

С.И. Снежко, О.Г. Шевченко

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРУ

S.I. Snizhko, O.G. Shevchenko

EMISSION SOURCES OF HEAVY METALS TO THE ATMOSPHERE

В статье рассматриваются основные антропогенные источники эмиссии тяжелых металлов в атмосферный воздух, проанализирован их вклад в загрязнение атмосферы. Показано, что для современных городов главными источниками поступления тяжелых металлов в воздух являются предприятия теплоэнергетики, металлургической промышленности, автомобильный транспорт и мусоросжигательные заводы.

Ключевые слова: загрязнение атмосферного воздуха, тяжелые металлы, источники поступления тяжелых металлов в атмосферный воздух, эмиссия тяжелых металлов в атмосферный воздух.

In the articles the main emission sources of heavy metals to the atmospheric air are considered; contribution some of them in the air pollution are analyzed. It is shown that in modern cities the main emission sources of heavy metals in the air are energy production (power plants), metal production, automobile transport and waste incineration plants.

Key words: air pollution, heavy metals, emission sources of heavy metals in the atmospheric air, emission of heavy metals in the air.

Введение

Тяжелые металлы (ТМ), поступающие в атмосферный воздух, могут переноситься на значительные расстояния, накапливаться в компонентах окружающей среды и попадать в пищевые цепи, причиняя непоправимый вред наземным и водным экосистемам.

Существует около 40 определений понятия «тяжелые металлы» [1], которые базируются на плотности, или атомной массе, порядковом номере в периодической таблице, химических свойствах или токсичности. Таким образом, можно утверждать, что ТМ – это нечетко определенная группа химических элементов, которая может содержать переходные металлы, металлоиды, лантаноиды и актиноиды. Чаще всего к ТМ относят кадмий, свинец, ртуть, цинк, медь, висмут, кобальт, никель, железо, олово, сурьму, марганец, хром, молибден и мышьяк.

Отдельные ТМ в очень малых количествах являются необходимыми для человеческого организма (Cu, Se, Cr, Ni), в то же время все остальные даже в малых концентрациях являются канцерогенными или токсическими и могут влиять на центральную нервную систему (Hg, Pb, Se, As), почки, печень (Hg, Pb, Se, Cd, Cu) или кожу, кости, зубы (Ni, Sb, Cd, Se, Cu, Cr).

ТМ, поступая от многочисленных природных и антропогенных источников, могут вызывать загрязнение окружающей среды [2]. Накапливаясь в ней, ТМ, благодаря своей биологической активности и токсичности создают серьезную опасность для живых организмов. Кроме того, некоторые из них могут выступать катализаторами образования ядовитых соединений (As) и вызывать процессы коррозии (V, Zn, Pb).

В атмосферном воздухе ТМ находятся в форме органических и неорганических соединений в виде пыли и аэрозолей, а также в газообразном состоянии (Hg). При этом аэрозоли свинца, меди, никеля и цинка состоят преимущественно из субмикронных частиц диаметром 0,5–1 мкм, аэрозоли никеля и кобальта – с крупнодисперсных частиц (больше 1 мкм), которые образуются главным образом во время сжигания дизельного топлива. Химический состав аэрозольных частиц зависит главным образом от характеристик источников их поступления в атмосферу.

В ЕС нормативными документами введены жесткие ограничения содержания 13 ТМ (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti) в выбросах в атмосферу. В США в перечень из 189 опасных загрязнителей воздуха включено 11 металлов, которые вызывают онкологические заболевания или имеют другое негативное влияние на здоровье (As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se).

«Конвенция ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния» (1979 г.) и одно ее из приложений – «Протокол о тяжелых металлах» (1998 г.) [5] ограничивают содержание трех основных вредных ТМ – свинца, кадмия и ртути – в выбросах промышленных источников (черная и цветная металлургия), теплоэнергетики, транспорта, мусоросжигательных заводов.

В странах СНГ контролируются концентрации в воздухе следующих ТМ: кадмия, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка.

Характеристика основных источников поступления тяжелых металлов в атмосферу

Осредненные данные для 15 стран Европейского союза [3] и расчеты V.D. Most и C. Veldt для Австрии [4] дают возможность рассмотреть структуру поступления некоторых ТМ в воздух с различных источников (табл. 1).

Как видно по данным таблицы, ежегодно в атмосферу Европы поступает 575 т мышьяка, 203 т кадмия, 245 т ртути, 4680 т никеля. Основными источниками поступления тяжелых металлов являются предприятия теплоэнергетики, промышленность (выбросы от сжигания бурого и каменного угля, мазута, других видов топлив на промышленных предприятиях), транспорт и сжигание мусора. С выбросами предприятий теплоэнергетики поступает 48 % мышьяка, 35 % никеля, 18 % ртути. Заметное количество мышьяка и ртути (соответственно 31 % и 20 %) поступает за счет использования различных видов топлива в промышленности. Транспорт является источником поступления в воздух 22 %

кадмия и 36 % никеля (вклад автомобильного транспорта составляет 17 % кадмия и только 6 % никеля).

Таблица 1

Осредненные данные поступления ТМ в атмосферный воздух от разных отраслей промышленности и транспорта в 15 странах ЕС (по данным [3])

| Отрасль | As | | Cd | | Hg | | Ni | |
|------------------------------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| | т/год | % | т/год | % | т/год | % | т/год | % |
| Черная металлургия | 35 | 6 | 37 | 18 | 7 | 3 | 142 | 3 |
| Цветная металлургия | 16 | 3 | 29 | 14 | 3 | 1 | 13 | 0 |
| Переработка нефти | – | | – | | – | | 1 | 0 |
| Производство щелочей | – | | – | | 28 | 12 | – | |
| Цементная промышленность | 4 | 1 | 2 | 1 | 38 | 15 | 20 | 0 |
| Производство стекла | 7 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| Переработка мусора | 3 | 0 | 16 | 8 | 39 | 16 | 27 | 1 |
| Транспорт (все виды) | 2 | 0 | 44 | 22 | 0 | 0 | 1759 | 36 |
| Автотранспорт (сжигание топлива) | – | | 34 | 17 | 0 | 0 | 270 | 6 |
| Автотранспорт (другие источники) | – | | 3 | 1 | – | | 9 | 0 |
| Теплоэнергетика | 277 | 48 | 19 | 9 | 43 | 18 | 1681 | 35 |
| Коммунальные предприятия | 38 | 7 | 10 | 5 | 13 | 5 | 129 | 3 |
| Промышленное использование топлива | 177 | 31 | 29 | 14 | 33 | 13 | 970 | 20 |
| Сжигание бурого угля | 66 | 11 | 9 | 4 | 14 | 6 | 81 | 2 |
| Сжигание каменного угля | 52 | 9 | 2 | 1 | 9 | 4 | 70 | 1 |
| Сжигание мазута | 51 | 9 | 12 | 6 | 2 | 1 | 805 | 17 |
| Сжигание других видов топлива | 9 | 2 | 6 | 3 | 9 | 4 | 15 | 0 |
| Вклад других отраслей | 17 | 3 | 17 | 8 | 39 | 16 | 108 | 2 |
| Всего | 575 | 100 | 203 | 100 | 245 | 100 | 4860 | 100 |

Значительный интерес представляют собой и расчеты V. D. Most и C. Veldt для Австрии [4], которые представлены в табл. 2.

Данные этой таблицы убедительно свидетельствуют о доминировании всего двух источников (черная металлургия и сжигание разных видов топлива) в структуре поступления ТМ в атмосферу.

К выбросам металлургической промышленности относятся выбросы агломерационных фабрик, фабрик окатышей, доменных печей и металлургических предприятий, которые чаще всего работают по технологии кислородно-конверторного производства. Содержание тяжелых металлов в их выбросах зависит от состава сырья и добавок (легирующих металлов), которые добавляются в процессе плавки. Большинство ТМ поступает в воздух вместе со взвешенными веществами [5].

Все же следует обратить внимание, что и другие источники эмиссии ТМ делают значительный вклад в общую структуру их поступления. В частности, использование этилированного бензина (данные за 1993 г.) привело к поступлению в атмосферу 30 % свинца, износ автомобильных шин стал источником поступления 11,5 % кадмия и 14,5 % хрома, а сжигание мусора привнесло 17 % ртути от ее общего поступления от антропогенных источников в атмосферу [4].

Таблица 2

Эмиссия ТМ различными отраслями производства и транспорта Австрии в атмосферный воздух
(по данным V.D. Most and C. Veldt, 1993)

| Источник поступления/Производство | Производство железа и стали | Цветная металлургия | Сжигание различных видов топлива (теплоэнергетика и др.) | В том числе каменный уголь | Мазут | Дизельное топливо | Бензин | Бензин (Pb) | Сжигание мусора | Керамическая промышленность | В том числе производство цемента | Производство стекла | Износ шин | | Всего |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|--|----------------------------|-------|-------------------|--------|-------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------|
| | | | | | | | | | | | | | Легковые автомобили | Грузовые автомобили | |
| As, кг/год | 1101 | 360 | 1600 | 600 | 772 | 0 | 0 | | 20 | 112 | 59 | 53 | 0 | 0 | 3193 |
| % | 34 | 11 | 50 | | | | | <1 | | 4 | | | | | 100 |
| Cd, кг/год | 1373 | 210 | 1609 | 51 | 772 | 116 | 140 | | 8 | 262 | 196 | 66 | 175 | 282 | 3919 |
| % | 35 | 5 | 41 | | | | | <1 | | 7 | | | 4,4 | 7,1 | 100 |
| Cr, кг/год | 6485 | 0 | 2562 | 319 | 1930 | 0 | 0 | | 22 | 1152 | 98 | 1054 | 700 | 1016 | 11937 |
| % | 54 | 0 | 22 | | | | | | <1 | 10 | | | 6 | 8,5 | 100 |
| Hg, кг/год | 377 | 29 | 491 | 301 | 0 | 0 | 0 | | 185 | 22 | 0 | 22 | | | 1104 |
| % | 34 | 3 | 44 | | | | | | 17 | 2 | | | | | 100 |
| Pb, кг/год | 90708 | 11422 | 61865 | 1542 | 1003 | 46298 | 0 | 174000 | 82 | 10662 | 5393 | 5269 | | | 570477 |
| % | 16 | 2 | 11 | | | | | 30 | <1 | 2 | | | | | 100 |

Теплоэнергетика как источник ТМ

По величине валового поступления ТМ в атмосферу первое место принадлежит не черной металлургии, а теплоэнергетике, ведь объемы выбросов многочисленных предприятий теплоэнергетики значительно превышают объемы выбросов металлургических предприятий. Сжигание угля и мазута, которые до сегодняшнего дня преобладают в топливной структуре большинства стран мира, является главным источником поступления в атмосферу многих металлов. Например, по данным 1996 г., даже в развитых странах Европы значительное количество тепловых электростанций работало с использованием угля: Германия – 55 %, Великобритания – 40 %, Чехия – 73 %, Польша – около 100 % [6].

В угле и нефти присутствуют практически все известные металлы. В каменноугольной саже, например, по данным Л.Г. Бондарева [7], установлено наличие 70 элементов. В 1 т угольной сажи в среднем содержится по 200 г цинка и олова, 300 г кобальта, 400 г урана, по 500 г германия и мышьяка. Максимальное содержание стронция, ванадия, цинка и германия может достигать 10 кг на 1 т. Поэтому, учитывая масштабы использования ископаемого топлива, Л.Г. Бондарев приходит к следующему выводу: не металлургическое производство, а именно сжигание угля является главным источником поступления многих металлов в окружающую среду [7]. Например, при ежегодном сжигании 2,4 млрд т каменного и 0,9 млрд т бурого угля вместе с сажой рассеивается 200 тыс. т мышьяка и 224 тыс. т урана, в то время как их мировое производство составляет соответственно 30 и 40 тыс. т ежегодно [8].

По оценкам специалистов [9], три четверти количества ежегодной эмиссии антропогенной ртути поступает за счет сжигания ископаемых топлив, особенно угля на тепловых электростанциях. Больше 50 % всех антропогенных выбросов ртути совершается в Индии, Китае, Северной и Южной Корее.

Содержание тяжелых металлов в угле обычно на несколько порядков выше, чем в нефти или природном газе. Сжигание угля в котельных электростанций и промышленных предприятий является основным источником антропогенных выбросов ртути, мышьяка, других ТМ (табл. 3, 4).

Таблица 3

Содержание ТМ (частиц на млн⁻¹) в каменном угле некоторых стран мира (по данным [10])

| Тип угля | As | Cd | Hg | Ni |
|--|--------|---------|----------|--------|
| Битумированный (осредненные мировые данные) | 1,5–15 | 0,2–10 | 0,02–10 | 15–20 |
| Полубитумированный (осредненные мировые данные) | 15–55 | 0,9–2,6 | | 2,0–44 |
| Битумированный (Польша) | 0–40 | 0–4 | | 6–30 |
| Битумированный (Германия) | 1,5–50 | <1,3–10 | <0,7–1,4 | 15–95 |

Выбросы ТМ в атмосферный воздух тепловыми электростанциями, которые работают на угле (по данным [11])

| Вид топлива | Эмиссия металлов в атмосферу, г/т сожженного топлива | | | |
|----------------|--|-------------|----------|-----------|
| | As | Cd | Hg | Ni |
| Каменный уголь | 0,03–0,3 | 0,003–0,01 | 0,05–0,2 | 0,03–0,04 |
| Бурый уголь | 0,03–0,4 | 0,002–0,004 | 0,05–0,2 | 0,02–0,04 |

В продуктах сгорания угля ТМ могут пребывать в разных формах. Например, целый ряд веществ может пребывать в газообразном состоянии: As в форме соединений AsO, As₄O₆, и As₂O₅; Cd – в элементарной форме и в форме окиси CdO; Cr – в виде CrOOH, CrO₂OH, CrO₂(OH)₂; Hg – в элементарной форме, Pb – в элементарной форме и в форме PbO, Sb – в форме SbO, Se – в форме SeO₂, V – в форме VO₂, Zn – в элементарной форме. Co, Cu, Ni и частично Cr не переходят в газообразную форму и находятся в частичках сажи (PM_{2,5}) в виде следовых феритовых частиц типа AB₂O₄, где A²⁺=Fe, Mg, Ni, Co, Cu; B³⁺=Al, Fe, Cr.

Количество летучей сажи в выбросах зависит также от технологии сжигания. При использовании котлоагрегатов с колосниковыми решетками образуется 20–40 % летучей сажи, при сжигании угля в кипящем слое – 15 %; в котлоагрегатах с твердым шлаковыведением (сжигание пылеобразного угля) – 70–100 % от общего количества сажи.

Как свидетельствуют данные табл. 5, в выбросах тепловых электростанций регистрируется довольно высокое содержание ТМ. За счет сжигания мазута в воздух поступает значительное количество никеля и ванадия, а за счет сжигания угля – широкий спектр ТМ с повышенным содержанием ртути, мышьяка, хрома, марганца, свинца, цинка.

Таблица 5

Поступление ТМ с выбросами некоторых больших (35–600 МВ) тепловых электростанций (Финляндия), которые используют различные виды топлива (по данным [12, 13])

| ТМ | Величина эмиссии, мкг/МДж | | | |
|----|---------------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------|
| | Распыленный мазут | Пылеобразный торф | Торф (печи с колосниковыми решетками) | Пылеобразный уголь |
| Hg | 0,0011 | 0,11 | 0,10 | 0,12 |
| As | 1,5 | <1,5–2,3 | 2–10 | 2–39 |
| Be | <0,004 | 0,05 | 0,1–1,5 | 5 |
| Cd | 0,008 | <0,002–0,13 | 0,8–4 | 0,5–1,8 |
| Co | 3 | 0,3–1,2 | 0,06–0,2 | 1–22 |
| Cr | 3 | 3–79 | 0,6–3 | 8–230 |
| Mn | <14 | 10–26 | 17–31 | 2–230 |
| Mo | 3 | <1–11 | <0,07–0,9 | <1–41 |
| Ni | 310–540 | <33–54 | <1–5 | <15–170 |
| Pb | 5 | 3–4 | 40–200 | 20–120 |
| V | 1300 | 4–6 | 0,7–7 | 10–88 |
| Zn | 15 | <6–12 | 7–37 | 20–220 |

Сжигание бытового мусора [мусоросжигательные заводы (МСЗ)]

Инвентаризация источников выбросов ТМ в 15 европейских странах (табл. 1), свидетельствует о высоком уровне опасности выбросов МСЗ в воздух, которые характеризуются высокой долей поступления ртути (16 %), кадмия (8 %) и других металлов. Но кроме них, в атмосферу поступает с продуктами сгорания (газы, сажа) целый ряд чрезвычайно опасных ТМ (табл. 6) [14].

Коэффициенты концентрации показывают, во сколько раз концентрация ТМ в выбросах МСЗ превышает ее содержание в обычном воздухе. Данные табл. 6 свидетельствуют о том, что в выбросах МСЗ содержание ТМ в тысячи раз больше, чем в обычном воздухе. Учитывая, что МСЗ ежегодно наращивают свои объемы, это может привести к значительному увеличению ТМ в воздухе городов, где используются такие технологии переработки мусора.

Таблица 6

Содержание ТМ в продуктах сжигания твердых бытовых отходов разных городов

| ТМ | Газообразные продукты сгорания | | Сажа | |
|----|--------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| | Содержание, % | Коэффициент концентрации | Содержание, % | Коэффициент концентрации |
| Bi | 0,0003–0,0013 | 300–1300 | 0,01 | 10 000 |
| Ag | 0,0006–0,0021 | 86–300 | 0,003–0,01 | 430–1430 |
| Sn | 0,02–0,18 | 80–720 | 0,22–0,3 | 880–1200 |
| Pb | 0,155–0,186 | 97–116 | 0,45–1 | 281–625 |
| Cd | 0,0005–0,0012 | 38–923 | 0,005–0,01 | 380–770 |
| Cb | 0,003–0,009 | 60–180 | 0,01–0,02 | 200–400 |
| Cu | 0,15–0,4 | 32–85 | 0,07–0,3 | 15–64 |
| Zn | 0,18–0,56 | 22–68 | 0,1–3 | 120–360 |
| Cr | 0,06–0,16 | 7–20 | 0,08–0,6 | 10–200 |
| Hg | 0,00004–0,00009 | 5–10 | – | – |

Анализ технологического цикла МСЗ показывает, что не все ТМ в одинаковой мере поступают в воздух. Например, почти все железо (99 %) идет в шлаки, медь частично летит с сажей и способствует как катализатор образованию диоксинов в зоне охлаждения газов. В воздух поступает также 72 % ртути и 12 % кадмия. ТМ оседают вокруг МСЗ, образуя пятно загрязнения, в пределах которого происходит активная миграция ТМ во все компоненты окружающей среды.

Во многих странах твердые горючие бытовые и промышленные отходы используются как дешевое дополнительное топливо для цементных заводов. Исследования [15] показывают, что в этих отходах может содержаться значительное количество ТМ (табл. 7).

Чтобы уменьшить возможные выбросы этих вредных веществ в воздух, в развитых странах начали вводить ограничения на ассортимент сжигаемых отходов по содержанию в них ТМ [15]. В табл. 8 приведены нормативы содержания ТМ в горючих бытовых и промышленных отходах, которые сжигаются во время производства цемента в Германии.

Загрязнения воздуха ТМ происходит также во время сжигания биомассы и лесных пожаров. По данным Института химии научного сообщества Макса Планка (г. Майнц, Германия) ежегодно в результате сжигания биомассы в атмосферу поступает 210–750 т ртути, что составляет 3–11 % суммарного поступления этого металла.

Таблица 7

Содержание ТМ (мг/кг) в горючих бытовых отходах

| ТМ | Твердые бытовые отходы | Отходы древесины | Отходы бумаги |
|----|------------------------|------------------|---------------|
| Hg | <15 | | ~0,08 |
| As | 0,5–500 | | |
| B | <0,5 | | ~0,5 |
| Be | 1–40 | | ~0,08 |
| Cd | <100 | ~0,5 | ~0,7 |
| Co | <20 | | |
| Cr | <1500 | 1–4 | ~6 |
| Cu | <2500 | ~15 | ~18 |
| Mn | <1000 | | ~27 |
| Ni | <5000 | <20 | ~7 |
| Pb | <2500 | <50 | ~8 |
| Sb | <80 | | ~5 |
| Se | <10 | | ~0,08 |
| Sn | 3–100 | | ~8 |

Таблица 8

Средние и максимально-допустимые концентрации ТМ в горючих бытовых и промышленных отходах, которые сжигаются во время производства цемента в Германии

| ТМ | Средние величины (зона печи), частиц · млн ⁻¹ | Максимально-допустимые концентрации (зона загрузки), частиц · млн ⁻¹ |
|--------------------------------|---|--|
| Cd | 3,0 | 5,0 |
| Tl | 1,0 | 2,0 |
| Hg | 0,6 | 1,0 |
| Sb ₂ S ₃ | 25,0 | 60,0 |
| As | 9,0 | 20,0 |
| Pb | 50,0 | 100,0 |
| Cr | 40,0 | 120,0 |
| Co | 8,0 | 15,0 |
| Cu | 100,0 | 150,0 |
| Mn | 50,0 | 150,0 |
| Ni | 50,0 | 100,0 |
| Va | 10,0 | 20,0 |
| Zn | 10,0 | 40,0 |
| Be | 0,4 | 2,0 |
| Se | 5,0 | 10,0 |
| Te | 5,0 | 20,0 |

Автомобильный транспорт

Оценивая роль автомобильного транспорта в загрязнении атмосферы, государственные службы мониторинга и органы государственной статистики при-

нимают во внимание только основные загрязняющие компоненты отработанных газов автомобильных двигателей: окись углерода (70 % содержания), углеводороды (до 19 %), окиси азота (9 %). Хотя хорошо известен тот факт, что в состав отработанных газов автомобиля входит около 200 загрязняющих веществ, среди которых и целый ряд ТМ. Кроме того, ТМ поступают в окружающую среду не только с отработанными газами, но и с продуктами разрушения тормозных колодок, автомобильных шин и дорожного полотна.

Вполне вероятно, что случаи увеличения в последние годы содержания ТМ в атмосферном воздухе некоторых городов Украины [16] могут быть вызваны именно увеличением доли выбросов автомобильного транспорта в структуре выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

По данным исследований, проведенных в Великобритании [17], составлена табл. 9, которая показывает структуру выбросов ТМ в атмосферу за счет автомобильного транспорта.

Таблица 9

Структура выбросов ТМ в атмосферу за счет автомобильного транспорта в Великобритании за 2006 г. (составлено по данным отчета National Atmospheric Emissions Inventory)

| ТМ | As | Cd | Cr | Cu | Pb | Hg | Ni | Se | Va | Zn | Be |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Выбросы, т | 0,3 | 0,4 | 1,4 | 2,0 | 3,0 | 0,1 | 7,0 | 8,4 | 461 | 0,7 | 3,7 |
| Вклад источника, % | 2 | 10 | 4 | 3 | 3 | 1 | 4 | 17 | 46 | 0 | 41 |

По данным [18], автомобильный транспорт вносит в общую эмиссию ТМ в атмосферный воздух Швеции 90 % Cd, 40 % Cu, более 99 % Cr и Ni, 85 % Pb и 80 % Zn, если принимать во внимание процессы гальванизации при производстве автомобильных частей.

ТМ в отработанных газах автомобилей

В отработанных газах автомобилей, работающих на бензине, содержится свинец, ванадий и кобальт, а в тех, что используют дизельное топливо – ванадий, медь, никель и хром [19]. Содержание ТМ в отработанных газах регулируется их содержанием в автомобильном топливе, которое, в свою очередь зависит от состава сырой нефти, из которой его производят. В сырой нефти и во всех продуктах ее переработки практически всегда содержится ванадий, кобальт, медь и никель. Свинец добавляется в этилированные сорта бензина как антидетонационная присадка, соединения хрома и меди добавляются в дизельное топливо для уменьшения количества сажи в составе отработанных газов.

Наиболее изученным представителем ТМ в отработанных газах является свинец. Его содержание в этилированном бензине оценивается в 0,4–0,9 г/л; в результате сгорания 1 л такого бензина в окружающую среду поступает 200–400 мг свинца [19].

Накопление свинца в окружающей среде привело к негативным последствиям для здоровья населения. Поэтому уже с середины 70-х годов прошлого

века много стран начало переходить на использование неэтилированного бензина. Между тем, в странах СНГ этот процесс развивается довольно медленно. Например, в России в 1992 г. доля неэтилированного бензина составляла только 26,8 %, в 1995 г. – 46,9 %, в 2000 г. – 65 % [20].

В западных странах переход к использованию неэтилированного бензина происходил быстрее и последствия этого сразу же отобразились на качестве атмосферного воздуха. Например, за счет этого в США на протяжении 1980–2008 гг. удалось снизить содержание свинца в атмосферном воздухе на 91 % [21]. В Великобритании содержание свинца в бензине было уменьшено с 1970 по 2006 г. на 99 %, концентрация Pb в нем уменьшилась с 0,34 до 0,143 г/дм³ в 1986 г. [17]. Временную динамику количества эмиссии ТМ в атмосферный воздух Великобритании характеризует табл. 10, которая подготовлена авторами по данным отчетов National Atmospheric Emissions Inventory.

Таблица 10

Временная динамика эмиссии ТМ в атмосферный воздух, т/год (на примере Великобритании)

| ТМ | 1970 г. | 1980 г. | 1990 г. | 2000 г. | 2006 г. |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|
| As | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,3 |
| Cu | 1,5 | 1,6 | 1,8 | 1,6 | 2,0 |
| Pb | 6421,0 | 7486,0 | 2163,0 | 3,0 | 3,0 |
| Se | 4,6 | 6,0 | 8,3 | 8,6 | 8,6 |
| V | 145,0 | 167,0 | 297,0 | 386,0 | 455,0 |

Данные этой таблицы подтверждают существенное уменьшение свинца в выбросах автомобильного транспорта, значительное увеличение выбросов ванадия и селена, умеренное увеличение концентраций меди. Что касается остальных металлов, то смена количества их поступления в воздух не была существенной за этот период.

На автотранспорт приходится 59 % от всех суммарных выбросов ванадия. Это объясняется наличием этого металла в автомобильных топливах. Его содержание в бензине достигает 100 мг/кг, в дизельном топливе – 10–15 мг/кг [19]. По данным National Atmospheric Emissions Inventory, автомобильные топлива являются источником 98 % выбросов V, которые образуются во время сжигания различных видов топлива. Выбросы V заметно возросли на протяжении 2001–2006 гг. (на 21 %) в связи с резким увеличением количества дизельных автомобилей в Великобритании.

Содержание меди в некоторых топливах может достигать 20 мг/л, кроме того медь добавляют в дизельное топливо в количестве до 2,5 г/кг, что приводит к довольно высоким концентрациям меди в отработанных газах автомобильных двигателей (2 мг/м³).

Содержание никеля в нефти достигает 75 мг/кг, а в дизельном топливе составляет 0,1–0,25%. Концентрация Ni в воздухе урбанизированных районов Европы с интенсивным дорожным движением составляет 1,4–13 мг/м³. Оценивая содержание этого металла в воздухе городов, следует учитывать возможное

влияние существующих промышленных источников (тепловые электростанции, которые работают с использованием угля и мазута, нефтеперерабатывающие заводы, предприятия черной и цветной металлургии).

Поступление Cd с отработанными газами автомобилей в атмосферу Европы оценивается в 18 % (36,6 т) от его суммарного поступления в 1990 г. [22]. Выбросы Cd разнообразными категориями автомобилей оцениваются цифрой в 0,01 мг/кг топлива [23].

Поступление ТМ в результате износа шин и тормозных колодок

Источником Cd является также износ автомобильных шин, в состав которых входит этот металл. Наиболее существенным источником Cd является использование окиси цинка для производства шин, в котором обычно присутствуют примеси Cd в концентрации 300 частиц на млн⁻¹. Содержание Cd в шинах находится в пределах от 5 до 15 частиц на млн⁻¹. В Великобритании вклад износа шин в поступление Cd составляет 1 % от его суммарного поступления в атмосферу (по данным UK National Atmospheric Emissions Inventory, 1999).

Цинк (в виде окиси – ZnO) используется как наполнитель резины, с которой изготавливают автомобильные шины. Износ автомобильных шин является источником 20 % (90,5 т) суммарного поступления Zn в атмосферу в Великобритании в 2006 г. [17]. В автомобильных шинах содержится до 2 % ZnO от веса шины.

Шведские ученые обнаружили в придорожных почвах 18 автомобильных дорог содержание 7 ТМ, которые являются типичными для выбросов автотранспорта (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb и Zn) [24]. Ими было установлено, что содержание Cu и Sb возросло в придорожных почвах в 8 раз по сравнению с фоном. Ученые считают, что типичным источником поступления Cu и Sb являются тормозные колодки автомобилей. Sb используется как материал-наполнитель тормозных колодок в виде антимона (Sb₂S₃) и по последним данным очень опасен для здоровья человека, и даже проявляет канцерогенное действие [25].

На примере Стокгольма (Швеция) было установлены и количественно оценены основные пути эмиссии Sb в атмосферный воздух [26]. Суммарная эмиссия была оценена в 720 кг/год и почти полностью формировалась за счет одного источника – износа тормозных колодок автомобилей (710 кг/год). Остальное поступало за счет текстильной промышленности (4,5 кг/год), износа шин (1,4 кг/год), сжигания бутылок с терефталатного полиэтилена и упаковочных материалов [27].

Автомобильные шины – это источник мелких взвешенных веществ (органический и неорганический углерод с абсорбированными соединениями), диаметр которых не превышает 10 микрон (PM₁₀), которые образовались в результате их износа. Европейское природоохранное агентство (ЕЕА) [28] и M. Gustavsson [29] оценивают эмиссионные характеристики по взвешенным веществам следующим образом: частные автомобили 24–360 мг на 1 км дороги, пикапы –

53–112 мг/км, грузовые автомобили – 136–1403 мг/км. Вместе с этими загрязняющими веществами в атмосферу поступает и значительное количество ТМ: на каждый килограмм загрязняющих веществ приходится 5–10 мг кадмия, около 100 мг хрома, 75 мг никеля, 60–760 мг свинца.

Согласно директиве Европейского Парламента и Совета [30], материалы и комплектующие части автомобилей, которые производятся с июля 2003 г., не должны содержать свинца, ртути, кадмия и шестивалентного хрома. Тормозные колодки – это один из компонентов, который стал исключением с этих ограничений.

Источником поступления ТМ в воздух также является и дорожное покрытие, в состав которого входят цинк, никель, медь, ванадий, молибден, свинец и хром [19].

Выводы

Проведенные исследования показали, что основными источниками тяжелых металлов в атмосферный воздух являются предприятия теплоэнергетики, металлургической промышленности, мусоросжигательные заводы и автомобильный транспорт.

В связи с быстрыми темпами увеличения количества автомобильного транспорта службам мониторинга следует обратить внимание на содержание и динамику специфических ТМ, которые поступают в воздух в результате сжигания топлива в двигателях, износа тормозных колодок и автомобильных шин.

Литература

1. *John H. Duffus*. „Heavy metals“ a meaningless term? (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2002. Vol. 74, p. 793-807.
2. *A Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press, 2000. 280 p.
3. *The European Atmospheric Emissions Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990*. UBA-TNO Report. Bonn. 1991. 158 p.
4. *Van Der Most and Veldt C*. Emission Factors. Manual. Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning, and the Environment. 1992. 80 p.
5. Протокол по тяжелым металлам к Конвенции 1979 года о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.un.or> – Название с экрана.
6. *Economic Evaluation of Air Quality Targets for Heavy Metals*. European Commission. – Entec:UK Limited. 2001. 235 p.
7. *Бондарев Л.Г.* Микроэлементы – благо и зло. – М.: Знание, 1984. – 144 с.
8. *Гадаскина И.Д., Толоконцев Н.А.* Яды – вчера и сегодня. – Л.: Наука, 1988. – 204 с.
9. *Bergin M.S., West J.J., Keating T.J., and Russell A.G.* Regional Atmospheric Pollution And Transboundary Air Qualitymanagement // *Annu. Rev. Environ. Resour.* 2005. Vol. 30. P. 1–37.
10. *Swaine, D.J.* Trace elements in coal. London: Butterworths, 1990. 325 p.
11. *Swaine D.J.* Modern methods in bituminous coal analysis // *Critical reviews in Analytical Chemistry*. 1985. Vol. 15. issue 4.
12. *Emission inventory guidebook*. 1996. B. 111–58. – 101 p.
13. *Zevenhoven R., Kilpinen P.* Control of pollutants in flue gases and fuel gases. Report TKK–ENY–4. 2nd edition. Espoo/Turku, Finland. 2002. 298 p.
14. *Huotari, J., Vesterinen, R.* Muut polton päästöt // In: *Poltto ja palaminen*. – IFRF Finland: Gumme-

- rus, Jyvaskylä, Finland. 1995. 485 p.
15. *Vassilev, S.V., Braekman-Danheux, C., Laurent, Ph., Thiemann, T., Fontana, A.* Behaviour, capture and inertisation of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste. *Fuel*. 1999. Vol. 78, p. 1131-1145.
 16. *Сніжко С.І., Шевченко О.Г.* Урбометеорологічні аспекти забруднення атмосферного повітря великого міста. – К.: Видавництво географічної літератури «Обрії», 2011. – 297 с.
 17. UK Emissions of Air Pollutants 1970 to 2006. AEA Oxfordshire: Gemini. 2008. 194 p.
 18. *Bergback B., Johansson K., Mohlander U.* Urban metal flows: a case study of Stockholm // *Water Air Soil Pollution*. 2001. Vol. 1, p. 3-24.
 19. *Воробьев А.Е., Сарбаев В.И., Дьяченко В.В., Шилкова О.С.* Транспортные магистрали как источник загрязнения окружающей среды. – М.: МГИУ, 2000. – 52 с.
 20. Доклад о свинцовом загрязнении окружающей среды РФ и его влиянии на здоровье населения. – М.: РЭФИА, 1997. – 48 с.
 21. Lead Air Trends Air & Radiation EPA.htm [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.epa.gov/air/lead/> – Название с экрана.
 22. *Berdowski J., Baas J., Bloos J., Visschedijk A., Zandfels P.* The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Compounds for 1990. Umweltbundesamt. 1997. 256 p.
 23. *Concawe R.* Emission Inventory Guidebook. London: Road Transport, 1999. 320 p.
 24. *Hjortenkrans D., Bergbäck B., Häggerud A.* New Metal Emission Patterns in Road Traffic // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2006. Vol. 117, p. 85–98.
 25. *Uxekull O., Skerfving S., Doyle R., Braungart M.* Antimony in brake pads – a carcinogenic component? // *Journal of Clean Production*. 2005. Vol. 13, p. 19–31.
 26. *Månsson N., Hjortenkrans D., Bergbäck B., Sörme L., Häggerud A.* Sources of antimony in an urban area // *Environmental Chemistry*. 2009. Vol. 6(2), p. 160–169.
 27. *Hjortenkrans D., Bergbäck B., Häggerud A.* Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005 // *Environmental Science Technology*. 2007. Vol. 41, p. 5224-5230.
 28. Emission Inventory Guidebook. Copenhagen: European Environmental Agency, 2004, p. 240.
 29. *Gustavsson, M.* Icke-Avgasrelaterade Partiklar i Vägmiljön // VTI message. Vol. 910, p. 123-135.
 30. Europaparlamentets och Rådets Direktiv 2000/53/EG av den 18 September 2000 om Uttränta Fordon; Europeiska gemenskapens officiella tidning (SV), 2000, p. 124.