	7	0.015 ± 0.002 (7 %)	0.015 ± 0.002 (6 %)	нет	0.008 ± 0.001 (6 %)	0.010 ± 0.001 (5 %)	нет
Ni	0.1	1	< ПО	< ПО	н.о.***	13.6 ± 0.5 (2%)	16 ± 1 (3%)	6	< ПО	< ПО	н.о.***
Cu	0.3	1	2.4 ± 0.1 (2%)	2.0 ± 0.1 (3%)	10	14 ± 2 (7%)	15 ± 1 (3%)	нет	7 ± 2 (14%)	6.5 ± 0.8 (6%)	нет
Se	0.3	0.9	< ПО	< ПО	н.о.***	11 ± 1 (5 %)	10 ± 1 (5 %)	нет	1.5 ± 0.2 (6 %)	< ПО	н.о.***
Sn	0.03	0.1	0.19 ± 0.04 (11%)	< ПО	н.о.***	0.33 ± 0.08 (12%)	< ПО	н.о.***	0.23 ± 0.01 (2%)	< ПО	н.о.***

Таблица 14 (продолжение)

Элемент	ПО		Пуеуэ			Толбачик			Ключевской		
	Прямой анализ	Разложение	Прямой анализ	Разложение	Относ. Расх. †	Прямой анализ	Разложение	Относ. Расх. †	Прямой анализ	Разложение	Относ. Расх. †
	мкг/л		мкг/л		%	мкг/л		%	мкг/л		%
Te	0.01	0.02	< ПО	< ПО	н.о.***	0.12 ± 0.02 (8 %)	< ПО	н.о.***	0.09 ± 0.02 (10 %)	< ПО	н.о.***
Tl	0.001	0.002	0.06 ± 0.01 (8%)	0.063 ± 0.001 (1%)	нет	0.24 ± 0.01 (2%)	0.21 ± 0.02 (5%)	нет	0.065 ± 0.006 (5%)	0.064 ± 0.004 (3%)	нет
Pb	0.1	0.2	0.61 ± 0.06 (5%)	0.4 ± 0.1 (13%)	13	1.34 ± 0.08 (3%)	1.2 ± 0.1 (4%)	нет	0.37 ± 0.05 (7%)	0.32 ± 0.08 (13%)	нет
Bi	0.01	0.02	0.06 ± 0.02 (13 %)	< ПО	н.о.***	0.157 ± 0.008 (2 %)	< ПО	н.о.***	0.04 ± 0.01 (12 %)	< ПО	н.о.***
Th	0.004	0.004	0.027 ± 0.006 (12 %)	0.030 ± 0.002 (3 %)	нет	0.04 ± 0.01 (11 %)	0.049 ± 0.002 (2 %)	нет	< ПО	< ПО	н.о.***

- * U – расширенная неопределённость, рассчитанная как $k \times CO$ ($k = 2$) в соответствии с рекомендациями ЕВРАХИМ/СИТАК (Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement) [283]
- ** OCO – относительное стандартное отклонение, рассчитанное из трёх параллельных экспериментов
- ***н.о. – «не определено», так как хотя бы одно из значений концентраций, определённых в результате применения прямого и непрямого анализов, находилось ниже ПО
- † Относ. Расх. – относительное расхождение

Таким образом, значения концентраций элементов, которые характеризуются относительным расхождением, не превышающими значения максимально допустимого отклонения, составляющего 10 %, можно считать сопоставимыми.

Как уже упоминалось, содержание таких элементов, как Sn, Te, Bi в исследуемых наночастицах может быть определено только в результате применения методики прямого анализа методом МС-ИСП. Содержание Se в наночастицах образца пепла Ключевской также может быть определено только при использовании прямого анализа. Использование смеси кислот для растворения, выпаривание и разложение являются стадиями не прямой методики анализа. Таким образом, в процессе разложения Sn, Te и Bi могут образовывать летучие соединения, по-видимому, фториды, и частично удаляться в процессе упаривания. Кроме того, было сделано предположение, что летучие соединения Sn, Te и Bi могут быть представлены в виде отдельных наночастиц вулканического пепла [284] и удаляться на первом этапе упаривания анализируемых суспензий. Следует подчеркнуть, что содержание Se, в свою очередь, в наночастицах пепла Ключевской (1.5 ± 0.2 мкг/л) в 7 раз меньше, чем в наночастицах пепла Толбачик. Содержание Se в наночастицах пепла Толбачик было определено в обоих случаях (прямой и не прямой анализы). Значение ПО для Se при использовании не прямой методики анализа составляло 0.9 мкг/л. Таким образом, причиной того, что концентрация Se не была определена в наночастицах пепла Ключевской после их разложения, может служить его низкое содержание, близкое к соответствующему значению ПО ($< 2 \cdot \text{ПО}$).

При не прямом анализе значение относительного стандартного отклонения составляло больше 9 % для концентраций Pr, Gd, Ho и Pb в суспензиях наночастиц пепла Пуеуэ и для концентрации Pb в суспензии наночастиц пепла Ключевской. Для остальных элементов ОСО варьировалось от 1 до 6 %. ОСО при не прямом анализе характеризует повторяемость аналитической методики (от пробоподготовки до анализа методом МС-ИСП) и однородность суспензий наночастиц вулканического пепла. Высокие значения ОСО, полученные для Pb в образцах пепла Пуеуэ и Ключевской, можно объяснить низким содержанием, близким к уровню предела обнаружения, Pb в данных образцах. Высокие значения ОСО для Pr, Gd и Ho в образце Пуеуэ нельзя объяснить содержаниями указанных элементов, близкими к уровню соответствующих пределов обнаружения. Концентрации данных элементов в других образцах были ниже и характеризовались значениями ОСО < 6 %. Одной из возможных причин высоких значений ОСО может служить структура наночастиц пепла Пуеуэ, которая оказывает влияние на повторяемость анализа. В случае

прямого анализа суспензий значения ОСО находились в диапазоне 2-14 %. Дынные ОСО характеризуют как повторяемость анализа, так и однородность образцов, и, кроме этого, однородность суспензий с точки зрения неравномерного распределения содержания элементов среди частиц.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Оценена возможность прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Значения концентраций макро- и микроэлементов, определённые во фракциях наночастиц вулканического пепла при прямом анализе МС-ИСП, согласуются со значениями концентраций, определённых в суспензиях после их кислотного разложения. Прямой анализ позволяет отказаться от разложения и, в частности, использования смеси кислот для растворения наночастиц пепла, выпаривания и разбавления. К тому же, при прямом анализе, как правило, достигаются более низкие пределы обнаружения (в среднем в 2-3 раза ниже) по сравнению с непрямым анализом. Некоторые потенциально токсичные микроэлементы (например, Sn, Te и Bi) можно определить только при использовании методики прямого анализа. Полученные результаты показывают, что суспензии наночастиц вулканических пеплов Ключевской и Толбачик можно напрямую проанализировать методом МС-ИСП (без разложения). Прямой анализ также можно использовать для определения концентраций большинства элементов в наночастицах образца пепла Пуеуэ. Концентрации большинства элементов в образце пепла Пуеуэ, определённые в результате применения прямого и непрямого анализов, сопоставимы. На основании результатов проведённого сравнения можно сделать вывод о необходимости проведения предварительной оценки возможности прямого анализа наночастиц окружающей среды, которые отличаются сложным химическим составом.

Полученные результаты открывают перспективы для будущих комплексных исследований, основанных на одновременном определении размеров частиц и их элементном анализе, реализуемых с применением гибридных методов анализа, например, он-лайн соединение ПФП с детекторами светорассеяния и МС-ИСП.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Получил развитие комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, включающий выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов во вращающейся спиральной колонке (ВСК), характеризацию и анализ выделенных фракций. Продемонстрировано, что ВСК позволяет выделять как фракции частиц различного размера, так и водорастворимые формы элементов из исследуемых образцов в ходе одного эксперимента. Показано, что для получения достоверных результатов исследования выделенных фракций необходимо применение взаимодополняющих методов характеризации частиц (лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии) и их элементного анализа (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

2. Выявлено, что наночастицы дорожной пыли Москвы содержат тяжёлые металлы (Cr (до 0.19 ± 0.08 мг/кг), Co (до 35 ± 6 мг/кг), Ni (до 0.23 ± 0.14 г/кг), Cu (до 1.2 ± 0.3 г/кг), Zn (до 1.8 ± 0.9 г/кг), Cd (до 1.1 ± 0.7 мг/кг), Sn (до 18 ± 7 мг/кг), Tl (до 0.46 ± 0.08 мг/кг), Pb (до 0.22 ± 0.2 г/кг)) и могут быть их переносчиками в городских экосистемах, в частности, во время выпадения дождевых осадков. Содержание данных элементов во фракции наночастиц сопоставимы с их содержанием во фракции водорастворимых форм элементов, выделенных в ВСК.

3. Обнаружено, что образцы городской пыли г. Карабаш, находящиеся под прямым воздействием выбросов медеплавильного комбината, отличаются высокими концентрациями подвижных форм элементов (Zn, Pb, Cd, Cu, Pb, Ni, As), которые составляют до 10 % от их валового содержания. Выделенные фракции частиц (< 0.2, 0.2-2, > 2 мкм) характеризуются неравномерным распределением элементов (S, Zn, Cu, Pb, As, Ti, Sb, Cr, Ni, Sn, Cd, Co, Bi, Ag, Tl). Фракция микрочастиц содержат частицы, состоящие из соединений S, As, Cu и Zn, присутствие которых характерно для пылегазовых выбросов комбината. Показано, что по сравнению с более крупными частицами частицы размером < 0.2 мкм отличаются более высокими содержаниями Sn (до 1.4 ± 0.4 г/кг), Sb (до 0.5 ± 0.1 г/кг), Ag (до 0.11 ± 0.02 г/кг), Bi (до 0.10 ± 0.03 г/кг) и Tl (до $(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ г/кг).

4. На примере образцов вулканического пепла показано, что метод фракционирования частиц в ВСК обладает большей эффективностью по сравнению с традиционными методами разделения – мембранной фильтрацией и седиментацией. ВСК

позволяет выделять частицы размером менее 400 нм в наибольшем количестве (до 0.5 мг из 1 г образца) и отличается наилучшей повторяемостью (значения относительного стандартного отклонения (ОСО) для результатов элементного анализа составили в среднем 18 %, значения ОСО для результатов элементного анализа фракций, выделенных методами мембранной фильтрации и седиментации, составили в среднем 30 %).

5. Показана возможность прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Концентрации макро- и микроэлементов, определённые при прямом анализе суспензий наночастиц методом МС-ИСП, сопоставимы с их концентрациями, определёнными после кислотного разложения суспензий. Показано, что прямой анализ обеспечивает в среднем в 2-3 раза более низкие пределы обнаружения элементов по сравнению с анализом наночастиц после их кислотного разложения и расширяет круг определяемых элементов; концентрации некоторых микроэлементов (Bi, Te, Sn, Se) в исследуемых наночастицах были определены только при использовании прямого анализа.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- КЭ – капиллярный электрофорез;
- МФ – мембранная фильтрация;
- ПФП – проточное фракционирование в поперечном силовом поле;
- СедПФП – седиментационное ПФП;
- ПФП-СП – симметричное ПФП с поперечным потоком;
- ПФП-АП – асимметричное ПФП с поперечным потоком;
- ВСК – вращающаяся спиральная колонка;
- АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия;
- РЗЭ – редкоземельные элементы;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ЭДС - энергодисперсионная рентгеновской спектроскопия;
- ЛД – лазерная дифракция;
- МУС – многоугловое светорассеяние;
- ДС – динамическое светорассеяние;
- РДС – рентгеновская дифракционная спектроскопия;
- РФС – рентгеновская флуоресцентная спектроскопия;
- МС-ИСП-ЕЧ – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой единичных частиц;
- ТТК – третье транспортное кольцо Москвы;
- СВ – северо-восток;
- ЮВ – юго-восток;
- ЮЗ – юго-запад;
- СЗ – северо-запад;
- СО – стандартное отклонение;
- ОСО – относительное стандартное отклонение;
- КО – коэффициент обогащения;
- КК – коэффициент концентрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkinson K.J., Lead J.R. Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation. San Francisco: John Wiley & Sons, 2007. 470 p.
2. Dzierzanowski K., Poppek R., Gawrońska H., Saebø A., Gawroński S.W. Deposition of particulate matter of different size fractions on leaf surfaces and in waxes of urban forest species // Int. J. Phytoremediation. 2011. Vol. 13. № 10. P. 1037–1046.
3. Brook R.D., Rajagopalan S. Particulate matter, air pollution, and blood pressure // J. Am. Soc. Hypertens. 2009. Vol. 3. № 5. P. 332–350.
4. Wik A., Dave G. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment - A critical review and an initial risk assessment // Environ. Pollut. 2009. Vol. 157. № 1. P. 1–11.
5. Zanobetti A., Schwartz J. The effect of fine and coarse particulate air pollution on mortality: A national analysis // Environ. Health Perspect. 2009. Vol. 117. № 6. P. 898–903.
6. Kelly F.J., Fussell J.C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter // Atmos. Environ. 2012. Vol. 60. P. 504–526.
7. Fuzzi S., Baltensperger U., Carslaw K., Decesari S., Denier van der Gon H., Facchini M.C., Fowler D., Koren I., Langford B., Lohmann U., Nemitz E., Pandis S., Riipinen I., Rudich Y., Schaap M., Slowik J.G., Spracklen D. V., Gilardoni S. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs // Atmos. Chem. Phys. 2015. Vol. 15. № 14. P. 8217–8299.
8. Geng H., Hwang H., Liu X., Dong S., Ro C.-U. Investigation of aged aerosols in size-resolved Asian dust storm particles transported from Beijing, China, to Incheon, Korea, using low-Z particle EPMA // Atmos. Chem. Phys. 2014. Vol. 14. № 7. P. 3307–3323.
9. Maskey S., Chae H., Lee K., Dan N.P., Khoi T.T., Park K. Morphological and elemental properties of urban aerosols among PM events and different traffic systems // J. Hazard. Mater. 2016. Vol. 317. P. 108–118.
10. Han Q., Zender C.S., Moore J.K., Buck C.S., Chen Y., Johansen A., Measures C.I. Global estimates of mineral dust aerosol iron and aluminum solubility that account for particle size using diffusion-controlled and surface-area-controlled approximations // Global Biogeochem. Cycles. 2012. Vol. 26. № 2. P. GB2038.
11. ISO/TS 80004-2: Nanotechnologies, Vocabulary, Part 2: Nano-objects. International Organization for Standardization, 2015. 10 p.

12. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018. Vol. 9. № 1. P. 1050–1074.
13. Faucher S., Le Coustumer P., Lespes G. Nanoanalytics: history, concepts, and specificities // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. Vol. 26. P. 5267–5281.
14. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // *Biointerphases*. 2007. Vol. 2. № 4. P. MR17–MR71.
15. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale // *Chemosphere*. 2018. Vol. 200. P. 16–22.
16. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D. V. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column // *Talanta*. 2014. Vol. 130. P. 1–7.
17. Ray P.C., Yu H., Fu P.P. Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs // *J. Environ. Sci. Heal. Part C*. 2009. Vol. 27. № 1. P. 1–35.
18. Auffan M., Rose J., Bottero J.Y., Lowry G. V., Jolivet J.P., Wiesner M.R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective // *Nat. Nanotechnol.* 2009. Vol. 4. № 10. P. 634–641.
19. Nowack B., Bucheli T.D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment // *Environ. Pollut.* 2007. Vol. 150. № 1. P. 5–22.
20. Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel // *Science*. 2006. Vol. 311. № 5761. P. 622–627.
21. Klaine S.J., Alvarez P.J.J., Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., McLaughlin M.J., Lead J.R. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects // *Environ. Toxicol. Chem.* 2008. Vol. 27. № 9. P. 1825.
22. Sajid M., Ilyas M., Basheer C., Tariq M., Daud M., Baig N., Shehzad F. Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. Vol. 22. № 6. P. 4122–4143.
23. Cornelis G., Hund-Rinke K., Kuhlbusch T., van den Brink N., Nickel C. Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 44. № 24. P. 2720–2764.
24. Gottschalk F., Nowack B. The release of engineered nanomaterials to the

environment // *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13. № 5. P. 1145.

25. Lee S., Shin S., Lee S., Seo J., Lee J., Son S., Cho H.J., Algadi H., Al-Sayari S., Kim D.E., Lee T. Ag Nanowire Reinforced Highly Stretchable Conductive Fibers for Wearable Electronics // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25. № 21. P. 3114–3121.

26. Gutmann B., Cantillo D., Kappe C.O. Continuous-Flow Technology-A Tool for the Safe Manufacturing of Active Pharmaceutical Ingredients // *Angew. Chemie.* 2015. Vol. 54. № 23. P. 6688–6728.

27. Lee J., Kwon H., Seo J., Shin S., Koo J.H., Pang C., Son S., Kim J.H., Jang Y.H., Kim D.E., Lee T. Conductive Fiber-Based Ultrasensitive Textile Pressure Sensor for Wearable Electronics // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27. № 15. P. 2433–2439.

28. Shi J., Kantoff P.W., Wooster R., Farokhzad O.C. Cancer nanomedicine: progress, challenges and opportunities // *Nat. Rev. Cancer.* 2017. Vol. 17. № 1. P. 20–37.

29. Kaur J., Kaur G., Sharma S., Jeet K. Cereal starch nanoparticles—A prospective food additive: A review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2018. Vol. 58. № 7. P. 1097–1107.

30. Caputo F., De Nicola M., Sienkiewicz A., Giovanetti A., Bejarano I., Licoccia S., Traversa E., Ghibelli L. Cerium oxide nanoparticles, combining antioxidant and UV shielding properties, prevent UV-induced cell damage and mutagenesis // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. № 38. P. 15643–15656.

31. Yang D., Ma P., Hou Z., Cheng Z., Li C., Lin J. Current advances in lanthanide ion (Ln^{3+})-based upconversion nanomaterials for drug delivery // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. № 6. P. 1416–1448.

32. Liu Y., Deng Y., Dong H., Liu K., He N. Progress on sensors based on nanomaterials for rapid detection of heavy metal ions // *Sci. China Chem.* 2017. Vol. 60. № 3. P. 329–337.

33. You M., Zhong J., Hong Y., Duan Z., Lin M., Xu F. Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. № 10. P. 4423–4431.

34. Contado C. Nanomaterials in consumer products: a challenging analytical problem // *Front. Chem.* 2015. Vol. 3.

35. Dan Y., Shi H., Stephan C., Liang X. Rapid analysis of titanium dioxide nanoparticles in sunscreens using single particle inductively coupled plasma–mass spectrometry // *Microchem. J.* 2015. Vol. 122. P. 119–126.

36. Ermolin M.S., Fedotov P.S. Separation and characterization of environmental

nano- and submicron particles // *Rev. Anal. Chem.* 2016. Vol. 35. № 4. P. 185–199.

37. Klaine S.J., Alvarez P.J.J., Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., McLaughlin M.J., Lead J.R. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability and effects // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2009 Vol. 27. № 9. P. 1825–1851.

38. Stone R. Air pollution. Counting the cost of London's killer smog. // *Science*. 2002. Vol. 298. № 5601. P. 2106–2107.

39. Coll C., Notter D., Gottschalk F., Sun T., Som C., Nowack B. Probabilistic environmental risk assessment of five nanomaterials (nano-TiO₂, nano-Ag, nano-ZnO, CNT, and fullerenes) // *Nanotoxicology*. 2016. Vol. 10. № 4. P. 436–444.

40. Pradas del Real A.E., Castillo-Michel H., Kaegi R., Sinnet B., Magnin V., Findling N., Villanova J., Carrière M., Santaella C., Fernández-Martínez A., Levard C., Sarret G. Fate of Ag-NPs in Sewage Sludge after Application on Agricultural Soils // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. № 4. P. 1759–1768.

41. Benn T.M., Westerhoff P. Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. № 18. P. 7025–7026.

42. Chen C., Huang W. Aggregation Kinetics of Diesel Soot Nanoparticles in Wet Environments // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51. № 4. P. 2077–2086.

43. Durant A.J., Bonadonna C., Horwell C.J. Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates // *Elements*. 2010. Vol. 6. № 4. P. 235–240.

44. Griffin S., Masood M.I., Nasim M.J., Sarfraz M., Ebokaiwe A.P., Schäfer K., Keck C.M., Jacob C. Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature // *Antioxidants*. 2017. Vol. 29. № 1:3. P. 1-21

45. Strambeanu N., Demetrovici L., Dragos D. Nanoparticles' Promises and Risks. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2015. P. 9–19.

46. Giere R., Querol X. Solid Particulate Matter in the Atmosphere // *Elements*. 2010. Vol. 6. № 4. P. 215–222.

47. Dadashazar H., Ma L., Sorooshian A. Sources of pollution and interrelationships between aerosol and precipitation chemistry at a central California site // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 651. P. 1776–1787.

48. Butwin M.K., von Löwis S., Pfeffer M.A., Thorsteinsson T. The effects of volcanic eruptions on the frequency of particulate matter suspension events in Iceland // *J.*

Aerosol Sci. 2019. Vol. 128. P. 99–113.

49. Swet N., Elperin T., Kok J.F., Martin R.L., Yizhaq H., Katra I. Can active sands generate dust particles by wind-induced processes? // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. Vol. 506. P. 371–380.

50. Ansmann A., Baars H., Chudnovsky A., Mattis I., Veselovskii I., Haarig M., Seifert P., Engelmann R., Wandinger U. Extreme levels of Canadian wildfire smoke in the stratosphere over central Europe on 21–22 August 2017 // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. Vol. 18. № 16. P. 11831–11845.

51. Klekociuk A.R., Brown P.G., Pack D.W., ReVelle D.O., Edwards W.N., Spalding R.E., Tagliaferri E., Yoo B.B., Zagari J. Meteoritic dust from the atmospheric disintegration of a large meteoroid // *Nature.* 2005. Vol. 436. № 7054. P. 1132–1135.

52. Morillas H., Maguregui M., García-Florentino C., Marcaida I., Madariaga J.M. Study of particulate matter from Primary/Secondary Marine Aerosol and anthropogenic sources collected by a self-made passive sampler for the evaluation of the dry deposition impact on built heritage // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 550. P. 285–296.

53. Montana G., Randazzo L., Mazzoleni P. Natural and anthropogenic sources of total suspended particulate and their contribution to the formation of black crusts on building stone materials of Catania (Sicily) // *Environ. Earth Sci.* 2012. Vol. 67. № 4. P. 1097–1110.

54. Stracquadiano M., Dinelli E., Trombini C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury // *J. Environ. Monit.* 2003. Vol. 5. № 6. P. 984–988.

55. Ilyinskaya E., Tsanev V.I., Martin R.S., Oppenheimer C., Le Blond J., Sawyer G.M., Gudmundsson M.T. Near-source observations of aerosol size distributions in the eruptive plumes from Eyjafjallajökull volcano, March-April 2010 // *Atmos. Environ.* 2011. Vol. 45. № 18. P. 3210–3216.

56. Hao Y., Meng X., Yu X., Lei M., Li W., Shi F., Yang W., Zhang S., Xie S. Characteristics of trace elements in PM_{2.5} and PM₁₀ of Chifeng, northeast China: Insights into spatiotemporal variations and sources // *Atmos. Res.* 2018. Vol. 213. P. 550–561.

57. Zhao P., Feng Y., Zhu T., Wu J. Characterizations of resuspended dust in six cities of North China // *Atmos. Environ.* 2006. Vol. 40. № 30. P. 5807–5814.

58. Griffiths S.D., Chappell P., Entwistle J.A., Kelly F.J., Deary M.E. A study of particulate emissions during 23 major industrial fires: Implications for human health // *Environ. Int.* 2018. Vol. 112. P. 310–323.

59. Zhou M., He G., Fan M., Wang Z., Liu Y., Ma J., Ma Z., Liu J., Liu Y., Wang L., Liu Y. Smog episodes, fine particulate pollution and mortality in China // *Environ. Res.* 2015. Vol. 136. P. 396–404.
60. Sastry N. Forest fires, air pollution, and mortality in Southeast Asia // *Demography.* 2002. Vol. 39, № 1. P. 1–23.
61. Acosta J.A., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas // *Chemosphere.* 2015. Vol. 134. P. 328–337.
62. Fujiwara F., Rebagliati R.J., Dawidowski L., Gómez D., Polla G., Pereyra V., Smichowski P. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity // *Atmos. Environ.* 2011. Vol. 45. № 8. P. 1497–1505.
63. Trujillo-González J.M., Torres-Mora M.A., Keesstra S., Brevik E.C., Jiménez-Ballesta R. Heavy metal accumulation related to population density in road dust samples taken from urban sites under different land uses // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 553. P. 636–642.
64. Ahmed F., Ishiga H. Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh // *Atmos. Environ.* 2006. Vol. 40. № 21. P. 3835–3844.
65. Wei X., Gao B., Wang P., Zhou H., Lu J. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015. Vol. 112. P. 186–192.
66. Yıldırım G., Tokaloğlu Ş. Heavy metal speciation in various grain sizes of industrially contaminated street dust using multivariate statistical analysis // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016. Vol. 124. P. 369–376.
67. Wang G., Oldfield F., Xia D., Chen F., Liu X., Zhang W. Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: A case study from the city of Lanzhou, China // *Atmos. Environ.* 2011. Vol. 46. P. 289–298.
68. Shi G., Chen Z., Xu S., Zhang J., Wang L., Bi C., Teng J. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China // *Environ. Pollut.* 2008. Vol. 156. № 2. P. 251–260.
69. Hu X., Zhang Y., Luo J., Wang T., Lian H., Ding Z. Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China // *Environ. Pollut.* 2011. Vol. 159. № 5. P. 1215–1221.
70. Yu Y., Li Y., Li B., Shen Z., Stenstrom M.K. Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil // *Environ. Pollut.* 2016.

Vol. 216. P. 764–772.

71. Zhao H., Li X., Wang X., Tian D. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 183. № 1–3. P. 203–210.

72. Amato F., Pandolfi M., Moreno T., Furger M., Pey J., Alastuey A., Bukowiecki N., Prevot A.S.H., Baltensperger U., Querol X. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities // *Atmos. Environ.* 2011. Vol. 45. № 37. P. 6777–6787.

73. Anagnostopoulou M.A., Day J.P. Lead concentrations and isotope ratios in street dust in major cities in Greece in relation to the use of lead in petrol // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 367. № 2–3. P. 791–799.

74. Okonkwo J.O., Awofolu O.R., Moja S.J., Forbes P.C.B., Senwo Z.N. Total Petroleum Hydrocarbons and Trace Metals in Street Dusts from Tshwane Metropolitan Area, South Africa // *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 2006. Vol. 41. № 12. P. 2789–2798.

75. Karanasiou A., Amato F., Moreno T., Lumberras J., Borge R., Linares C., Boldo E., Alastuey A., Querol X. Road Dust Emission Sources and Assessment of Street Washing Effect // *Aerosol Air Qual. Res.* 2014. Vol. 14. № 3. P. 734–743.

76. García-Rico L., Meza-Figueroa D., Jay Gandolfi A., Del Río-Salas R., Romero F.M., Meza-Montenegro M.M. Dust–Metal Sources in an Urbanized Arid Zone: Implications for Health-Risk Assessments // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2016. Vol. 70. № 3. P. 522–533.

77. Nazzal Y., Rosen M.A., Al-Rawabdeh A.M. Assessment of metal pollution in urban road dusts from selected highways of the Greater Toronto Area in Canada // *Environ. Monit. Assess.* 2013. Vol. 185. № 2. P. 1847–1858.

78. Mathur R., Balaram V., Satyanarayanan M., Sawant S.S. Assessment of heavy metal contamination of road dusts from industrial areas of Hyderabad, India // *Environ. Monit. Assess.* 2016. Vol. 188. № 9. P. 514.

79. Flett L., Krekeler M.P.S., Burke M. Investigations of road sediment in an industrial corridor near low-income housing in Hamilton, Ohio // *Environ. Earth Sci.* 2016. Vol. 75. № 16. P. 1156.

80. Deocampo D.M., Reed P.J., Kalenuik A.P. Road Dust Lead (Pb) in Two Neighborhoods of Urban Atlanta, (GA, USA) // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2012. Vol. 9. № 6. P. 2020–2030.

81. Kim J., Park J., Hwang W. Heavy Metal Distribution in Street Dust from Traditional Markets and the Human Health Implications // *Int. J. Environ. Res. Public Health.*

2016. Vol. 13. № 8. P. 820.

82. Sutherland R.A., Tack F.M.G., Ziegler A.D. Road-deposited sediments in an urban environment: A first look at sequentially extracted element loads in grain size fractions // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 225–226. P. 54–62.

83. Ordóñez A., Álvarez R., De Miguel E., Charlesworth S. Spatial and temporal variations of trace element distribution in soils and street dust of an industrial town in NW Spain: 15years of study // *Sci. Total Environ.* 2015. Vol. 524–525. P. 93–103.

84. Caravanos J., Weiss A.L., Blaise M.J., Jaeger R.J. A survey of spatially distributed exterior dust lead loadings in New York City // *Environ. Res.* 2006. Vol. 100. № 2. P. 165–172.

85. Gunawardana C., Goonetilleke A., Egodawatta P., Dawes L., Kokot S. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition // *Chemosphere.* 2012. Vol. 87. № 2. P. 163–170.

86. Yongming H., Peixuan D., Junji C., Posmentier E. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 355. № 1–3. P. 176–186.

87. Prichard H.M., Sampson J., Jackson M. A further discussion of the factors controlling the distribution of Pt, Pd, Rh and Au in road dust, gullies, road sweeper and gully flusher sediment in the city of Sheffield, UK // *Sci. Total Environ.* 2009. Vol. 407. № 5. P. 1715–1725.

88. Zheng L., Tang Q., Fan J., Huang X., Jiang C., Cheng H. Distribution and health risk assessment of mercury in urban street dust from coal energy dominant Huainan City, China // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. Vol. 22. № 12. P. 9316–9322.

89. Wang Q., Lu X., Pan H. Analysis of heavy metals in the re-suspended road dusts from different functional areas in Xi'an, China // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. Vol. 23. № 19. P. 19838–19846.

90. Taylor D.A. Dust in the wind. // *Environ. Health Perspect.* 2002. Vol. 110. № 2. P. A80-A87.

91. Миклишанский А.З., Яковлев Ю.В., Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Савельев Б.В. О геохимической роли поступления химических элементов с летучей компонентой активного вулканизма // *Геохимия.* 1979. № 11. с. 1652–1661.

92. Smichowski P. Trace elements content in size-classified volcanic ashes as determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Microchem. J.* 2003. Vol. 75. № 2. P. 109–117.

93. Ohki A., Nakajima T., Hayashi K., Taniguchi H., Haraguchi K., Takanashi H. Levels of Hg and other chemical elements in volcanic ash fall samples erupted from Mt. Sakurajima, Japan // *Toxicol. Environ. Chem.* 2016. Vol. 2248. P. 1–9.
94. Zelenski M.E., Fischer T.P., de Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia // *Chem. Geol.* 2013. Vol. 357. P. 95–116.
95. Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects // *Angew. Chemie.* 2005. Vol. 44. № 46. P. 7520–7540.
96. Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., McMurry P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations // *J. Aerosol Sci.* 2004. Vol. 35. № 2. P. 143–176.
97. Fiore A.M., Naik V., Spracklen D. V., Steiner A., Unger N., Prather M., Bergmann D., Cameron-Smith P.J., Cionni I., Collins W.J., Dalsøren S., Eyring V., Folberth G.A., Ginoux P., Horowitz L.W., Josse B., Lamarque J.-F., Zeng G. Global air quality and climate // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. № 19. P. 6663–6683.
98. Ma C., White J.C., Dhankher O.P., Xing B. Metal-Based Nanotoxicity and Detoxification Pathways in Higher Plants // *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49. № 12. P. 7109–7122.
99. Møller P., Christophersen D.V., Jacobsen N.R., Skovmand A., Gouveia A.C.D., Andersen M.H.G., Kermanizadeh A., Jensen D.M., Danielsen P.H., Roursgaard M., Jantzen K., Loft S. Atherosclerosis and vasomotor dysfunction in arteries of animals after exposure to combustion-derived particulate matter or nanomaterials // *Crit. Rev. Toxicol.* 2016. Vol. 46. № 5. P. 437–476.
100. Han S.G., Lee J.S., Ahn K., Kim Y.S., Kim J.K., Lee J.H., Shin J.H., Jeon K.S., Cho W.S., Song N.W., Gulumian M., Shin B.S., Yu I.J. Size-dependent clearance of gold nanoparticles from lungs of Sprague–Dawley rats after short-term inhalation exposure // *Arch. Toxicol.* 2015. Vol. 89. № 7. P. 1083–1094.
101. Husain M., Wu D., Saber A.T., Decan N., Jacobsen N.R., Williams A., Yauk C.L., Wallin H., Vogel U., Halappanavar S. Intratracheally instilled titanium dioxide nanoparticles translocate to heart and liver and activate complement cascade in the heart of C57BL/6 mice // *Nanotoxicology.* 2015. Vol. 9. № 8. P. 1013–1022.
102. Akter M., Sikder M.T., Rahman M.M., Ullah A.K.M.A., Hossain K.F.B., Banik S., Hosokawa T., Saito T., Kurasaki M. A systematic review on silver nanoparticles-induced

cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives // J. Adv. Res. 2018. Vol. 9. P. 1–16.

103. Guadagnini R., Halamoda Kenzaoui B., Walker L., Pojana G., Magdolenova Z., Bilanicova D., Saunders M., Juillerat-Jeanneret L., Marcomini A., Huk A., Dusinska M., Fjellsbø L.M., Marano F., Boland S. Toxicity screenings of nanomaterials: challenges due to interference with assay processes and components of classic *in vitro* tests // Nanotoxicology. 2015. Vol. 9. № sup1. P. 13–24.

104. Armand L., Tarantini A., Beal D., Biola-Clier M., Bobyk L., Sorieul S., Pernet-Gallay K., Marie-Desvergne C., Lynch I., Herlin-Boime N., Carriere M. Long-term exposure of A549 cells to titanium dioxide nanoparticles induces DNA damage and sensitizes cells towards genotoxic agents // Nanotoxicology. 2016. Vol. 10. № 7. P. 913–923.

105. Sutunkova M.P., Solovyeva S.N., Katsnelson B.A., Gurvich V.B., Privalova L.I., Minigalieva I.A., Slyshkina T. V., Valamina I.E., Makeyev O.H., Shur V.Y., Zubarev I. V., Kuznetsov D.K., Shishkina E. V. A paradoxical response of the rat organism to long-term inhalation of silica-containing submicron (predominantly nanoscale) particles of a collected industrial aerosol at realistic exposure levels // Toxicology. 2017. Vol. 384. P. 59–68.

106. Saraiva C., Praça C., Ferreira R., Santos T., Ferreira L., Bernardino L. Nanoparticle-mediated brain drug delivery: Overcoming blood–brain barrier to treat neurodegenerative diseases // J. Control. Release. 2016. Vol. 235. P. 34–47.

107. Seiffert J., Hussain F., Wiegman C., Li F., Bey L., Baker W., Porter A., Ryan M.P., Chang Y., Gow A., Zhang J., Zhu J., Tetley T.D., Chung K.F. Pulmonary Toxicity of Instilled Silver Nanoparticles: Influence of Size, Coating and Rat Strain // PLoS One. 2015. Vol. 10. № 3. P. e0119726.

108. Valdiglesias V., Kiliç G., Costa C., Fernández-Bertólez N., Pásaro E., Teixeira J.P., Laffon B. Effects of iron oxide nanoparticles: Cytotoxicity, genotoxicity, developmental toxicity, and neurotoxicity // Environ. Mol. Mutagen. 2015. Vol. 56. № 2. P. 125–148.

109. Lin C.-X., Yang S.-Y., Gu J.-L., Meng J., Xu H.-Y., Cao J.-M. The acute toxic effects of silver nanoparticles on myocardial transmembrane potential, I Na and I K1 channels and heart rhythm in mice // Nanotoxicology. 2017. P. 1–11.

110. Baan R.A. Carcinogenic Hazards from Inhaled Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc not Containing Asbestos or Asbestiform Fibers: Recent Evaluations by an IARC Monographs Working Group // Inhal. Toxicol. 2007. Vol. 19. № 1. P. 213–228.

111. El Hadri H., Gigault J., Chéry P., Potin-Gautier M., Lespes G. Optimization of flow field-flow fractionation for the characterization of natural colloids // Anal. Bioanal. Chem.

2014. Vol. 406. № 6. P. 1639–1649.

112. Moreda-Piñeiro J., Alonso-Rodríguez E., Turnes-Carou I., Moscoso-Pérez C., Blanco-Heras G., Tellado L.G., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D. Inorganic ions and trace metals bulk deposition at an Atlantic Coastal European region // *J. Atmos. Chem.* 2017. Vol. 74. № 1. P. 1–21.

113. Zhou Q., Zheng N., Liu J., Wang Y., Sun C., Liu Q., Wang H., Zhang J. Residents health risk of Pb, Cd and Cu exposure to street dust based on different particle sizes around zinc smelting plant, Northeast of China // *Environ. Geochem. Health.* 2015. Vol. 37. № 2. P. 207–220.

114. Shi Z., Krom M.D., Bonneville S., Baker A.R., Jickells T.D., Benning L.G. Formation of Iron Nanoparticles and Increase in Iron Reactivity in Mineral Dust during Simulated Cloud Processing // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. № 17. P. 6592–6596.

115. Acosta J.A., Faz Á., Kalbitz K., Jansen B., Martínez-Martínez S. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment // *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13. № 11. P. 3087.

116. Padoan E., Romè C., Ajmone-Marsan F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect // *Sci. Total Environ.* 2017. Vol. 601–602. P. 89–98.

117. Hofman J., Bartholomeus H., Janssen S., Calders K., Wuyts K., Van Wittenberghe S., Samson R. Influence of tree crown characteristics on the local PM 10 distribution inside an urban street canyon in Antwerp (Belgium): A model and experimental approach // *Urban For. Urban Green.* 2016. Vol. 20. № 2016. P. 265–276.

118. Eum C.H., Kim B.K., Kang D.Y., Lee S. Characterization of Asian dust using steric mode of sedimentation field-flow fractionation (Sd/StFFF) // *Anal. Sci. Technol.* 2012. Vol. 25. № 6. P. 476–482.

119. Kang D.Y., Eum C.H., Lee S. Characterization of Fly Ash by Field-Flow Fractionation Combined with SPLITT Fractionation and Compositional Analysis by ICP-OES // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. Vol. 35. № 1. P. 69–75.

120. Hata M., Zhang T., Bao L., Otani Y., Bai Y., Furuuchi M. Characteristics of the Nanoparticles in a Road Tunnel // *Aerosol Air Qual. Res.* 2013. Vol. 13. № 1. P. 194–200.

121. Yu K.-M., Wu Y.-L., Fang K., Lin M. Particle Size Distribution of Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Air of an Electric-Arc Furnace-Dust Treatment Plant // *Environ. Eng. Sci.* 2009. Vol. 26. № 12. P. 1713–1723.

122. Ooki A., Nishioka J., Ono T., Noriki S. Size dependence of iron solubility of

Asian mineral dust particles // *J. Geophys. Res.* 2009. Vol. 114. P. 3202.

123. Yoshikawa K., Shimizu M., Matsumura T., Sakuragawa A. Determination of various inorganic anions and organic acids in the atmospheric particulate matter using capillary zone electrophoresis with indirect UV detection // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2018. Vol. 98. № 8. P. 789–798.

124. Jancsek-Turóczy B., Hoffer A., Nyíró-Kósa I., Gelencsér A. Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust // *J. Aerosol Sci.* 2013. Vol. 65. P. 69–76.

125. Kadar E., Fisher A., Stolpe B., Calabrese S., Lead J., Valsami-Jones E., Shi Z. Colloidal stability of nanoparticles derived from simulated cloud-processed mineral dusts // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 466–467. P. 864–870.

126. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Shkinev V.M. Methodology for separation and elemental analysis of volcanic ash nanoparticles // *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. № 5. P. 533–541.

127. Shkinev V.M., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Borisov A.P., Karandashev V.K., Spivakov B.Y. A set of analytical methods for the estimation of elemental and grain-size composition of volcanic ash // *Geochemistry Int.* 2016. Vol. 54. № 13. P. 1252–1260.

128. Dzherayan T.G., Ermolin M.S., Vanifatova N.G. Effectiveness of the Simultaneous Application of Capillary Zone Electrophoresis and Static Light Scattering in the Study of Volcanic Ash Nano- and Submicroparticles // *J. Anal. Chem.* 2020. Vol. 75. № 1. P. 67–72.

129. Ivleva N.P., Huckele S., Weinzierl B., Niessner R., Haisch C., Baumann T. Identification and characterization of individual airborne volcanic ash particles by Raman microspectroscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. Vol. 405. № 28. P. 9071–9084.

130. Imoto Y., Yasutaka T., Someya M., Higashino K. Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 624. P. 96–105.

131. Liu G., Wang J., Liu X., Liu X., Li X., Ren Y., Wang J., Dong L. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions // *Geoderma.* 2018. Vol. 312. P. 104–113.

132. Liu G., Wang J., Xue W., Zhao J., Wang J., Liu X. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption // *J. Soils Sediments.* 2017. Vol. 17. № 12. P. 2810–2821.

133. Zhang H., Luo Y., Makino T., Wu L., Nanzyo M. The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by waste water and smelter dust // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 248–249. P. 303–312.
134. Niyungeko C., Liang X., Liu C., Liu Z., Sheteiwy M., Zhang H., Zhou J., Tian G. Effect of biogas slurry application rate on colloidal phosphorus leaching in paddy soil: A column study // *Geoderma*. 2018. Vol. 325. P. 117–124.
135. Zirkler D., Lang F., Kaupenjohann M. “Lost in filtration” -The separation of soil colloids from larger particles // *Colloids Surfaces A Physicochem.* 2012. Vol. 399. P. 35–40.
136. Guénet H., Demangeat E., Davranche M., Vantelon D., Pierson-Wickmann A.-C., Jardé E., Bouhnik-Le Coz M., Lotfi E., Dia A., Jestin J. Experimental evidence of REE size fraction redistribution during redox variation in wetland soil // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 631–632. P. 580–588.
137. Tsao T., Chen Y., Sheu H., Tzou Y., Chou Y., Wang M. Separation and identification of soil nanoparticles by conventional and synchrotron X-ray diffraction // *Appl. Clay Sci.* 2013. Vol. 85. № 1. P. 1–7.
138. Ranville J.F., Chittleborough D.J., Shanks F., Morrison R.J.S., Harris T., Doss F., Beckett R. Development of sedimentation field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass-spectrometry for the characterization of environmental colloids // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 381. № 2–3. P. 315–329.
139. Santoro A., Terzano R., Medici L., Beciani M., Pagnoni A., Blo G. Colloidal mercury (Hg) distribution in soil samples by sedimentation field-flow fractionation coupled to mercury cold vapour generation atomic absorption spectroscopy // *J. Environ. Monit.* 2012. Vol. 14. № 1. P. 138–145.
140. Gimbert L.J., Haygarth P.M., Worsfold P.J. Application of Flow Field-Flow Fractionation and Laser Sizing to Characterize Soil Colloids in Drained and Undrained Lysimeters // *J. Environ. Qual.* 2008. Vol. 37. № 4. P. 1656–1660.
141. Sangsawong S., Waiyawat W., Shiowatana J., Siripinyanond A. Field-flow fractionation: An efficient approach for matrix removal of soil extract for inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2011. Vol. 66. № 6. P. 476–482.
142. Serrano S., Gomez-Gonzalez M.A., O’Day P.A., Laborda F., Bolea E., Garrido F., O’Day P.A., Laborda F., Bolea E., Garrido F. Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek // *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 286. P. 30–40.

143. Claveranne-Lamolre C., Aupiais J., Lespes G., Frayret J., Pili E., Pointurier F., Potin-Gautier M. Investigation of uranium-colloid interactions in soil by dual field-flow fractionation/capillary electrophoresis hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Talanta*. 2011. Vol. 85. № 5. P. 2504–2510.
144. Claveranne-Lamolère C., Lespes G., Dubascoux S., Aupiais J., Pointurier F., Potin-Gautier M. Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection // *J. Chromatogr. A*. 2009. Vol. 1216. № 52. P. 9113–9119.
145. Katasonova O.N., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Spivakov B.Y. Application of rotating coiled columns to the fractionation of soil particles and to the sequential extraction of heavy-metal species from silty, dusty, and sandy fractions // *J. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. № 7. P. 684–690.
146. Katasonova O.N., Fedotov P.S., Spivakov B.Y., Filippov M.N. Behavior of Solid Microparticles in Their Fractionation on a Rotating Coiled Column // *J. Anal. Chem.* 2003. Vol. 58. № 5. P. 473–477.
147. Dalmora A.C., Ramos C.G., Oliveira M.L.S., Teixeira E.C., Kautzmann R.M., Taffarel S.R., de Brum I.A.S., Silva L.F.O. Chemical characterization, nano-particle mineralogy and particle size distribution of basalt dust wastes // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 539. P. 560–565.
148. Assemi S., Sharma S., Tadjiki S., Prisbrey K., Ranville J., Miller J.D. Effect of Surface Charge and Elemental Composition on the Swelling and Delamination of Montmorillonite Nanoclays Using Sedimentation Field-flow Fractionation and Mass Spectroscopy // *Clays Clay Miner.* 2015. Vol. 63. № 6. P. 457–468.
149. Dou H., Bai G., Ding L., Li Y., Lee S. Sedimentation field-flow fractionation for characterization of citric acid-modified H β zeolite particles: Effect of particle dispersion and carrier composition // *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1422. P. 253–259.
150. Murphy D.M., Garbarino J.R., Taylor H.E., Hart B.T., Beckett R. Determination of size and element composition distributions of complex colloids by sedimentation field-flow fractionation—inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 1993. Vol. 642. № 1–2. P. 459–467.
151. Gomez-Gonzalez M.A., Villalobos M., Marco J.F., Garcia-Guinea J., Bolea E., Laborda F., Garrido F. Iron oxide - clay composite vectors on long-distance transport of arsenic and toxic metals in mining-affected areas // *Chemosphere*. 2018. Vol. 197. P. 759–767.

152. Rudnev A. V., Ermolin M.S., Dzherajan T.G., Vanifatova N.G., Fedotov P.S. Characterization of a hydroxyapatite suspension by capillary zone electrophoresis after fractionation in a rotating coiled column // *Mendeleev Commun.* 2011. Vol. 21. № 4. P. 212–214.
153. Contado C., Blo G., Fagioli F., Dondi F., Beckett R. Characterisation of River Po particles by sedimentation field-flow fractionation coupled to GFAAS and ICP-MS // *Colloids Surfaces A Physicochem.* 1997. Vol. 120. № 1–3. P. 47–59.
154. Vaillancourt R.D., Balch W.M. Size distribution of marine submicron particles determined by flow field-flow fractionation // *Limnol. Oceanogr.* 2000. Vol. 45. № 2. P. 485–492.
155. Kuhn K.M., Neubauer E., Hofmann T., von der Kammer F., Aiken G.R., Maurice P.A. Concentrations and Distributions of Metals Associated with Dissolved Organic Matter from the Suwannee River (GA, USA) // *Environ. Eng. Sci.* 2015. Vol. 32. № 1. P. 54–65.
156. Cuss C.W., Donner M.W., Grant-Weaver I., Noernberg T., Pelletier R., Sinnatamby R.N., Shotyky W. Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 642. P. 1242–1251.
157. El Hadri H., Lespes G., Chéry P., Potin-Gautier M. Asymmetric flow-field flow fractionation-multidetector coupling for assessing colloidal copper in drain waters from a Bordeaux wine-growing area // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406. № 4. P. 1111–1119.
158. Yang Y., Long C.-L., Li H.-P., Wang Q., Yang Z.-G. Analysis of silver and gold nanoparticles in environmental water using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 563–564. P. 996–1007.
159. Luo P., Morrison I., Dudkiewicz A., Tiede K., Boyes E., O'toole P., Park S., Boxall A.B.B. Visualization and characterization of engineered nanoparticles in complex environmental and food matrices using atmospheric scanning electron microscopy // *J. Microsc.* 2013. Vol. 250. № 1. P. 32–41.
160. Degueldre C., Favarger P.-Y., Bitea C. Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 518. № 1–2. P. 137–142.
161. Degueldre C., Favarger P.-Y., Wold S. Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 555. № 2. P. 263–268.
162. Degueldre C., Favarger P.-Y. Thorium colloid analysis by single particle

inductively coupled plasma-mass spectrometry. // *Talanta*. 2004. Vol. 62. № 5. P. 1051–1054.

163. Degueldre C., Favarger P.-Y., Rossé R., Wold S. Uranium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. // *Talanta*. 2006. Vol. 68. № 3. P. 623–628.

164. Hsiao I.-L., Bierkandt F.S., Reichardt P., Luch A., Huang Y.-J., Jakubowski N., Tentschert J., Haase A. Quantification and visualization of cellular uptake of TiO₂ and Ag nanoparticles: comparison of different ICP-MS techniques // *J. Nanobiotechnology*. 2016. Vol. 14. № 1. P. 50.

165. Donovan A.R., Adams C.D., Ma Y., Stephan C., Eichholz T., Shi H. Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICP-MS methods // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408. № 19. P. 5137–5145.

166. Navratilova J., Praetorius A., Gondikas A., Fabienke W., von der Kammer F., Hofmann T. Detection of Engineered Copper Nanoparticles in Soil Using Single Particle ICP-MS // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2015. Vol. 12. № 12. P. 15756–15768.

167. Johnson M.E., Montoro Bustos A.R., Winchester M.R. Practical utilization of spICP-MS to study sucrose density gradient centrifugation for the separation of nanoparticles // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408. № 27. P. 7629–7640.

168. Hu C., Chen Y. Uniformization of silica particles by theory directed rate-zonal centrifugation to build high quality photonic crystals // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 271. P. 128–134.

169. Lee S.H., Salunke B.K., Kim B.S. Sucrose density gradient centrifugation separation of gold and silver nanoparticles synthesized using *Magnolia kobus* plant leaf extracts // *Biotechnol. Bioprocess.* 2014. Vol. 19. № 1. P. 169–174.

170. Deng X., Xiong D., Wang H., Chen D., Jiao Z., Zhang H., Wu M. Bulk enrichment and separation of multi-walled carbon nanotubes by density gradient centrifugation // *Carbon N. Y.* 2009. Vol. 47. № 6. P. 1608–1610.

171. Wu S., Zhang S., Gong Y., Shi L., Zhou B. Identification and quantification of titanium nanoparticles in surface water: A case study in Lake Taihu, China // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 382, P. 1-11.

172. Reed R.B., Higgins C.P., Westerhoff P., Tadjiki S., Ranville J.F. Overcoming challenges in analysis of polydisperse metal-containing nanoparticles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. Vol. 27. № 7. P. 1093.

173. Tuoriniemi J., Johnsson A.-C.J.H., Holmberg J.P., Gustafsson S., Gallego-Urrea J.A., Olsson E., Pettersson J.B.C.C., Hassellöv M. Intermethod comparison of the particle size distributions of colloidal silica nanoparticles // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. Vol. 15. № 3. P. 1-11.
174. Kim S.T., Kim H.K., Han S.H., Jung E.C., Lee S. Determination of size distribution of colloidal TiO₂ nanoparticles using sedimentation field-flow fractionation combined with single particle mode of inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Microchem. J.* 2013. Vol. 110. P. 636–642.
175. Contado C., Argazzi R., Amendola V. Sedimentation field flow fractionation and optical absorption spectroscopy for a quantitative size characterization of silver nanoparticles // *J. Chromatogr. A.* 2016. Vol. 1471. P. 178–185.
176. Hee Song J., Kim W., Woon Lee D. Comparison of Retention Behavior of Various Polystyrene Latex Particles and Gold Colloids on Different Channel Walls in Flow Field-Flow Fractionation // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2003. Vol. 26. № 18. P. 3003–3035.
177. Domingos R.F., Baalousha M.A., Ju-Nam Y., Reid M.M., Tufenkji N., Lead J.R., Leppard G.G., Wilkinson K.J. Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. № 19. P. 7277–7284.
178. Choi J., Kwen H.D., Kim Y.S., Choi S.H., Lee S. γ -ray synthesis and size characterization of CdS quantum dot (QD) particles using flow and sedimentation field-flow fractionation (FFF) // *Microchem. J.* 2014. Vol. 117. P. 34–39.
179. Cascio C., Gilliland D., Rossi F., Calzolari L., Contado C. Critical Experimental Evaluation of Key Methods to Detect, Size and Quantify Nanoparticulate Silver // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86, № 24. P. 12143–12151.
180. Loosli F., Wang J., Sikder M., Afshinnia K., Baalousha M. Analysis of engineered nanomaterials (Ag, CeO₂ and Fe₂O₃) in spiked surface waters at environmentally relevant particle concentrations // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 715. P. 1-11.
181. Gray E.P., Bruton T.A., Higgins C.P., Halden R.U., Westerhoff P., Ranville J.F. Analysis of gold nanoparticle mixtures: A comparison of hydrodynamic chromatography (HDC) and asymmetrical flow field-flow fractionation (AF4) coupled to ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. Vol. 27. № 9. P. 1532–1539.
182. Mitrano D.M., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C.P., Ranville J.F. Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical

- flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. Vol. 27. № 7. P. 1131–1142.
183. Faucher S., Charron G., Lützen E., Le Coustumer P., Schaumlöffel D., Sivry Y., Lespes G. Characterization of polymer-coated CdSe/ZnS quantum dots and investigation of their behaviour in soil solution at relevant concentration by asymmetric flow field-flow fractionation – multi angle light scattering – inductively coupled plasma - mass spectro // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1028. P. 104–112.
184. Lee W.-C.C., Lee B.-T.T., Lee S.-W.W.S., Hwang Y.S., Jo E., Eom I.-C.C., Lee S.-W.W.S., Kim S.-O.O. Optimisation, evaluation and application of asymmetrical flow field-flow fractionation with single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) to characterise silver nanoparticles in environmental media // *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 219–230.
185. Huynh K.A., Siska E., Heithmar E., Tadjiki S., Pergantis S.A. Detection and Quantification of Silver Nanoparticles at Environmentally Relevant Concentrations Using Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation Online with Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88. № 9. P. 4909–4916.
186. Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Y. Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. Vol. 400. № 6. P. 1787–1804.
187. Krystek P., Ulrich A., Garcia C.C., Manohar S., Ritsema R. Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. № 9. P. 1701–1721.
188. Jie C., Shu X., Bian-ying F., Jian-bang W. Purification of rectangle DNA origami by rate-zonal centrifugation // *Nuclear Science and Techniques.* 2015. Vol. 26. P. 1–5.
189. Zirkler D., Lang F., Kaupenjohann M. “Lost in filtration”—The separation of soil colloids from larger particles // *Colloids Surfaces A Physicochem.* 2012. Vol. 399. № 399. P. 35–40.
190. Giddings J.C. A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities // *Sep. Sci.* 1966. Vol. 1. № 1. P. 123–125.
191. Lespes G., Gigault J., Battu S. *Field Flow Fractionation. Analytical Separation Science.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 1143–1176.
192. Makan A.C., Spallek M.J., du Toit M., Klein T., Pasch H. Advanced analysis of polymer emulsions: Particle size and particle size distribution by field-flow fractionation and

dynamic light scattering // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1442. P. 94–106.

193. Contado C. Field flow fractionation techniques to explore the “nano-world” // *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. Vol. 409. № 10. P. 2501–2518.

194. Mélin C., Perraud A., Christou N., Bibes R., Cardot P., Jauberteau M.-O., Battu S., Mathonnet M. New ex-ovo colorectal-cancer models from different SdFFF-sorted tumor-initiating cells // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. Vol. 407. № 28. P. 8433–8443.

195. Faye P.-A.A., Vedrenne N., De la Cruz-Morcillo M.A., Barrot C.-C.C., Richard L., Bourthoumieu S., Sturtz F., Funalot B., Lia A.-S.S., Battu S. New Method for Sorting Endothelial and Neural Progenitors from Human Induced Pluripotent Stem Cells by Sedimentation Field Flow Fractionation // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88. № 13. P. 6696–6702.

196. Gimbert L.J., Andrew K.N., Haygarth P.M., Worsfold P.J. Environmental applications of flow field-flow fractionation (FIFFF) // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2003. Vol. 22. № 9. P. 615–633.

197. Giddings J.C., Yang F.J., Myers M.N. Flow-field-flow fractionation: a versatile new separation method. // *Science*. 1976. Vol. 193. № 4259. P. 1244–1245.

198. Baalousha M., Stolpe B., Lead J.R. Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review // *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. № 27. P. 4078–4103.

199. Ahn J.Y., Kim K.H., Lee J.Y., Williams P.S., Moon M.H. Effect of asymmetrical flow field-flow fractionation channel geometry on separation efficiency // *J. Chromatogr. A*. 2010. Vol. 1217. № 24. P. 3876–3880.

200. Bria C.R.M., Afshinnia F., Skelly P.W., Rajendiran T.M., Kayampilly P., Thomas T.P., Andreev V.P., Pennathur S., Kim Ratanathanawongs Williams S. Asymmetrical flow field-flow fractionation for improved characterization of human plasma lipoproteins // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. Vol. 411. № 3. P. 777–786.

201. Eskelin K., Poranen M. Controlled Disassembly and Purification of Functional Viral Subassemblies Using Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation (AF4) // *Viruses*. 2018. Vol. 10. № 11. P. 579.

202. Lampi M., Oksanen H.M., Meier F., Moldenhauer E., Poranen M.M., Bamford D.H., Eskelin K. Asymmetrical flow field-flow fractionation in purification of an enveloped bacteriophage $\phi 6$ // *J. Chromatogr. B*. 2018. Vol. 1095. P. 251–257.

203. Krebs G., Becker T., Gastl M. Characterization of polymeric substance classes in cereal-based beverages using asymmetrical flow field-flow fractionation with a multi-detection

system // *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. Vol. 409. № 24. P. 5723–5734.

204. Kestens V., Roebben G., Herrmann J., Jämting Å., Coleman V., Minelli C., Clifford C., De Temmerman P.-J., Mast J., Junjie L., Babick F., Cölfen H., Emons H. Challenges in the size analysis of a silica nanoparticle mixture as candidate certified reference material // *J. Nanoparticle Res.* 2016. Vol. 18. № 6. P. 171.

205. Lespes G., Gigault J. Hyphenated analytical techniques for multidimensional characterisation of submicron particles: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 692. № 1–2. P. 26–41.

206. Ito Y. Trends in countercurrent chromatography // *TrAC Trends Anal. Chem.* 1986. Vol. 5. № 6. P. 142–147.

207. Ito Y., Weinstein M., Aoki I., Harada R., Kimura E., Nunogaki K. The Coil Planet Centrifuge // *Nature.* 1966. Vol. 212. № 5066. P. 985–987.

208. Fedotov P.S., Spivakov P. B.Y., Shkinev V.M., Spivakov B.Y., Shkinev V.M. Possibility of Field-Flow Fractionation of Macromolecules and Particles in a Rotating Coiled Tube. // *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. № 5. P. 535–536.

209. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Katasonova O.N. Field-flow fractionation of nano- and microparticles in rotating coiled columns // *J. Chromatogr. A.* 2015. Vol. 1381. P. 202–209.

210. Fedotov P.S., Kronrod V.A., Kasatonova O.N. Simulation of the motion of solid particles in the carrier liquid flow in a rotating coiled column // *J. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. № 4. P. 310–316.

211. Грибов Л.А., Баранов В.И., Михайлов И.В. Уравнение движения частицы во вращающейся спиральной колонке // *Современные тенденции развития науки и технологий.* 2015. Т. 7–2. с. 30–33.

212. Грибов Л.А., Михайлов И.В. Планетарная центрифуга как хроматографический прибор // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15, № 1. с. 8–18.

213. Грибов Л.А., Михайлов И.В. Хроматографический эффект в колонке с периодически изменяющимся поперечным сечением. Теоритический анализ. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15, № 6. с. 746–753.

214. Tsai C.-J., Lin T.-Y. Particle Collection Efficiency of Different Impactor Designs // *Sep. Sci. Technol.* 2000. Vol. 35. № 16. P. 2639–2650.

215. Büttner H. Size Separation of Particles from Aerosol Samples using Impactors and Cyclones // *Part. Part. Syst. Charact.* 1988. Vol. 5. № 2. P. 87–93.

216. Kato H., Nakamura A., Takahashi K., Kinugasa S. Accurate Size and Size-Distribution Determination of Polystyrene Latex Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering // *Nanomaterials*. 2012. Vol. 2. № 1. P. 15–30.
217. ISO/DIS 19749 Nanotechnologies - Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy. International Organization of Standards, 2018. 78 p.
218. Bell J.M. BCR Draft method for particle size distributions by scanning electron microscopy and image analysis. Runcorn, England: ICI chemicals and polymers limited, 1993.
219. Xu R. Particle characterization: light scattering methods. First ed. Scarlett B. New York: Kluwer Academic Publisher, 2000. 410 p.
220. Bakshi S., He Z.L., Harris W.G. Natural Nanoparticles: Implications for Environment and Human Health // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 45. № 8. P. 861–904.
221. Terabe S., Otsuka K., Ichikawa K., Tsuchiya A., Ando T. Electrokinetic separations with micellar solutions and open-tubular capillaries // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56. № 1. P. 111–113.
222. Agarwal B.K. X-Ray Spectroscopy. Second ed. Schawlow A.L. et al. Berlin, Germany: Springer Heidelberg, 1991. 421 p.
223. Beauchemin D. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. New-York: CRC Press LLC, 2005. 498 p.
224. Tepe N., Bau M. Importance of nanoparticles and colloids from volcanic ash for riverine transport of trace elements to the ocean: Evidence from glacial-fed rivers after the 2010 eruption of Eyjafjallajkull Volcano, Iceland // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 488–489. № 1. P. 243–251.
225. Laborda F., Bolea E., Jiménez-Lamana J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2016. Vol. 9. P. 15–23.
226. Meermann B., Nischwitz V. ICP-MS for the analysis at the nanoscale – a tutorial review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. Vol. 33. № 9. P. 1432–1468.
227. Moore G.L., Ebdon L. Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. New York: Elsevier Science Pub. Co, 1989. 335 p.

228. Welz B., Sperling M. Atomic absorption spectrometry. Third ed. Berlin, Germany: Wiley-VCH, 1999. 941 p.
229. Dubascoux S., Le Hécho I., Hassellöv M., Von Der Kammer F., Potin Gautier M., Lespes G. Field-flow fractionation and inductively coupled plasma mass spectrometer coupling: History, development and applications // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. Vol. 25. № 5. P. 613.
230. Helfrich A., Brüchert W., Bettmer J. Size characterisation of Au nanoparticles by ICP-MS coupling techniques // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. Vol. 21. № 4. P. 431.
231. Portnyagin M., Hoernle K., Avdeiko G., Hauff F., Werner R., Bindeman I., Uspensky V., Garbe-Schönberg D. Transition from arc to oceanic magmatism at the Kamchatka-Aleutian junction // *Geology*. 2005. Vol. 33. № 1. P. 25.
232. Auer S., Bindeman I., Wallace P., Ponomareva V., Portnyagin M. The origin of hydrous, high- $\delta^{18}\text{O}$ voluminous volcanism: diverse oxygen isotope values and high magmatic water contents within the volcanic record of Klyuchevskoy volcano, Kamchatka, Russia // *Contrib. to Mineral. Petrol.* 2009. Vol. 157. № 2. P. 209–230.
233. Apeageyi E., Bank M.S., Spengler J.D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts // *Atmos. Environ.* 2011. Vol. 45. № 13. P. 2310–2323.
234. Служба государственной статистики Российской Федерации. Численность постоянного населения г. Москвы. <https://www.gks.ru/>. (дата обращения 21.10.2019).
235. Протяженность автодорог в Москве превысила 6 тыс. км в 2019 году // Информационное агентство ТАСС, 2019.
236. Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации. Об утверждении заключения экспертной комиссии по материалам оценки степени экологического неблагополучия окружающей среды и состояния здоровья населения и проекта Федеральной целевой программы первоочередных неотложных мер на 1996-2000 годы. Приказ №299. 1966.
237. Калабин Г.В., Титова А.В., Шаров А.В. Модернизация медеплавильного производства комбината ЗАО "Карабашмедь" и динамика состояния природной среды в зоне его влияния // *Маркшейдерия и недропользование*. 2011. Т. 3. № 53. с. 65–70.
238. Gashkina N.A., Tatsii Y.G., Udachin V.N., Aminov P.G. Biogeochemical indication of environmental contamination: A case study of a large copper smelter // *Geochemistry Int.* 2015. Vol. 53. № 3. P. 253–264.
239. Standard NF ISO 18772. Soil quality — Guidance on leaching procedures for

subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials. International Organization for Standardization, 2014.

240. Fedotov P.S., Savonina E.Y., Wennrich R., Ladonin D. V. Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns // *Geoderma*. 2007. Vol. 142. № 1–2. P. 58–68.

241. Rosende M., Savonina E.Y., Fedotov P.S., Miró M., Cerdà V., Wennrich R. Dynamic fractionation of trace metals in soil and sediment samples using rotating coiled column extraction and sequential injection microcolumn extraction: A comparative study // *Talanta*. 2009. Vol. 79. № 4. P. 1081–1088.

242. LAGA-Richtlinie EW 98, 2002. Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich. Herstellung und Untersuchung von wässrigen Eluaten, Mitteilungen der . Berlin: Erich Schmidt Verlag, 2002. 3–27 p.

243. Kinoshita T. The method to determine the optimum refractive index parameter in the laser diffraction and scattering method // *Adv. Powder Technol. Society of Powder Technology Japan*, 2001. Vol. 12. № 4. P. 589–602.

244. Karpov Y.A., Orlova V.A. Modern methods of autoclave sampling in chemical analysis of substances and materials // *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 73. № 1. P. 4–11.

245. Khvostikov V.A., Karandashev V.K., Orlova V.A. Autoclave system for specimens opening for element analyses: pat. 3599526 C1 RU. №2015120258/05 USA. Russia: 28, 2016. P. 15.

246. Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S. V., Burmii Z.P. Stable Highly Enriched Isotopes in Routine Analysis of Rocks, Soils, Grounds, and Sediments by ICP-MS // *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. № 14. P. 1432–1441.

247. Karandashev V.K., Turanov A.N., Orlova T.A., Lezhnev A.E., Nosenko S. V., Zolotareva N.I., Moskvitina I.R. Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects // *Inorg. Mater.* 2008. Vol. 44. № 14. P. 1491–1500.

248. Muller G. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River // *GeoJournal*. 1969. Vol. 2. P. 108–118.

249. Sutherland R.A. Lead in grain size fractions of road-deposited sediment // *Environ. Pollut.* 2003. Vol. 121. № 2. P. 229–237.

250. Lu X., Wang L., Lei K., Huang J., Zhai Y. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China // *J. Hazard. Mater.* 2009.

Vol. 161. № 2–3. P. 1058–1062.

251. Box G.E.P., Hunter J.S., Hunter W.G. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, Second Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 664 p.

252. Sahai R. *Membrane Separations. Filtration. Encycl. Sep. Sci.* New-York: Academic Press, 2000. P. 1717–1724.

253. Daga R., Ribeiro Guevara S., Poire D.G., Arribére M. Characterization of tephras dispersed by the recent eruptions of volcanoes Calbuco (1961), Chaitén (2008) and Cordón Caulle Complex (1960 and 2011), in Northern Patagonia // *J. South Am. Earth Sci.* 2014. Vol. 49. P. 1–14.

254. Saputro H., Winingsih P.H. The characterization of BANDIT (andesite rock) at laboratory scale in Laksanamekar village // *AIP Conference Proceedings*. 2018. Vol. 2014. P. 1–7.

255. Jones T.J., McNamara K., Eychenne J., Rust A.C., Cashman K. V., Scheu B., Edwards R. Primary and secondary fragmentation of crystal-bearing intermediate magma // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2016. Vol. 327. P. 70–83.

256. Mueller S.B., Ayris P.M., Wadsworth F.B., Kueppers U., Casas A.S., Delmelle P., Taddeucci J., Jacob M., Dingwell D.B. Ash aggregation enhanced by deposition and redistribution of salt on the surface of volcanic ash in eruption plumes // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. № 1. P. 45762.

257. Le Bas M.J., Streckeisen A.L. The IUGS systematics of igneous rocks // *J. Geol. Soc.* 1991. Vol. 148. № 5. P. 825–833.

258. Benhaddya M.L., Boukhelkhal A., Halis Y., Hadjel M. Human Health Risks Associated with Metals from Urban Soil and Road Dust in an Oilfield Area of Southeastern Algeria // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2016. Vol. 70. № 3. P. 556–571.

259. Keshavarzi B., Tazarvi Z., Rajabzadeh M.A., Najmeddin A. Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz, Iran // *Atmos. Environ.* 2015. Vol. 119. P. 1–10.

260. Fergusson J.E., Kim N.D. Trace elements in street and house dusts: sources and speciation // *Sci. Total Environ.* 1991. Vol. 100. P. 125–150.

261. Kosheleva N.E., Nikiforova E.M. Long-Term Dynamics of Urban Soil Pollution with Heavy Metals in Moscow // *Appl. Environ. Soil Sci.* 2016. Vol. 2016. P. 1–10.

262. Adachi K., Tainosho Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30. № 8. P. 1009–1017.

263. Mummullage S., Egodawatta P., Ayoko G.A., Goonetilleke A. Use of physicochemical signatures to assess the sources of metals in urban road dust // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 541. P. 1303–1309.
264. ГОСТ Р 50779.22-2005. Статистические методы. Статистическое представление данных. Точечная оценка и доверительный интервал для среднего. 2005.
265. Alekseenko V., Alekseenko A. The abundances of chemical elements in urban soils // *J. Geochemical Explor.* 2014. Vol. 147. P. 245–249.
266. Adamiec E., Jarosz-Krzemińska E., Wieszała R. Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts // *Environ. Monit. Assess.* 2016. Vol. 188. № 6. P. 369.
267. Herngren L., Goonetilleke A., Ayoko G.A. Analysis of heavy metals in road-deposited sediments // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 571. № 2. P. 270–278.
268. Lau S.-L., Stenstrom M.K. Metals and PAHs adsorbed to street particles // *Water Res.* 2005. Vol. 39. № 17. P. 4083–4092.
269. Medyńska-Juraszek A., Kabała C. Heavy metal pollution of forest soils affected by the copper industry // *J. Elemntology.* 2013. Vol. 17. № 3. P. 441–451.
270. Fedotov P.S., Zavarzina A.G., Spivakov B.Y., Wennrich R., Mattusch J., Titze K. de P.C., Demin V. V. Accelerated fractionation of heavy metals in contaminated soils and sediments using rotating coiled columns // *J. Environ. Monit.* 2002. Vol. 4. № 2. P. 318–324.
271. Fedotov P.S., Fitz W.J., Wennrich R., Morgenstern P., Wenzel W.W. Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 538. № 1–2. P. 93–98.
272. Fedotov P.S., Wennrich R., Stärk H.-J., Spivakov B.Y. Continuous-flow fractionation of trace metals in environmental solids using rotating coiled columns. Some kinetic aspects and applicability of three-step BCR leaching schemes // *J. Environ. Monit.* 2005. Vol. 7. № 1. P. 22–28.
273. Schreiber M., Otto M., Fedotov P.S., Wennrich R. Dynamic studies on the mobility of trace elements in soil and sediment samples influenced by dumping of residues of the flood in the Mulde River region in 2002 // *Chemosphere.* 2005. Vol. 61. № 1. P. 107–115.
274. Skeaff J.M., Beaudoin R., Wang R., Joyce B. Transformation/dissolution examination of antimony and antimony compounds with speciation of the transformation/dissolution solutions // *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2013. Vol. 9. № 1. P. 98–

113.

275. Arsenic: Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. Washington, D.C.: National Academies Press, 1977.

276. Shih C.J., Lin C.F. Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: Waste characterization and solidification/stabilization treatment // *Chemosphere*. 2003. Vol. 53. № 7. P. 691–703.

277. Dupont D., Arnout S., Peter, Jones T., Koen B. Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues: A Critical Review. // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. P. 79-103.

279. Scheffer F., Schachtschabel P. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 14 ed. Stuttgart, Germany: Ferdiannd Enke Verlag, 1998.

278. Ю.Ю.Лурье. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1989. 446 с.

280. Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles // *Int. Arch. Occup. Environ. Health*. 2000. Vol. 74. № 1. P. 1–8.

281. Meermann B., Nischwitz V. ICP-MS for the analysis at the nanoscale-a tutorial review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. Vol. 33. № 9. P. 1432–1468.

283. Vickery R.C. *Chemistry of the Lanthanons*. New York: Academic Press, 1953. 296 p.

283. Ellison S.L.R., Williams A. *Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Third ed. 2012.

284. Fulignati P., Sbrana A., Clocchiatti R., Luperini W. Environmental impact of the acid fumarolic plume of a passively degassing volcano (Vulcano Island, Italy) // *Environ. Geol.* 2006. Vol. 49. № 8. P. 1139–1155.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Вклад соавторов печатных работ

1. Федотов П.С. Постановка задачи исследования, помощь в планировании экспериментов по фракционирования образцов вулканических пеплов и городской пыли, обсуждение полученных результатов, редактирование статей.
2. Ермолин М.С. Постановка задачи исследования, помощь в планировании и проведении экспериментов по фракционированию образцов вулканических пеплов и городской пыли, обсуждение полученных результатов.
3. Карандашев В.К. Разложение и анализ исходных образцов вулканических пеплов и городской пыли и выделенных из них фракций частиц, обсуждение полученных результатов.
4. Федюнина Н.Н. Анализ фракций элементов, выделенных деионизованной водой и модельным раствором кислотного дождя. Помощь в проведение экспериментов по оценке возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Обсуждение полученных результатов
5. Леспес Г. Помощь в планировании экспериментов по сравнительному изучению методов разделения (мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК) и по оценке возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Обсуждение полученных результатов.
6. Фоше С. Помощь в планировании экспериментов по сравнительному изучению методов разделения (мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК) и по оценке возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Обсуждение полученных результатов.
7. Бурмистров А.А. Изучение исходных образцов городской пыли г. Карабаш и выделенных фракций частиц вулканического пепла и городской пыли методом СЭМ-ЭДС.
8. Таций Ю.Г. Отбор образцов городской пыли г. Карабаш, обсуждение полученных результатов.

**Приложение 2. Паспорт стандартного образца габбро
эссекситовое (ГСО 521-84П)**

Стандартный образец состава эссекситового габбро

СГД-1А (ГСО 521-84П)

1. Описание: эссекситовое габбро отобрано из Далбыркейского массива, расположенного в пределах Урулюнгуйско-Уровской вулканической зоны Акатуевского магматического комплекса в Восточном Забайкалье. Это крупнозернистая порода габбровой структуры, частично измененная вторичными процессами.

2. Аттестованное значение и погрешность аттестации: (аттестованное значение приводится на материал, высушенный при 105°C)

Элементы	Массовая доля компонентов, %		Элементы	Массовая доля компонентов, %	
	Аттестованное значение	Абсолютная погрешность аттестации при P=0.95		Аттестованное значение	Абсолютная погрешность аттестации при P=0.95
SiO ₂	46.4	0.1	S	0.014	0.006
Al ₂ O ₃	14.88	0.07	Sc	0.0027	0.0003
Fe ₂ O ₃ общ	11.66	0.24	Sn	0.00037	0.00006
FeO	6.86	0.06	Sr	0.23	0.02
MgO	7.0	0.1	Ta	0.00011	0.00004
CaO	10.97	0.08	Th	0.0009	0.0001
Na ₂ O	2.82	0.04	U	0.00020	0.00005
K ₂ O	2.96	0.05	W	0.00010	0.00001
TiO ₂	1.71	0.04	V	0.024	0.002
P ₂ O ₅	1.01	0.03	Zn	0.012	0.001
MnO	0.17	0.01	Zr	0.024	0.002
H ₂ O ⁺	0.83	0.11	S(TR) ₂ O ₃	0.047	0.004
Ag	0.000010	0.000005	La	0.008	0.002
As	0.00018	0.00002	Ce	0.015	0.001
B	0.0016	0.0002	Pr	0.0015	0.0005
Ba	0.13	0.01	Nd	0.007	0.001
Be	0.00020	0.00004	Sm	0.0017	0.0001
Скарб	0.035	0.003	Eu	0.0005	0.0001
Co	0.0040	0.0005	Yb	0.00029	0.00005
Cr	0.0055	0.0004	Y	0.0030	0.0004
Cs	0.00038	0.00004	Gd	0.0010	0.0003
Cu	0.0068	0.0007	Tb	0.00014	0.00002
F	0.12	0.01	Dy	0.0006	0.0001
Ga	0.0019	0.0002	Ho	0.00012	0.00003
Ge	0.00015	0.00002	Er	0.00032	0.00007

Li	0.0014	0.0003	Tm	0.00005	0.00002
Mo	0.00015	0.00005	C общ	0.06	0.01
Nb	0.0008	0.0001	Au	(0.0000002)	-
Ni	0.0050	0.0005	Cl	(0.022)	-
Pb	0.0017	0.0002	Sb	(0.00015)	-
Rb	0.0073	0.0004	Lu	(0.00003)	-

Значения в скобках даны как ориентировочные.

3. Минеральный состав, объемные, %.

Плагиоклаз	35-45
Оливин	3-8
Нефелин	4-7
Рурные минералы	2-4
Моноклинный пироксен	15-28
Калиевый полевой шпат	4-15
Биотит	2-10
Апатит	1-3
Вторичные и акцессорные минералы	3-8

4. Гранулометрический состав:

Крупность фракции, мкм	Выход фракции (массовая доля, %)
-80+63	1.1
-63+50	5.0
-50+40	7.5
-40	86.4

5. Представительные навески:

Образец удовлетворяет условию однородности при использовании для анализа следующих

представительных навесок при измерении концентраций:

As, Ge, Hf, Mo, S, Sb, Th, W, Zr, U	2.0 г
Для всех других аттестованных компонентов	0.05г

Приложение 3. Паспорт стандартного образца андезит AGV-2

PRELIMINARY



United States Geological Survey Certificate of Analysis

Andesite, AGV-2

Material used in the preparation of AGV-2 was collected from the eastern side of Guano Valley, in Lake County, Oregon. This is the same location used to provide material for AGV-1. Information on the mineralogy and classification of AGV-2 is unavailable but it is assumed to be very similar to AGV-1 (Flanagan, 1967, 1969). Element concentrations for AGV-2 were obtained through a round-robin study involving 23 international laboratories.

Element concentrations are recommended, if results from three or more independent laboratories using three or more independent analytical procedures are in statistical agreement. Information values with standard deviations are reported when three or more independent laboratories using at least two independent analytical procedures have provided information. Information values without standard deviations represent information from a single laboratory or analytical procedure. All isotopic information is from a single laboratory.

Recommended values

Oxide	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
Al	8.95	0.11	Al ₂ O ₃	16.91	0.21
Ca	3.72	0.09	CaO	5.20	0.13
Fe	4.68	0.09	Fe ₂ O ₃ T	6.69	0.13
K	2.39	0.09	K ₂ O	2.88	0.11
Mg	1.08	0.02	MgO	1.79	0.03
Na	3.11	0.09	Na ₂ O	4.19	0.13
P	0.21	0.01	P ₂ O ₅	0.48	0.02
Si	27.7	0.35	SiO ₂	59.3	0.7
Ti	0.63	0.13	TiO ₂	1.05	0.22
Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
Ba	1140	32	Pb	13	1
Be	2.3	0.4	Pr	8.3	0.6
Ce	68	3	Rb	68.6	2.3
Co	16	1	Sc	13	1
Cr	17	2	Sr	658	17
Cu	53	4	Th	6.1	0.6
Dy	3.6	0.2	U	1.88	0.16
Ga	20	1	V	120	5
La	38	1	Y	20	1
Mn	770	20	Yb	1.6	0.2
Nb	15	1	Zn	86	8
Nd	30	2	Zr	230	4
Ni	19	3			

Information values

Element	$\mu\text{g/g}$	\pm	Element	$\mu\text{g/g}$	\pm
Cs	1.16	0.08	Lu	0.25	0.01
Er	1.79	0.11	Sb	0.6	
Eu	1.54	0.10	Sm	5.7	0.3
F	440		Sn	2.3	0.4
Gd	4.69	0.26	Ta	0.89	0.08
Hf	5.08	0.20	Tb	0.64	0.04
Ho	0.71	0.08	Tl	0.27	
Li	11		Tm	0.26	0.02

Element	Ratios	\pm	N
Pb ²⁰⁶ /204	18.864	0.007	1
Pb ²⁰⁷ /204	15.609	0.006	1
Pb ²⁰⁸ /204	38.511	0.020	1

Bibliography

Wilson, S.A., 1998, Data compilation and statistical analysis of intralaboratory results for AGV - 2, U.S. Geological Survey Open-File Report (in progress).

Glossary

Wt %	Percent of total element concentration
$\mu\text{g/g}$	Total element concentration expressed as micrograms of element per gram of solid sample
\pm	One standard deviation
N	Number of labs reporting

Issued 4-30-98
Denver, Colorado

Dr. Geoff Plumlee
U.S. Geological Survey
Central Region Mineral Team

Ordering Information

USGS reference materials (RMs) may be obtained directly from Dr. Stephen A. Wilson at the address or numbers listed below. The price for each bottle of RM is \$ 80.00 (U.S.) **except** DGPM-1 which is \$175.00 (U.S.). This cost includes all shipping and handling charges using normal mail delivery. Urgent requests for RMs should be initiated by FAX or e-mail. If required, overnight delivery is available with these charges added to the final bill.

Dr. Stephen A. Wilson
U.S. Geological Survey
Box 25046, MS 964
Denver, CO 80225

Tel: 303-236-2454
FAX: 303-236-3200 or 303-236-1425
e-mail: swilson@usgs.gov

Приложение 4. Паспорт стандартного образца гранодиорит GSP-2

U.S. Geological Survey Certificate of Analysis Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2

Material used in the preparation of GSP-2 was collected by the U.S. Geological Survey, from the Silver Plume Quarry, which is located approximately 800 meters west of Silver Plume, Colorado. This is same location used to provide material for GSP-1. GSP-2 is a medium grained hypidiomophic-granular rock consisting essentially of quartz, plagioclase, microcline, biotite, and muscovite. Details of the collection, preparation, and testing are available (Wilson, S.A., 1998).

Element concentrations were determined in a round robin study involving 20 international laboratories. Recommended values are listed when analytical results provided by three independent laboratories using a minimum of three independent analytical procedures are in statistical agreement. Information values with standard deviations are listed when at least four independent laboratories using two independent analytical procedures have provided information. Information values without standard deviations represent information from a single laboratory or analytical procedure.

Recommended Values

Element	Wt, %	±	Oxide	Wt, %	±
Al	7.88	0.11	Al ₂ O ₃	14.9	0.2
Ca	1.50	0.04	CaO	2.10	0.06
Fe TOT	3.43	0.11	Fe ₂ O ₃ TOT	4.90	0.16
K	4.48	0.12	K ₂ O	5.38	0.14
Mg	0.58	0.02	MgO	0.96	0.03
Na	2.06	0.07	Na ₂ O	2.78	0.09
P	0.13	0.01	P ₂ O ₅	0.29	0.02
Si	31.1	0.4	SiO ₂	66.6	0.8
Ti	0.40	0.01	TiO ₂	0.66	0.02
Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
Ba	1340	44	Pb	42	3
Ce	410	30	Rb	245	7
Co	7.3	0.8	Sc	6.3	0.7
Cr	20	6	Sm	27	1
Cu	43	4	Sr	240	10
Eu	2.3	0.1	Th	105	8
Ga	22	2	U	2.40	0.19
La	180	12	V	52	4
Mn	320	20	Y	28	2
Nb	27	2	Yb	1.6	0.2
Nd	200	12	Zn	120	10
Ni	17	2	Zr	550	30

(Over)

Information values

<u>Element</u>	<u>μg/g</u>	<u>±</u>	<u>Element</u>	<u>μg/g</u>	<u>±</u>
Be	1.5	0.2	Ho	1.0	0.1
Cs	1.2	0.1	Li	36	1
Dy	6.1		Lu	0.23	0.03
Er	2.2		Mo	2.1	0.6
F	3000		Pr	51	5
Gd	12	2	Tl	1.1	
Hf	14.	1	Tm	0.29	0.02

Glossary

±	One Standard deviation
Wt, %	Weight percent of element/oxide as received
μg/g	Micrograms of element per gram of sample as received

Reference

Wilson, S.A., 1998, Data compilation for USGS reference material GSP-2, Granodiorite, Silver Plume Colorado, U.S.G.S. Open File Report (in progress)

U.S. Geological Survey

Denver, Co

January 2006

Dr. Stephen Wilson

CICT Team

Reference Materials Task

Приложение 5. Классификация индексов геоаккумуляции

Значение индекса геоаккумуляции	Уровень загрязнения окружающей среды
≤ 0	загрязнение отсутствует
0-1	от «загрязнение отсутствует» до умеренного
1-2	умеренный
2-3	от умеренного до сильного
3-4	сильный
4-5	от сильного до чрезвычайного
> 5	чрезвычайный

Классификация приведена в соответствии с работами [149,249,250]

Приложение 6. Классификация коэффициентов обогащения

Значение коэффициента обогащения	Уровень загрязнения образца
< 2	минимальный уровень обогащения
2-5	умеренный уровень обогащения
5-20	значительный уровень обогащения
20-40	высокий уровень обогащения
> 40	чрезвычайно высокий уровень обогащения

Классификация приведена в соответствии с работами [149,249,250]

Приложение 7. Количества макро- и микроэлементов (нг/фракция наночастиц) во фракциях наночастиц пеплов вулканов Пуеуэ, Толбачик и Ключевской, выделенных методами фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК (среднее значение \pm стандартное отклонение (S_0); $n = 3$)

Элемент	ПО. нг/фильтр	Фильтрация			Седиментация			ВСК		
		Пуеуэ	Толбачик	Ключевской	Пуеуэ	Толбачик	Ключевской	Пуеуэ	Толбачик	Ключевской
Si	1390	5000 \pm 1800	3600 \pm 1700	< ПО	46300 \pm 7100	58000 \pm 8000	45600 \pm 3300	18200 \pm 7300	72000 \pm 15000	100400 \pm 6700
Na	138	1100 \pm 50	790 \pm 120	540 \pm 220	16600 \pm 7300	8000 \pm 1500	8800 \pm 700	1100 \pm 500	3300 \pm 1300	10900 \pm 900
Mg	37	290 \pm 50	850 \pm 130	550 \pm 40	1500 \pm 550	8500 \pm 1300	9600 \pm 1400	240 \pm 35	9200 \pm 1700	11100 \pm 950
Al	147	860 \pm 130	600 \pm 300	510 \pm 30	20900 \pm 10500	33600 \pm 6000	35800 \pm 1800	5000 \pm 1700	22700 \pm 6200	54900 \pm 3000
P	238	280 \pm 190	470 \pm 150	270 \pm 130	1400 \pm 600	3800 \pm 1100	870 \pm 100	200 \pm 35	7100 \pm 500	800 \pm 70
K	114	< ПО	< ПО	< ПО	5700 \pm 3000	5700 \pm 2200	330 \pm 15	160 \pm 90	1900 \pm 700	2500 \pm 400
Ca	387	2600 \pm 800	1200 \pm 600	2200 \pm 300	8200 \pm 2600	17100 \pm 2200	33300 \pm 1200	450 \pm 300	10000 \pm 2700	29200 \pm 2600
Ti	86	7200 \pm 2900	1100 \pm 450	< ПО	1900 \pm 800	3400 \pm 200	< ПО	260 \pm 80	5300 \pm 1900	6100 \pm 2900
Mn	4	90 \pm 30	85 \pm 25	70 \pm 30	400 \pm 230	500 \pm 80	520 \pm 30	50 \pm 12	920 \pm 90	930 \pm 60
Fe	84	650 \pm 20	1900 \pm 800	470 \pm 70	11400 \pm 4000	42700 \pm 7400	23900 \pm 2000	1500 \pm 730	69700 \pm 3900	46900 \pm 2600
Ni	3	< ПО	18 \pm 4	< ПО	< ПО	48 \pm 2	21 \pm 6	14 \pm 1	96 \pm 18	< ПО
Cu	6	< ПО	16 \pm 7	< ПО	< ПО	320 \pm 70	105 \pm 2	< ПО	810 \pm 80	430 \pm 30
As	2	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	82 \pm 5	< ПО	< ПО	250 \pm 20	< ПО
Se	10	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	38 \pm 6	< ПО	< ПО	105 \pm 10	< ПО
Ag	0.2	< ПО	< ПО	< ПО	0.22 \pm 0.01	1.2 \pm 0.2	0.7 \pm 0.2	0.32 \pm 0.08	2.4 \pm 0.4	1.6 \pm 0.1
Cd	0.1	0.2 \pm 0.1	< ПО	< ПО	0.6 \pm 0.2	< ПО	0.52 \pm 0.01	0.5 \pm 0.1	0.6 \pm 0.1	1.5 \pm 0.2
Sn	2	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	8.2 \pm 1.7	< ПО	4.4 \pm 0.2	22 \pm 2	18 \pm 1
Te	0.4	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	2.1 \pm 0.4	0.71 \pm 0.02	< ПО	9.1 \pm 0.2	4 \pm 1
Hg	0.3	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	4 \pm 1	2.44 \pm 0.02	0.5 \pm 0.2	10 \pm 1	17 \pm 1
Tl	0.02	0.38 \pm 0.03	0.7 \pm 0.2	< ПО	2 \pm 1	3.1 \pm 0.4	1.0 \pm 0.2	06 \pm 0.1	6.7 \pm 0.7	3.0 \pm 0.3
Pb	0.3	3.1 \pm 1.1	5.0 \pm 1.5	< ПО	39 \pm 14	21 \pm 5	2.9 \pm 1.5	11 \pm 4	82 \pm 8	29 \pm 2
Bi	0.06	< ПО	< ПО	< ПО	2.5 \pm 0.8	2.8 \pm 0.5	< ПО	2.0 \pm 0.4	12.1 \pm 0.5	2.8 \pm 0.1
La	0.1	0.24 \pm 0.13	0.25 \pm 0.15	< ПО	8 \pm 4	6 \pm 1	2.01 \pm 0.01	2.2 \pm 0.9	13 \pm 3	5.9 \pm 0.4
Ce	0.3	< ПО	< ПО	< ПО	18 \pm 5	16 \pm 3	4.8 \pm 0.07	5 \pm 2	33 \pm 8	14 \pm 1
Pr	0.04	0.09 \pm 0.03	0.08 \pm 0.04	< ПО	2.5 \pm 1.5	2.3 \pm 0.4	0.88 \pm 0.04	0.7 \pm 0.2	5 \pm 1	2.1 \pm 0.1
Nd	0.07	0.32 \pm 0.15	0.35 \pm 0.12	0.13 \pm 0.01	11 \pm 4	11 \pm 2	3.78 \pm 0.06	3 \pm 1	22 \pm 5	10.2 \pm 0.1
Y	0.1	< ПО	< ПО	< ПО	13 \pm 4	11 \pm 2	6.3 \pm 0.3	2.5 \pm 1.3	18 \pm 4	12.5 \pm 0.2
Gd	0.05	0.07 \pm 0.03	< ПО	< ПО	2.6 \pm 0.9	2.4 \pm 0.6	1.19 \pm 0.02	2.1 \pm 0.1	2.5 \pm 0.1	4.2 \pm 0.1
Dy	0.06	0.07 \pm 0.03	< ПО	< ПО	2.5 \pm 0.8	2.2 \pm 0.5	1.2 \pm 0.1	0.5 \pm 0.2	3.4 \pm 0.7	2.48 \pm 0.07
Ho	0.05	< ПО	< ПО	< ПО	0.55 \pm 0.15	0.45 \pm 0.06	0.27 \pm 0.01	0.13 \pm 0.05	0.7 \pm 0.1	0.51 \pm 0.2
Th	0.1	< ПО	< ПО	< ПО	1.9 \pm 0.8	1.3 \pm 0.2	0.27 0.01	0.8 \pm 0.3	0.7 \pm 0.3	0.67 \pm 0.02
U	0.04	< ПО	< ПО	< ПО	0.5 \pm 0.2	0.4 \pm 0.1	0.11 \pm 0.01	0.08 \pm 0.04	0.6 \pm 0.1	0.40 \pm 0.03

Приложение 8. Содержание тяжёлых металлов в наночастицах и фракции водорастворимых форм элементов относительно общего содержания тяжёлых металлов в исходном образце дорожной пыли Москвы

