

УДК 543.3:535.379

**СИСТЕМА ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА  
ВОЗДУХА В ПРИМОРСКИХ ГОРОДАХ И  
КУРОРТНЫХ ЗОНАХ: ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИВОДНОГО  
СЛОЯ АТМОСФЕРЫ МОРСКИМИ АЭРОЗОЛЯМИ**

**В.В. Гончарук<sup>1</sup>, В.Б. Лапшин<sup>2</sup>, М.А. Чичаева<sup>2</sup>, А.О. Самсоны-Тодоров<sup>1</sup>, В.В. Таранов<sup>1</sup>, И.С. Матвеева<sup>3</sup>, Г.Н. Чиквиладзе<sup>3</sup>, Т.В. Гребенникова<sup>3</sup>, С.С. Плетенев<sup>3</sup>, А.В. Сыроешкин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев;

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение "Институт  
прикладной геофизики имени академика Е.К. Федорова", г. Москва;

<sup>3</sup>Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова,  
г. Москва, Россия

Поступила 30.06.2011 г.

*Создана система оперативного контроля качества воздуха для приморских городов и курортов. Основой прототипа такой системы является установление функциональных связей между концентрацией токсических веществ в воздухе и дисперсным составом морского аэрозоля и поверхностного микрослоя для каждого приморского региона при типичных гидрометеорологических условиях. Это дает возможность контролировать химический состав морского аэрозоля по его дисперсным характеристикам и дисперсности поверхностной пленки.*

**Ключевые слова:** загрязнение воды и воздуха, морской аэрозоль, поверхностный микрослой.

**Введение.** В крупных приморских городах, наряду с традиционными городскими источниками (транспорт, промышленность), в загрязнение атмосферного воздуха компонентами, несущими серьезную потенциальную угрозу здоровью населения (тяжелые металлы, неполярные углеводороды, биотоксины и др.), значительный вклад вносят токсические вещества, попадающие в атмосферу с морскими аэрозолями [1, 2]. Поэтому при определенных гидрометеорологических условиях возможно сильное загрязнение воздуха. Например, концентрация хрома, нике-

© В.В. ГОНАРУК, В.Б. ЛАПШИН, М.А. ЧИЧАЕВА, А.О. САМСОНИ-ТОДОРОВ,  
В.В. ТАРАНОВ, И.С. МАТВЕЕВА, Г.Н. ЧИКВИЛАДЗЕ, Т.В. ГРЕБЕННИКОВА,  
С.С. ПЛЕТЕНЕВ, А.В. СЫРОЕШКИН, 2012

ля, других тяжелых металлов, а также ряда органических токсикантов может превышать допустимую норму в 10 раз, что соответствует атмосфере рабочих зон промышленных предприятий с тяжелыми условиями. Для регионов с преимущественной розой ветров "море – берег", наблюдаемой в течение значительной части года, эта проблема приобретает особую актуальность.

Объектом нашего исследования является малоизученный механизм загрязнения воздуха, связанный с транспортом токсических веществ по пути объемная вода в прибрежной акватории →поверхностный микрослой (ПМС) → приводный слой атмосферы. В этой цепочке морской аэрозоль оказывается своеобразным конечным "депо" накопления целого набора токсикантов [3].

В городской среде всегда существуют точечные источники загрязнения атмосферы (автотранспорт, промышленные предприятия и др.). Но ни один из них не приводит к столь интенсивному и продолжительному аэрозольному загрязнению, как морская поверхность. Причина состоит в том, что тончайшая пленка на поверхности воды способна аккумулировать практически все токсиканты техногенного и естественного происхождения, которые различными путями, в том числе в виде контролируемых и неконтролируемых сточных вод и сбросов продуктов жизнедеятельности прибрежного города, попадают в водную среду [4 – 7].

Наиболее существенно загрязнение атмосферы за счет указанного механизма происходит в зонах с развитой прибрежной городской инфраструктурой, интенсивной промышленной деятельностью или слабым водообменом с открытым океаном [8, 9].

К настоящему времени получены важные научные результаты, в том числе и российских ученых, свидетельствующие о наличии высокой корреляции загрязнения атмосферы аэрозолями с уровнем респираторных и легочных заболеваний населения в приморских зонах, для которых характерен рассматриваемый механизм загрязнения [9 – 11]. Эта проблема крайне актуальна для промышленных приморских городов Украины и России с численностью населения более 100 тыс. человек, а также для ряда курортных городов – более 25 тыс. человек.

Работы по изучению данной проблемы ведутся и в других странах. Так, в [10] описано аномально высокое загрязнение воздуха в прибрежной зоне (по сравнению с континентальными промышленными городами), увеличение легочных и аллергических заболеваний в Нью-Йорке, Валлетте (о. Мальта), в ряде городов, в том числе курортных, средиземноморского побережья Испании. Отдельные элементы, связанные с тематикой исследования, рассматривались в рамках программ ООН: GESAMP (загрязнение морского поверхностного микрослоя), ЕМЕП (заг-

рязнение воздуха при дальнем (между странами) трансграничном переносе) и в рамках программы Национального института здоровья (США) – "Marine biotoxins". Пристальное внимание уделяется изучению механизма накопления токсикантов в ПМС и их дальнейшего аэрозольного переноса в прибрежных районах.

В США уже опробована пилотная программа оповещения населения в рамках Integrate Ocean Observing System (IOOS), работающая в интерактивном режиме с использованием Интернет-технологий. Она явилась ответом на ежегодно возникающую угрозу загрязнения воздуха побережья Мексиканского залива, в частности пляжей Флориды, группой биотоксинов морского происхождения (бrevetоксинов), выделяющихся при "цветении" водорослей-динофлагеллятов *Karenia brevis*. Аэрозоли, содержащие brevetоксины, вызывают различные поражения дыхательной системы человека, чему особенно подвержены астматики [9, 11].

Научная составляющая для создания системы мониторинга техногенного загрязнения воздуха заключается в установлении функциональных связей между концентрацией тяжелых металлов в воздухе и дисперсным составом морского аэрозоля для каждого приморского региона при типичных гидрометеорологических условиях. Возможность отслеживать химический состав морского аэрозоля по его дисперсным параметрам и является отличительной особенностью описываемой технологии по сравнению с существующими аналогами.

В практике стран Евросоюза, США, Канады, Мексики, Японии и Южной Кореи применяется метод постоянного лабораторного дорогостоящего анализа воздуха на максимально возможное число примесей. К примеру, стоимость эксплуатации такой системы в небольшом приморском городке Испании может составлять до 5000 евро в сутки. Представленный нами подход позволяет определить с достаточной для соответствующих государственных служб точностью химическое загрязнение морского аэрозоля только по его дисперсным характеристикам и состоянию ПМС, что должно обеспечить существенное снижение затрат на проведение анализа.

### **Выбор ключевых элементов новой технологии**

Основой для представленных в нашей работе исследований послужил научный материал, собранный в ряде экспедиций, осуществленных в 2001 – 2010 гг. Экспедиции проводили в акваториях и прибрежных зонах Белого, Баренцева, Карского, Каспийского, Черного, Азовского морей, в Северной и Южной Атлантике, на Рыбинском и Киевском водохранилищах [12 – 14].

В ходе исследований с использованием оригинальных, в том числе

запатентованных методик [4, 13], изучали функциональную взаимосвязь между дисперсными характеристиками морского аэрозоля, ПМС и содержанием различных токсических веществ в аэрозоле применительно к конкретным тестовым полигонам. Среди исследуемых токсикантов выбраны отдельные металлы (Cr, Ni, Mn, Co, Zn, Cu, Cd, Pb), соединения мышьяка, полиароматические углеводороды, насыщенные углеводороды, биотоксины. Экспериментально опробованы методы, подходы и технические решения по приборному комплексу оперативного слежения за дисперсными характеристиками морских аэрозолей. Полученные в различных климатических зонах и разных гидрометеорологических условиях функциональные зависимости содержания дисперсных частиц определенного размера – концентрация токсикантов являются научной базой для достоверного количественного описания процессов концентрирования этих загрязняющих веществ на межфазных границах в системе вода – поверхностный микрослой – морской аэрозоль.

Предлагаемая технология дает возможность установления источников генерирования аэрозолей (морской, точечные городские источники, терригенный), определения химического состава морского аэрозоля, уровня загрязнения атмосферы и включает:

- существующие и разработанные в процессе выполнения проекта контактные и дистанционные методы определения загрязнения ПМС и воздуха, основанные на коррелятивных соотношениях между дисперсностью, концентрацией частиц дисперсной фазы и содержанием токсикантов;
- постоянно пополняемую базу данных о гидрометеорологической и гидрохимической информации по конкретной акватории;
- набор расчетно-теоретических моделей для восполнения недостающей мониторинговой информации и ее пространственно-временной изменчивости;
- базу высокопроизводительного персонального компьютера для сбора, анализа, обработки данных, получаемых от всех систем, и формирования выходной информационной продукции в виде электронных карт требуемого масштаба с соответствующим легендированием.

Основой приборного комплекса являются устройства по контролю дисперсности, разработанные во Всероссийском НИИ физико-технических и радиотехнических измерений – счетчики аэрозолей ИЗ-2 и А-2; Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины (совместно с Государственным океанографическим институтом им. Н.Н. Зубова и Институтом прикладной геофизики им. академика Е.К. Федорова) – лазерный малоугловой измеритель дисперсности (ИДЛ-1). Разработано оригинальное программное обеспечение для работы с ИДЛ-1, изменения его настроек, сохранения и передачи дан-

ных, которое также позволяет осуществлять дистанционное управление и передачу данных через удаленный канал связи. В этом случае ИДЛ-1 вместе со счетчиком аэрозолей выступает в качестве установки удаленного контроля дисперсности воздуха.

Такой подход позволяет установить функциональную взаимосвязь между дисперсными характеристиками аэрозоля, поверхностного микрослоя (концентрацией, размерными спектрами частиц) и содержанием токсических веществ в морском аэрозоле при различных гидрометеорологических условиях и сезонах применительно к конкретным приморским территориям. На исследуемых полигонах организован сбор аэрозолей и последующее изучение источника генерации аэрозолей с количественным определением морской составляющей путем инструментальной детекции характерных биомаркеров, включающих ДНК морского гетеротрофного бактериопланктона. Затем был определен размерный спектр и концентрация аэрозоля, а также его химический состав не менее чем по 15 элементам.

#### **Взаимосвязь между концентрацией элементов в составе морских аэрозолей и содержанием частиц определенного размера**

В табл. 1 приведены данные о взаимосвязи физических и химических параметров аэрозоля с корреляциями первого и второго порядка (коэффициенты – от 0,85 до 0,99). Массивы данных обрабатывали с помощью Q-теста. Из таблицы видно, что наиболее встречаемой физической характеристикой морских аэрозолей является объемная концентрация частиц с диаметром 1,5 мкм. По классификации ВОЗ такие частицы относятся к группе РМ 2,5. Аэрозоли указанных размеров попадают в нецилиарную область дыхательных путей у детей и взрослых с легочными заболеваниями.

Также была обнаружена взаимосвязь с объемными и счетными концентрациями аэрозолей диаметром 5,5 мкм. Особенно характерна связь содержания никеля, меди и кадмия с объемной концентрацией частиц определенного размера с коэффициентами корреляции 0,85 – 0,99. Эти элементы очень активно включаются в биологический круговорот. Кадмий, как и свинец, считается одним из самых токсических металлов и относится к высокоопасным веществам. Указанные металлы, ассоциированные с частицами группы РМ 2,5, свободно проникают в легкие человека при экспозиции. Никель также является высокотоксическим канцерогенным веществом, риск возникновения интоксикаций возрастает с длительностью экспозиции. Никель, кадмий и их соединения относятся к природным канцерогенам с ингаляционным путем поступления в орга-

низм человека (ГН 1.1.725-98). Медь как отдельный элемент не является остротоксичной для человека, однако нужно принимать во внимание мультикомпонентный состав аэрозолей и возможность синергетического эффекта при одновременном присутствии в воздухе прибрежной зоны нескольких токсических металлов.

Таблица 1. Корреляционные уравнения для физических и химических параметров морского аэрозоля

Элемент	Физический параметр	Вид корреляции	Уравнение	R, R <sup>2*</sup>	Географический объект
Al	V1,5/V4,9	Polyn	$Y=450+254x-8,5x^2$	0,97	Черное море
Al	V4,3/V4,9	Polyn	$Y=453+594x-41x^2$	0,93	То же
Ni	V4,3	Line	$Y=3925x-21$	0,99	—
Ni	V1,4	Line	$Y=1610x-25$	0,98	—
Ni	V1/V3,1	Line	$Y=504x-842$	0,94	—
Ni	V4,9	Polyn	$Y=225-45699x+2x^2$	0,93	—
Ni	V1/V3,7	Line	$Y=119+18x$	0,92	—
Cu	V1,5	Line	$Y=446x-43$	0,97	Баренцево море
Cu	V1,5	Line	$Y=44,5+339x$	0,97	Белое море
Cu	V5,5	Line	$Y=48,7+226x$	0,95	То же
Cu	PM5,5	Line	$Y=0,17x-7,4$	0,94	Черное море
Cu	V3,7/V4,3	Line	$Y=5,2+6,7x$	0,87	То же
Zn	V1,5/V3,7	Line	$Y=184=56x$	0,99	—
Zn	V5,5	Line	$Y=4,5+252x$	0,95	Белое море
Cd	V1,5/V5,5	Line	$Y=49x-2$	0,95	Черное море
Cd	V1,4	Line	$Y=49x-2$	0,95	То же
Cd	PM1,5	Line	$Y=1,5x-1$	0,93	—
Cd	V3,7/V4,3	Polyn	$Y=10,5-13x+4x^2$	0,89	—
Cd	V1,5	Line	$Y=4x-0,35$	0,85	Баренцево море
Pb	V5,5	Line	$Y=18,4x-0,3$	0,99	Белое море

Примечание. При расчете объемной концентрации частиц определенного диаметра аэрозоль представлялся авторами в виде сферы, формула расчета принимала следующий вид:  $Vol_n = (n_{i \text{ сумм}} (\pi \cdot d_i^3 / 6)) / 1 \text{ м}^3 = (\pi \cdot 10^9 \cdot d_i^3 N_i) / 6$  (мкм<sup>3</sup> частиц дисперсной фазы на 1 м<sup>3</sup> воздуха).  $V_i = Vol_n / Vol_r$ .

Зачастую корреляция между физическими характеристиками морских аэрозолей Черного моря и концентрацией такого тяжелого металла, как никель, описывается уравнением первого порядка, а в отдельных случаях – уравнениями второго и третьего порядка при коэффициенте корреляции от 0,99 до 0,85.

Концентрация никеля в морских аэрозолях Черного моря при определенных гидрометеорологических условиях может превышать допустимую для воздуха жилых зон (рис.1). Далее по частоте встречаемости удовлетворяющих коэффициентов корреляции следуют цинк и кадмий (см. табл.1).

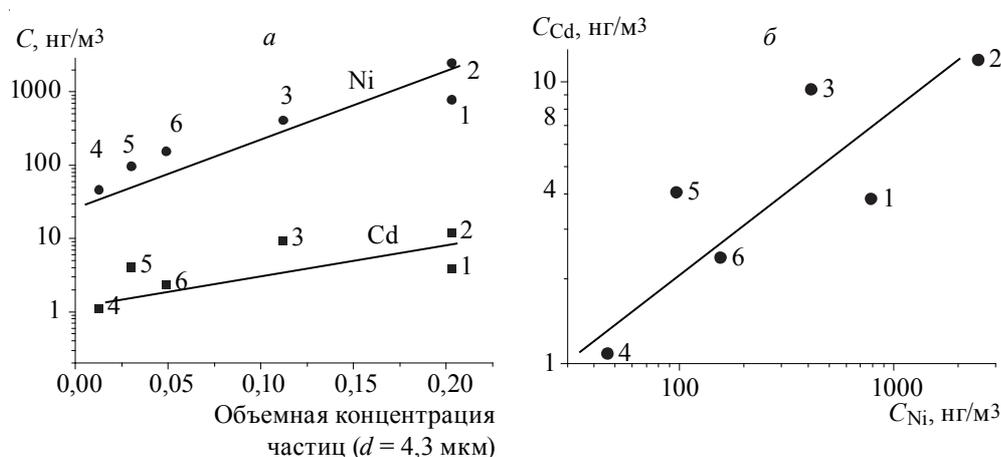


Рис. 1. Зависимость концентрации никеля и кадмия в морском аэрозоле Черного моря от долей объемной концентрации частиц диаметром 4,3 мкм в 1 м<sup>3</sup> (корреляционные уравнения для Cd –  $Y = 35x - 1,6$ ,  $\rho = 0,68$ ; для Ni –  $Y = 3925x - 21$ ,  $\rho = 0,99$ ) (а); зависимость концентрации никеля от концентрации кадмия (корреляционное уравнение для Cd и Ni –  $Y = 0,5x - 0,61$ ,  $\rho = 0,82$ ) (б).

Аэрозоли размером  $4 \pm 0,3$  мкм относятся к частицам, попадающим в организм, минуя гортань (Отчет ВОЗ, 2001). Никель, поступающий в организм через дыхательные пути, в зависимости от концентрации и времени экспозиции может вызывать рак полостей горла, носа и легких. Взаимные корреляции с частицами диаметром 4,3 мкм найдены также для меди и кадмия (рис. 2). Таким образом, ситуация, отраженная на указанном рисунке, наглядно демонстрирует, что при определенных гидрометеорологических условиях аэрозоль, генерируемый ПМС, может нести угрозу для здоровья жителей побережья.

Для акватории Южной Атлантики, исследованной в рейсе "Меридиан плюс" в 2006 и 2008 гг. по маршруту порт Монтевидео – пролив Дрей-

ка, по уровню концентрации элементов в морском аэрозоле ярко выделяются две области. Это – переход вдоль побережья Аргентины от Монтевидео до Фолклендских островов, соответствующий Фолклендско-Патагонскому мелководью, лежащий в области континентального шельфа, глубина которого не превышает 200 м. Гидрологический режим района характеризуется наличием смены теплых и холодных водных масс.

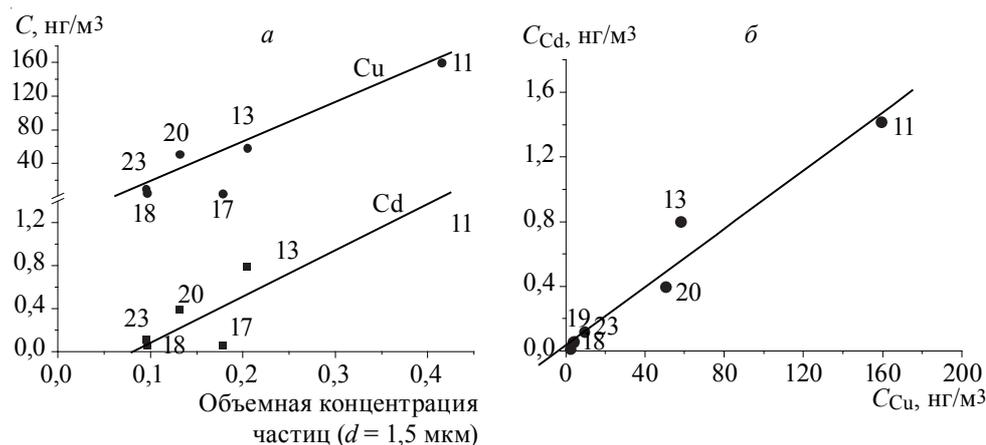


Рис. 2. Зависимость концентрации меди и кадмия в морском аэрозоле Баренцева моря от долей объемной концентрации частиц диаметром 1,5 мкм в 1 м<sup>3</sup> (корреляционные уравнения для Cu –  $Y = 446x - 43$ ,  $\rho = 0,97$ ; для Cd –  $Y = 4x - 0,35$ ,  $\rho = 0,85$ ) (а); зависимость концентрации кадмия от концентрации меди (корреляционное уравнение для Cu и Cd –  $Y = 0,03 + 0,009x$ ,  $\rho = 0,97$ ) (б).

Этот район известен своими россыпными месторождениями монацита, повышенным биоразнообразием в области стыка с Фолклендским течением, которое исчезает при переходе к водным массам Бразильского течения. Исследования, проведенные вдоль побережья Патагонии, показали линейный характер зависимости концентрации марганца и железа как от объемной концентрации частиц, так и между собой (рис. 3). Данные микроэлементы имеют высокие кларки и активно включены в биологические круговороты вещества, что отражает природную ситуацию. Аналогичные зависимости обнаружены также для Cu, Pb, Cd с коэффициентами корреляции от 0,9 до 0,6.

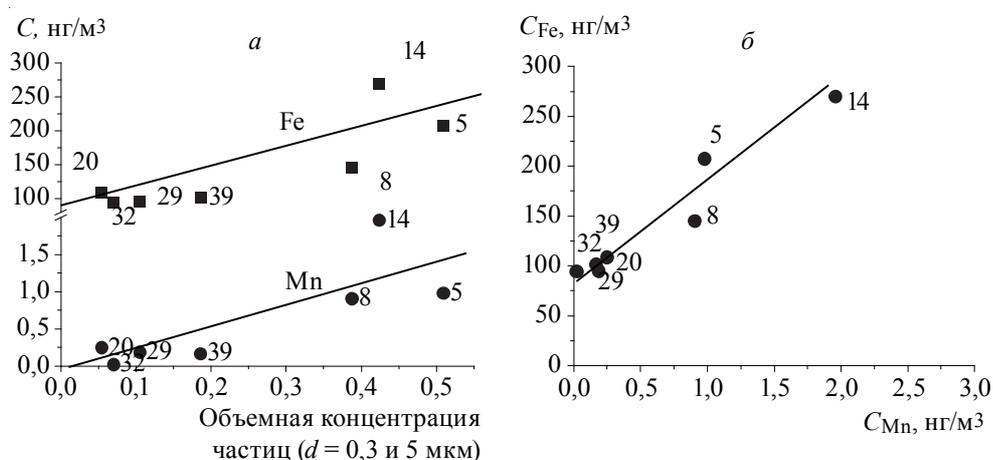


Рис. 3. Зависимость концентрации марганца и железа в морском аэрозоле Южной части Атлантического океана (переход вдоль Патагонии) от долей объемной концентрации частиц диаметром 0,3 и 5 мкм в 1 м<sup>3</sup> (корреляционные уравнения для Mn –  $Y = 3x - 0,1$ ,  $\rho = 0,8$ ; для Fe –  $Y = 302x + 70$ ,  $\rho = 0,83$ ) (а); зависимость концентрации железа от концентрации марганца (корреляционное уравнение для Mn и Fe –  $Y = 95x + 85$ ,  $\rho = 0,96$ ) (б).

### Методы анализа, используемые для реализации новой технологии

В ходе экспедиций был организован сбор аэрозолей с последующим определением источника генерации аэрозолей, включающим количественную оценку морской составляющей путем инструментальной детекции характерных биомаркеров (ДНК морского гетеротрофного бактериопланктона). Одновременно измеряли размерный спектр и концентрацию аэрозоля, а также его химический состав не менее чем по 15 элементам в лабораторных условиях [6, 13]. Приборный комплекс, используемый в исследованиях, был основан как на классических (сетка Гаррета, принудительный сбор на фильтры), так и новейших оригинальных разработках (капиллярный пробоотборник ПМС, автономные лазерные установки контроля дисперсности водной и воздушной сред (ИДЛ-1), тест-системы контроля токсичности с использованием биосенсоров).

Пробоотбор поверхностного микрослоя проводили при помощи сетки Гаррета (толщина слоя – ~ 1 мм) и капиллярного пробоотборника (толщина слоя – 0,2 мм). Отобранную жидкость извлекали с помощью сжатого воздуха.

Морские аэрозоли собирали на аналитические фильтры АФА-РМП-3 с помощью устройства, изготовленного в Государственном океанографическом институте (г.Москва), позволяющего проводить отбор проб на

три фильтра одновременно. Средняя скорость пробоотбора составляла  $16,0 \pm 0,1 \text{ л}^3/\text{ч}$ . Отбор проб атмосферного аэрозоля осуществляли на ходу судна в необходимых направлениях относительно ветра (острые углы относительно оси судна) посредством принудительной прокачки воздуха через фильтры, установленные на форштевне судна. Временной интервал между установкой и снятием фильтров составлял от 1 ч 16 мин до 4 ч 40 мин. Определение морского источника генерации аэрозолей проводили по данным относительных элементных профилей, комбинации численных и объемных размерных спектров и присутствия представителей гетеротрофного бактериопланктона.

*Определение размерных спектров частиц взвешенного вещества и аэрозолей.* Методика одновременного сбора информации о физических и химических характеристиках морского аэрозоля позволяет получать зависимости для последующего построения моделей прогнозирования состава аэрозоля. Контроль дисперсных характеристик морского аэрозоля ведется с помощью аэрозольных счетчиков, таких, как ИЗ-2, А-2, Fluke и ИДЛ-1. К этапам обработки данных по химическому составу аэрозолей относятся: сбор морских аэрозолей на аналитические фильтры АФА; различение типов собранных аэрозолей (морского происхождения или терригенного); определение уровней содержания элементов и элементного профиля аэрозолей; фиксирование данных о физических характеристиках морского аэрозоля при помощи аэрозольных счетчиков [12, 15].

К основным дисперсным характеристикам морского аэрозоля относятся: размер частиц (в единицах длины), функция распределения частиц по размерам (относительная величина), счетная концентрация частиц (в количестве частиц на единицу объема), объемная концентрация частиц (в единицах объема частиц на единицу объема), массовая концентрация частиц (в единицах массы частиц на единицу объема). Современная аппаратура позволяет измерять концентрацию аэрозолей с диаметром 0,5 мкм и больше, хотя в общем случае основной вклад в исследуемые процессы вносят частицы с размерами в пределах 1,5 – 10 мкм. За рубежом соответствующая аппаратура производится рядом фирм, в частности "HiacRoyco", "MetOne", "Malvern", "Sick". Измерительной основой создаваемой системы мониторинга загрязнения с дальнейшим оповещением населения является ИДЛ-1, имеющий ряд важных преимуществ по сравнению с западными аналогами, а именно: компактность, простота использования, а также возможность эксплуатации не только в защищенных лабораторных, но и в экспедиционных условиях (например, на борту судна или непосредственно на морском побережье). Особенно важно, что приборы можно установить на круглосуточное дежурство, привязав их к существующим в России платформам и системам наблюдений за

состоянием окружающей среды (береговым, судовым, спутниковым). Прибор позволяет получать дисперсные характеристики аэрозолей для частиц с диаметром от 0,5 до 140 мкм и концентрацией для заданных оператором размерных групп от 1 частицы в 1 м<sup>3</sup>. В состав прибора входят системный блок и монитор уровня современных персональных компьютеров. Также разработано специальное программное обеспечение, с помощью которого происходит управление прибором. Для измерения дисперсных характеристик (параметров) объекта в приборе ИДЛ-1 применяется метод светорассеяния с последующей компьютерной обработкой. Все данные передаются дистанционно по сети Интернет, причем оператор может также дистанционно управлять прибором, в частности менять его настройки. Таким образом, окончательную обработку и анализ данных проводят непосредственно в лаборатории, а результаты могут быть выложены а интернет-ресурсах в открытом доступе.

Пробоподготовку фильтров для элементного анализа осуществляли следующим образом. Рабочую часть фильтра инкубировали со смесью кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF – 6 см<sup>3</sup>) в течение одних суток в тефлоновых бомбах. Далее минерализацию образцов проводили под давлением в микроволновой печи MDS2000 при следующем режиме: 2 мин 20 с – при 80% мощности, 5 мин – при 100% мощности. Во всех опытах вели обработку и последующий анализ трех параллельные проб.

Содержание металлов в минерализованных образцах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SpectrAA-800 с электротермической атомизацией и эффектом Зеемана по протоколу фирмы "Varian" с модификациями по результатам международной интеркалибрации с лабораторией MEL МАГАТЭ (Монако). Источником излучения служили одноэлементные лампы с полым катодом SpectrAA фирмы "Varian". Величина тока ламп для Cd, Cu, Ni – 4,0; для Pb, Mn, Fe, Zn – 5,0; для Cr – 7,0; для Al, As – 10 мА. Ширина щели монохроматора составляла при измерении Al, Ni, Cu, Zn, Hg – 0,5; при измерении Cr, Fe, Mn, V, Co, Sn – 0,2, а при измерении Cd, Pb, As – 1,0 нм. Осуществляли режим коррекции базовой линии и горячий впрыск при 80 °С. Использовали следующие длины волн (резонансные линии) и модификаторы: Al –  $\lambda = 256,8$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Ni –  $\lambda = 232,0$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Cr –  $\lambda = 429,0$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Mn –  $\lambda = 403,1$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Fe –  $\lambda = 386,0$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Cu –  $\lambda = 327,4$  нм, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Zn –  $\lambda = 307,6$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; As –  $\lambda = 193,7$  нм, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Sn –  $\lambda = 286,3$  нм, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; V –  $\lambda = 318,5$  нм, Co –  $\lambda = 242,5$  нм, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Cd –  $\lambda = 228,8$  нм, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; Pb –  $\lambda = 283,3$  нм, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Относительное стандартное отклонение при определении с доверительной вероятностью 0,95 не превышало 20%. Состав референс-образца приведен в табл. 2 [16].

Таблица 2. Содержание элементов в референс-образце в расчете на сухую массу IAEA-405 (МАГАТЭ, Служба аналитического контроля качества),  $P=0,95$

Элемент	Концентрация, мкг/г
As	23,6 ± 0,7
Cd	0,73±0,05
Co	13,7±0,7
Cr	84±4
Cu	47,7±1,2
Fe	37400± 400
Hg	0,81±0,04
Li	72± 7
Mg	12300± 900
Mn	495±11
Ni	32,5±1,4
Pb	74,8± 2,2
Sb	1,81±0,19
Se	0,44±0,12
Sn	7,6± 1,3
V	95±5
Zn	279± 7
Me-Hg	0,00549±0,00053
Al	77900±5200
Br	85±25
Cs	12,5±2,1
Eu	1,25± 5,355
Hf	5,80± 0,87
K	24900±7200
La	40,4±7,3
Lu	0,468±0,185
Sc	13,52± 1,99
Sm	6,86± 0,36
Sr	118± 14
Tb	0,93± 0,43
Th	14,3± 2,1
U	3,01± 1,15
Yb	3,04±0,85

Для того чтобы выявить биологические организмы, был подобран современный метод исследования – полимеразная цепная реакция (ПЦР).

Этот метод позволяет определять следовые количества нуклеиновых кислот в различных образцах живых организмов, а также в пробах из окружающей среды. Полученные данные свидетельствуют, что в воде, особенно в поверхностном микрослое, содержится множество различных организмов, вплоть до микобактерий или вирусов. Хорошо известно, что до 40% биомассы бактериопланктона составляют представители рода *Micobacteria*. Поэтому нами была предпринята попытка выявить представителей этого рода в пробах ПМС и морских аэрозолей при помощи указанного метода, так как он является универсальным и определяет ДНК свыше 100 различных видов *Micobacteria*.

Следует отметить, что в настоящее время микобактерии детектируются с помощью микроскопии, культуральных методов, серологических исследований и молекулярных подходов. Однако микроскопия характеризуется слабой чувствительностью. Низкая скорость роста микобактерий и длительность исследований в течение 2 – 6 недель делают культуральные исследования трудоемкими и дорогостоящими. Кроме того, чувствительность культуральных методов также не позволяет работать с пробами из окружающей среды. С использованием же ПЦР можно быстро и точно определять множество видов микобактерий, в том числе и труднокультивируемых.

ДНК из воды и водных экстрактов аэрозольных фильтров выделяли при помощи ПЦР без использования органических растворителей. Пробы центрифугировали при 18000 g. Осадок суспендировали в лизирующем растворе, а затем инкубировали с неорганическим "носителем". Элюцию ДНК осуществляли в 0,03 – 0,05 см<sup>3</sup> деионизированной воды.

Полимеразную реакцию проводили в объеме 0,025 см<sup>3</sup>. К 0,005 см<sup>3</sup> ДНК добавляли 0,02 см<sup>3</sup> реакционной смеси, содержащей 67 мМ трис-НСl, рН 8,8 (при 25°C), 16,6 мМ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01% твин-20, 1,5 мМ MgCl<sub>2</sub>, 0,2 мМ каждого dNTPs, 10 пмоль каждого праймера, 1,25 ед. Таq ДНК-полимеразы. Была применена методика "Hot start" с использованием антител к Таq ДНК-полимеразе. На поверхность пробирки с реакционной смесью наслаивали 0,04 см<sup>3</sup> вазелинового масла. Проводили 25 циклов амплификации при использовании в качестве матрицы ДНК, выделенную из культур, и 36 циклов – при использовании в качестве матрицы ДНК, выделенную из органов животных. После этого проводили 36 циклов реамплификации, используя в качестве матрицы 0,003 см<sup>3</sup> смеси, полученной после первой амплификации. В экспериментах применяли комплекты оборудования для ПЦР фирмы СТМ (Россия).

Специфические праймеры были подобраны с использованием компьютерных программ "Oligos" и "Праймер" и синтезированы на автоматическом ДНК-синтезаторе Applied Biosystem 380 А. Праймеры 1/1А (внешние) и 3/3А (внутренние) применяли для детекции микобактерий.

Праймеры 1/1А ограничивали участок в 492 п.н., а праймеры 3/3А – в 377 п.н. Праймеры 2/2А (внешние) и 4/4А (внутренние) были использованы для детекции представителей рода микобактерий. Праймеры 2/2А ограничивали участок в 582 п.н., а праймеры 4/4А – в 335 п.н. Праймеры MTG2/MTG3(внешние) и MTG1/MTG4 (внутренние) использовали для детекции общего гена микобактерий (как атипичных, так и микобактерий туберкулезного комплекса). Праймеры MTG2/MTG3 ограничивали участок в 440 п.н., а праймеры MTG1/MTG4 – в 338 п.н. Каждый цикл ПЦР состоял из трех стадий: денатурации – 42 с при 95°C (для первого цикла – 2 мин, для последнего – 1 мин 30 с), отжига праймеров – 46 с при 62°C (для первого и последнего циклов – 1 мин), полимеризации – 48 с при 72°C (для первого цикла – 3 мин, для последнего – 5 мин).

Результаты ПЦР регистрировали после проведения электрофореза ДНК в 2% -ном агарозном геле, содержащем бромид этидия при концентрации 0,5 мкг/см<sup>3</sup>. Электрофорез проводили в режиме 6 В/см в течение 1,5 ч в камере для электрофореза фирмы "Helicon" (Россия). Гели фотографировали и анализировали, используя ультрафиолетовый трансиллюминатор.

**Выводы.** Предлагаемая технология мониторинга загрязнения воздуха морских городов и курортов должна включать следующие составные части:

- экспериментально получаемые данные о распределении загрязняющих взвесей и суспензий акваторий, а также о количественном загрязнении межфазных зон (поверхностного микрослоя) акваторий;
- функциональные связи между дисперсными характеристиками аэрозоля, поверхностного микрослоя (концентрацией, размерными спектрами частиц) и содержанием токсических веществ в морском аэрозоле для различных гидрометеорологических условий и сезонов;
- паспорта, инструкции по эксплуатации и схемы размещения на полигонах установок удаленного контроля дисперсности ПМС и воздуха;
- научно-техническое описание и программное обеспечение для реализации способа определения источников генерации аэрозолей (морской, терригенный, точечные городские);
- научно-техническое описание и комплект программных продуктов для реализации комплекса моделей по восполнению недостающих данных о пространственно-временной изменчивости содержания токсических соединений (модельное описание переноса аэрозоля в приводных и приземных слоях атмосферы в прибрежной зоне; ветро-волновую модель; модель сорбционного слоя; модель генерации аэрозольных частиц с водной поверхности);
- электронные карты о загрязнении воздуха тяжелыми металлами, неполярными углеводородами, биотоксинами, а также электронные кар-

ты с указанием вклада различных источников в формирование состава приземного и приводного аэрозоля прибрежной морской зоны.

Перспективой практического применения предлагаемой технологии можно считать создание штатной технологии контроля качества воздуха в приморских городах и курортах, которая ориентирована на функционирование в режиме общедоступного извещения государственных органов, служб и широких слоев населения о состоянии "морской погоды – уровне загрязнения", благополучном и неблагополучном времени нахождения в прибрежной морской зоне. Штатная технология позволит получать данные об опасных и особо опасных уровнях загрязнения воздуха со стороны моря и от других источников. При практической реализации подобной технологии по государственным и/или частным заказам возможно снижение рисков особо опасного загрязнения воздуха приморских городов за счет планирования сбросов загрязняющих веществ от городских коммунальных служб и промышленных предприятий. Другим применением разрабатываемой технологии является возможность выработки рекомендаций условий работы и отдыха в прибрежной зоне.

**Резюме.** Створено систему оперативного контролю якості повітря для приморських міст і курортів. Основою прототипу такої системи є встановлення функціональних зв'язків між концентрацією токсичних речовин в повітрі і дисперсним складом морського аерозолі і поверхневого мікрошарів для кожного приморського регіону при типових гідрометеорологічних умовах. Це дає можливість контролювати хімічний склад морського аерозолі за його дисперсними характеристиками і дисперсністю поверхневої плівки

*V.V. Goncharuk, V.B. Lapshin, M.A. Chichaeva, A.O. Samsoni-Todorov,  
V.V. Taranov, I.S. Matveeva, G.N. Chikviladze, T.V. Grebennikova,  
S.S. Pletenev, A.V. Syroeshkin*

**THE SYSTEM OF OPERATIVE QUALITY CONTROL OF AIR IN  
SEASIDE CITIES AND RESORT ZONES: POLLUTION OF A  
SURFACE LAYER OF ATMOSPHERE BY MARINE AEROSOLS  
THE SYSTEM OF OPERATIVE**

Summary

An express system of air quality control for coastal towns and resorts is conducted. The established functional correlations between the concentration of toxic substances in the air and disperse composition of marine aerosol and

surface microlayer is the basis for the prototype of this system. These functional correlation are differ for each coastal region, and it's typical meteorological conditions. This gives us a possibility to control the chemical composition of marine aerosol dispersion characteristics through its dispersion of the surface microlayer.

#### Список литературы

- [1] Сыроешкин А.В., Шокина О.Н., Исаков В.А., Матвеева И.С., Коршенико А.Н. // Тр. Гос. океанограф. ин-та. – М., 2002. – Вып. 208. – С. 260 – 276.
- [2] <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/118.pdf>
- [3] <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/039.pdf>
- [4] <http://www.uea.ac.uk/env/solas/ss04/science>
- [5] Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Бальшиев А.В., Лебедев И.М., Сыроешкин А.В. // Химия и технология воды. – 2005. – 27, №2. – С. 11 – 37.
- [6] Лапшин В.Б., Сыроешкин А.В., Орадовский С.Г., Яблоков М.Ю., Матвеева И.С., Колесников М.В., Смирнов А.Н., Игнатченко А.В., Лебедев И.М., Гордадзе Г.Н., Плетенева Т.В. // Тр. Гос. океанограф. ин-та. – М., 2007. – Вып. 210. – С. 126 – 137.
- [7] Патеев М.Р., Матвеева И.С., Землянов И.В., Сыроешкин А.В. // Тр. Гос. океанограф. ин-та. – М., 2007. – Вып. 210. – С. 235 – 252.
- [8] Лапшин В.Б., Матвеева И.С., Яблоков М.Ю., Игнатченко А.В., Колесников М.В., Шокина О.С., Плетенев С.С., Боровик Р.В., Сыроешкин А.В. // Тр. Гос. океанограф. ин-та. – М., 2005. – Вып. 209. – С. 407 – 421.
- [9] Fleming L.E., Bean J.A., Kirkpatrick B. et al. // Environ. Health Perspect. – 2009. – 117, N7. – P. 1095 – 1100.
- [10] <http://hms2006.meteoinfo.ru/ipc>
- [11] Kirkpatrick B., Currier R., Nierenberg K. // Sci. Total Environ. – 2008. – 402, N1. – P. 1 – 8.
- [12] Kolesnikov M.V., Matveeva I.S., Lapshin V.B., Pletenev S.S., Grigoryev A.V., Smirnov A.N., Balyshiev A.V., Popov P.I., Ignatchenko A.V., Syroeshkin A.V. // Oceanology. – 2005. – 45. – Suppl. 1. – P. S102 – S111.
- [13] Морские аэрозоли. Токсичность, методы исследования / Сост. А.В. Сыроешкин, П.И. Попов – М.: РУДН, 2005. – 110 с.
- [14] Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Сыроешкин А.В. и др. // Материалы III науч.-практ. конф. РГУ "Экол. проблемы: взгляд в будущее" (Ростов-на-Дону, 2006 г.). – Ростов-на-Дону, 2006. – С. 11 – 13.
- [15] Сыроешкин А.В., Бальшиев А.В., Гребенникова Т.В., Григорьев А.В., Игнатченко А.В., Колесников М.В., Лапшин В.Б., Матвеева И.С., Плотникова Н.В., Успенская Е.В. // Метеоспектр. – 2006. – №1. – С. 117 – 122.
- [16] Coquery M., Villeneuve J.P. Final report on the Split Sampling Exercises and Quality Assurance Activities. EU Project Number ENVRUS9602. – Amsterdam: ISWS, 2001. – 51 p.