———— ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ ——

АЭРОЗОЛЬНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ МОСКОВСКОГО МЕГАПОЛИСА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ: СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ

© 2023 г. А. В. Семёнова^{*a*,*}, О. Б. Поповичева^{*b*,**}, Ю. А. Завгородняя^{*a*,***}, М. А. Чичаева^{*a*,****}, Р. Г. Ковач^{*a*,****}, Н. Е. Кошелева^{*a*,****}, Т. М. Минкина^{*a*,c,******}, Н. С. Касимов^{*a*,******}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия ^bНИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия ^cЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

> *E-mail: AVSemyonova@mail.ru **E-mail: olga.popovicheva@gmail.com ***E-mail: zyu99@mail.ru ****E-mail: shamora777@yandex.ru *****E-mail: rkovach@yandex.ru *****E-mail: natalk@mail.ru ******E-mail: tminkina@mail.ru ******E-mail: nskasimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2023 г. После доработки 09.06.2023 г. Принята к публикации 15.06.2023 г.

Изучение загрязнения атмосферы крупных городов полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) относится к приоритетным задачам оценки качества воздуха и экологических рисков для здоровья населения. Авторами проведён анализ химического состава аэрозолей, отобранных в весенний (2018), осенний и зимний (2019-2020) сезоны на Аэрозольном комплексе МГУ, который располагается на условно фоновой территории московского мегаполиса. Методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии определены 16 приоритетных соединений ПАУ. Медианное значение суммарной концентрации 16 ПАУ (Σ₁₆ПАУ) увеличивается от весеннего сезона (1.43 нг/м³) к осеннему (1.68 нг/м³) и далее – к зимнему (2.47 нг/м³). На основании диагностических отношений ПАУ определён доминирующий вклад транспорта, промышленных предприятий и отопительной системы в общий объём выбросов. Розы загрязнений указывают на расположение источников максимальных концентраций низко-, средне- и высокомолекулярных ПАУ. Выделяются эпизоды загрязнений: весной 2018 г. под воздействием переноса дымовых шлейфов сельскохозяйственных пожаров, осенью 2019 г. в результате петрогенных эмиссий и увеличения сжигания биомассы в жилом секторе вокруг Москвы. В зимний и осенний сезоны зафиксированы наибольшие значения канцерогенного (0.45 и 0.42) и мутагенного (0.58 и 0.55) эквивалентов по бенз(а)пирену в сравнении с весенним (0.26 и 0.38). Пожизненный риск развития рака лёгких, рассчитанный по данным за три сезона, составляет 0.5 случая на 1 млн человек.

Ключевые слова: загрязнение, атмосфера, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), московский мегаполис, токсикологические риски.

DOI: 10.31857/S0869587323070071, EDN: RQONHB

СЕМЁНОВА Арина Владиславовна — магистрант кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. ПОПОВИЧЕВА Ольга Борисовна — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. ЗАВГОРОДНЯЯ Юлия Анатольевна — кандидат биологических наук, доцент кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова. ЧИЧАЕВА Марина Александровна — научный сотрудник кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. КОВАЧ Роман Геннадьевич — научный сотрудник кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. КО-ШЕЛЕВА Наталья Евгеньевна — доктор географических наук, профессор кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. МИНКИНА Татьяна Михайловна — доктор биологических наук, заведующая кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ. КАСИМОВ Николай Сергеевич — академик РАН, заведующий кафедрой геохимии ландшафтов и географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ. полиарены) представляют собой группу устойчивых соединений, состоящих из двух и более конденсированных бензольных колец. В окружающей среде они накапливаются преимущественно в результате сжигания и переработки органического сырья. В организм человека ПАУ поступают в составе частиц вдыхаемой фракции, обусловливая значительную часть токсического действия дымовых аэрозолей [1]. Отмечается негативное воздействие этих веществ на нервную, сердечно-сосудистую, иммунную и гормональную системы человека [2]. Ряд индивидуальных соелинений классифицированы как мутагенные (Regulation (EC) № 1272/2008), вызывающие изменения в генетическом материале, а также канцерогенные из-за способности провоцировать развитие злокачественных новообразований [3].

Из-за негативного воздействия на здоровье населения, высокой устойчивости и способности к накоплению в объектах окружающей среды соединения ПАУ подлежат контролю на национальном и международном уровне [4]. Для мониторинга качества воздуха выделены 16 приоритетных индивидуальных полиаренов: нафталин (НАФ), аценафтилен (АЦЕ), аценафтен (АЦН), флуорен (ФЛУ), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТ), флуорантен (ФЛР), пирен (ПИР), хризен (XP), бензо(а)антрацен (БаА), бензо(k)флуорантен **(БkΦ)**, бензо(b)флуорантен (**Б**b**Φ**). бенз(а)пирен (БаП), дибенз(аh)антрацен (ДБА), бенз(ghi)перилен (БgП), индено(1,2,3-cd)пирен (ИсdП) [5]. Для бенз(а)пирена установлено значение предельно допустимой концентрации (ПДК) в воздухе 0.001 мкг/м³. В зависимости от молекулярной массы полиарены разделены на группы: низкомолекулярные (НМПАУ, молекулярная масса 128-178 г/моль; 2- и 3-кольчатые НАФ, АЦЕ, АЦН, ФЛУ, ФЕН, АНТ), среднемолекулярные (СМПАУ, 202-228 г/моль; 4-кольчатые ФЛР, ПИР, ХР, БаА) и высокомолекулярные (ВМПАУ, более 228 г/моль; 5- и 6-кольчатые Б $k\Phi$, Б $b\Phi$, Б $a\Pi$, ДБА, Б $g\Pi$, Ис $d\Pi$).

Для атмосферы густонаселённых областей характерны высокие концентрации ПАУ и их канцерогенные риски [6]. К пирогенным относятся источники сжигания ископаемого топлива (бензин, дизель, газ, уголь) в транспортных, промышленных и отопительных системах, а также органического сырья (растительная биомасса, мусор) в жилом секторе, к петрогенным — эмиссии при транспортировке, хранении и переработке нефтепродуктов [7]. В холодный сезон среди источников ПАУ доминируют выбросы отопительных систем [8], а в тёплый — лесные пожары и сельскохозяйственные палы [9]. Соотношения концентраций индивидуальных полиаренов широко используются при выявлении их источников [10].

Сезонная динамика химического состава аэрозолей определяется изменением вкладов источников эмиссий и метеорологическими условиями [6, 11]. Зимой содержание ПАУ в аэрозоле существенно возрастает из-за понижения температуры, увеличения объёмов выбросов отопительных систем и низкой фотохимической деградации [12]. В безветренную погоду концентрации могут достигать максимальных значений. превышающих ПДК [13]. На уровень загрязнения атмосферы городов также влияют локальные эмиссии и перенос воздушных масс из регионов [14]. В составе аэрозолей соединения ПАУ способны преодолевать сотни километров [15]. Фотоокислительная деградация ПАУ с низкой молекулярной массой происходит более интенсивно, что приводит к накоплению высокомолекулярных полиаренов в составе аэрозолей и увеличению дальности их переноса [16].

Зарубежные исследования происхождения и сезонной динамики ПАУ в странах Европы [17], Азии [11] и США [18] показывают сильно различающиеся уровни их концентраций: в азиатских городах, где в энергетике и жилом секторе используется в основном уголь, среднегодовые концентрации полиаренов выше, чем в европейских. Наиболее значительные уровни загрязнения наблюдаются в промышленных центрах, например, в Улан-Баторе (Монголия), в Иркутске (Россия) [6, 13].

Москва – крупнейший мегаполис Европы с высокой плотностью населения, развитой транспортной и промышленной инфраструктурой. Согласно оценке индекса качества воздуха в городе низкий уровень загрязнения [19]: среднегодовые концентрации твёрдых частиц диаметром менее 10 мкм (PM_{10}) составили 29 ± 20 мкг/м³ в 2018 г. [20] и 32 ± 12 мкг/м³ в 2019 г. [21], что ниже принятого в России норматива качества атмосферного воздуха (ПДК = 60 мкг/м^3) городских и сельских поселений [22]. Анализ продуктов сжигания природных ископаемых топлив в составе аэрозолей указал на эмиссии транспорта, промышленности и системы отопления как основные источники загрязнения атмосферы [23, 24]. В осенний и зимний сезоны зарегистрирована большая доля выбросов от сжигания биомассы в жилом секторе Московской области, весной и летом – шлейфов сельскохозяйственных палов и лесных пожаров на территории европейской части России [25]. Стоит отметить, что в период локдауна во время пандемии COVID-19 наблюдалось улучшение качества воздуха в результате снижения экономической активности [26].

Аэрозольное загрязнение полиаренами в период с 29 апреля по 1 мая 2019 г. достигло 5.5 нг/м³ [23]: наиболее высокие значения по бенз(k)флуорантену, бензо(b)флуорантену и пирену говорили о вкладе эмиссий от сжигания ископаемого топ-

лива и горения биомассы [23]. Определён высокий уровень бенз(а)пирена в городской пыли в Москве, превосходящий фоновые значения, которые характерны для почв Мещерской низменности [26, 27]. Отсутствие сезонных наблюдений за уровнем аэрозольных загрязнений ПАУ в атмосфере и выявление степени их негативного влияния на здоровье населения обусловили необходимость длительных исследований состава аэрозолей и проведения оценки токсических рисков.

Данная работа посвящена исследованию аэрозольного загрязнения московского мегаполиса полициклическими ароматическими углеводородами. Представлены результаты измерений, выполненных на базе инструментального Аэрозольного комплекса МГУ в весенний 2018 г., осенний 2019 г. и зимний 2019—2020 гг. сезоны. На основании диагностических соотношений ПАУ идентифицированы основные их источники, проведены расчёты токсикологических рисков и рисков возникновения рака лёгких. Выявлены основные отличия аэрозольного загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами атмосферы Москвы от других крупных городов и промышленных центров.

Измерительная кампания, место и метод отбора проб. Москва с населением около 13.1 млн человек является одним из крупнейших городов мира. Она находится в центре Восточно-Европейской равнины, в зоне влажного умеренно континентального климата [28]. Масштабное дорожное строительство, развитие общественного транспорта, улучшение структуры автопарка и запрет на использование топлива ниже стандарта Евро-5 способствуют уменьшению выбросов автотранспорта, плотность которых не превышает 500 т/км²/год на 70% территории города [29]. В общем объёме промышленных эмиссий в Москве преобладают выбросы производств электроэнергии (около 50% всех загрязняющих атмосферу веществ), среди которых 50 нефтеперерабатывающих предприятий (НефтеСинтез, Московский нефтеперерабатывающий завод компании "Газпром нефть", и др.), машиностроительных и мусоросжигательных заводов [30]. В Москве функционирует система центрального отопления, которая на 96.7% обеспечивается газом, что значительно снижает выбросы по сравнению с отопительными системами на твёрдых и жидких видах ископаемого топлива. Такая структура потребления топлива отличает Москву от многих городов Европы и Азии, использующих уголь и биомассу [31, 32].

Измерения аэрозольной нагрузки атмосферы проводились на инструментальном Аэрозольном комплексе МГУ (АК МГУ), расположенном на территории Метеорологической обсерватории МГУ на юго-западе Москвы (рис. 1). Комплекс

находится в отдалении от локальных источников загрязнения, автомагистралей и промышленных предприятий, на расстоянии 800 м южнее жилого квартала и шоссе, более чем в 4 км от промышленных объектов. На юго-востоке от него расположены ТЭЦ-20 (7.3 км) и производство асфальтобетона "АБЗ ПК Вираж" (6.2 км), в юго-западнаправлении – промышленная ном зона "Очаково" (5.6 км) и крупнейшая ТЭЦ-25 (4.8 км), а в северо-западном – промышленная зона "Фили" (5.7 км). Система отбора аэрозолей располагается на крыше павильона АК МГУ и снабжена импактором для сепарации крупных частиц. Частицы диаметром менее 10 мкм (PM₁₀) отбирались с помощью низкообъёмного сборника аэрозолей LVS (Derenda, Germany), находящегося внутри павильона, в течение 24 ч. Отбор проводился на 47-миллиметровые кварцевые фильтры, предварительно прокалённые до 600°С в течение 6 ч. Объём прокачанного воздуха определялся при стандартных атмосферных условиях ($T = 0^{\circ}$ C, P == 1 атм).

Измерительная кампания осуществлялась в (17.04.2018 - 22.05.2018),весенний осенний (23.09.2019-30.11.2019) и зимний (01.12.2019-18.01.2020) сезоны. Для оценки массовых концентраций PM₁₀ использовались данные анализатора пыли ТЕОМ 1405, предоставленные станцией Мосэкомониторинга, которая находится на территории обсерватории МГУ. Измерения метеопараметров проводились на Метеорологической обсерватории МГУ каждые 3 ч. Отметим, что осень и зима в Москве в 2019-2020 гг. были аномально тёплыми. В весенний, осенний и зимний сезоны температуры были +16.5, +5.4 и +0.4°С соответственно, что оказалось на 6.2, 2.3 и 6.1°С выше средних показателей за предыдущие 30 лет наблюдений [24]. Розы ветров во все исследуемые периоды представлены в работах [23, 24].

Отопительный сезон в Москве начинается при температуре ниже 8°С и заканчивается при её установлении выше 8°С, формально разделяя год на холодный и тёплый периоды. В 2018 г. отопительный (холодный) сезон закончился 6 мая, так что весенний сезон отбора охватывал холодный и в тёплый периоды. Осенний и зимний отборы проводились в отопительный сезон, который начался 23 сентября 2019 г.

Пространственное распределение источников. Анализ изменений аэрозольных характеристик в зависимости от направления ветра, представленных в виде роз загрязнений, позволяет установить расположение источников высоких концентраций веществ по методике, описанной в [29]. Метод нахождения отношения траекторий переноса воздушных масс к концентрации аэрозолей в момент их прихода в точку наблюдений (Concentration Weight Trajectories, CWT) служит эффектив-

Рис. 1. Расположение Аэрозольного комплекса МГУ (АК МГУ) на юго-западе Москвы, транспортных магистралей, ближайших промышленных зон и заводов, объектов топливно-энергетического сектора (ТЭЦ, ТС), нефтеперерабатывающих (НПЗ) и мусоросжигательных (МСЗ) заводов в пределах МКАД

ным инструментом для анализа возможного происхождения загрязнений [33]. Концентрация С*і* для каждой ячейки сетки (*i*, *j*) рассчитывается как:

$$\ln(\bar{C}_{ij}) = \frac{1}{\sum_{k=1}^{N} \tau_{ijk}} \sum_{k=1}^{N} \ln(C_k) \tau_{ijk},$$
(1)

где *i* и *j* — широта и долгота ячейки; k — индекс траектории; N — общее число рассчитанных траекторий; C_k — концентрация в момент прихода траектории k в место измерений; τ_{ijk} — время пребывания траектории k в ячейке (*i*, *j*). Полученные по результатам длительных исследований поля концентраций C_{ij} помогают установить связь между высоким содержанием веществ в точке наблюдений и траекториями движения воздушных масс, то есть указывают на области с повышенной интенсивностью эмиссии и вероятного расположения источника загрязнения.

С помощью модели HYSPLIT лаборатории "Air Resources Laboratory" [34] проведён расчёт массива обратных траекторий переноса воздушных масс с временным интервалом 1 ч и шагом 72 ч назад от момента расчёта на высоте 500 м над уровнем земли и пространственным разрешением 1° широты и 1° долготы. Данные о пожарной активности получены из системы Resource Management System спутникового зондирования термоактивных точек на поверхности Земли, созданной NASA/GSFC Earth Science Data Information System (https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map).

Аналитические методы. В пробах РМ₁₀ измерялось содержание 16 индивидуальных полиаренов, отнесённых к приоритетным органическим поллютантам (List Priority Pollutant, 2014). Экстракцию ПАУ с фильтров проводили хлороформом с использованием системы ASE200 (Dionex, США). Полученные экстракты отгоняли под вакуумом на ротационном испарителе и перерастворяли в 0.1 мл ацетонитрила. Количественное определение содержания ПАУ проводили методом обратнофазной хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с флюориметрическим детектором и системой обработки данных ChemStation, HPChem. Параметры хроматографического процесса: колонка Zorbax Extend-C18 (5 мкм, 4.6 × 150 мм); режим термостатирования +30°С; размер петли 10 мкл; скорость потока элюента 1 мл/мин: элюент ацетонитрилвода, режим элюирования градиентный (от 50 до 100% ацетонитрила); режим детектирования мультиэмиссионный, длина волны возбуждения 280 нм, длины волн эмиссии 350, 405, 420, 500 нм.





Рис. 2. Сезонная динамика среднесуточных значений массовых концентраций РМ₁₀ за весь период наблюдений

Калибровочные кривые по пяти точкам были получены с применением стандартов ПАУ (РАН Mixture, Ultra Scientific). Для каждого из 10 фильтров экстракцию и анализ проводили в трёхкратной повторности, среднеквадратичное отклонение использовали для расчёта относительной погрешности измерения для индивидуальных полиаренов. Относительная погрешность определения составила от 2 до 15%. Максимальный коэффициент вариации (15%) был у индено(1,2,3-cd)пирена.

Оценка степени корреляции полученных данных проводилась по методу параметрической статистики критерия корреляции Пирсона, позволяющего определить наличие или отсутствие линейной связи между концентрациями индивидуальных ПАУ [35]. Для изомеров полиаренов рассчитывались диагностические отношения, широко используемые для идентификации источников происхождения веществ [10].

Оценки токсикологических, мутагенных и канцерогенных рисков. Для оценки рисков, связанных с присутствием в воздухе приоритетных полиаренов, использовался токсикологический эквивалент их смеси, рассчитанный на основе эквивалентных факторов, показывающих степень канцерогенной и мутагенной активности индивидуального соединения относительно бенз(а)пирена (БаП). Степень опасности воздействия ПАУ оценивалась по значениям токсического и мутагенного эквивалентов по отношению к бенз(а)пирену, а также по возрастанию риска развития рака лёгких [36]. По концентрациям 16 ПАУ проводился расчёт токсического эквивалента по бенз(а)пирену (TEQ):

$$TEQ_{16\Pi AY} = \sum_{i}^{16} (C_i \times TEF_i).$$
 (2)

Аналогичным образом находился мутагенный эквивалент по бенз(а)пирену:

$$MEQ_{16\Pi AY} = \sum_{i}^{16} (C_i \times MEF_i), \qquad (3)$$

ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК том 93 № 7 2023

где C_i — концентрация индивидуального ПАУ; ТЕF_i и MEF_i — токсические эквивалентные факторы, отражающие степень канцерогенной и мутагенной активности относительно бенз(а)пирена [37].

Увеличение риска возникновения случаев рака лёгких на 1 млн человек, возникающее из-за содержания в воздухе полиаренов, рассчитывалось по величине TEQ и значению единичного риска для ингаляционного воздействия в течение всей жизни IUR_{Adj-70}:

$$ILCR = TEQ_{16\Pi AY} IUR_{Adj-70},$$
 (4)

где IUR_{Adj-70} — дополнительный риск заболевания раком в течение всей жизни при ингаляционном воздействии БаП с концентрацией 1 нг/м³ (равен 8.7×10^{-5} , согласно данным BO3 [38], и 1.1×10^{-6} , согласно US EPA [39]). ILCR, равное 1, интерпретируется как один дополнительный случай рака в популяции 1 млн человек, на протяжении всей жизни ежедневно подвергающихся экспозиции наблюдаемой суммарной концентрации ПАУ.

Сезонная динамика концентраций полиаренов. Сезонная динамика среднесуточных значений PM_{10} во все сезоны представлена на рисунке 2. Наибольшее превышение ПДК зарегистрировано 30 апреля 2018 г., когда содержание PM_{10} в воздухе возросло до 168 мкг/м³. Во время новогодних праздников (с 1 по 10 января 2020 г.) показатели находились в пределах 6.7–9.5 мкг/м³, что ниже среднего 20.9 ± 12 мкг/м³ за весь период наблюдений. Массовая концентрация PM_{10} достигает средних значений весной 2018 г. (33 ± 29 мкг/м³), осенью 2019 г. (20 ± 9 мкг/м³) и зимой (9.4 ± 2.8 мкг/м³) 2019–2020 гг.

Временна́я динамика суммы концентраций 16 полиаренов ($\Sigma_{16}\Pi AY$) за три периода отражена на рисунке 3. За всё время $\Sigma_{16}\Pi AY$ изменялась в диапазоне 0.4—11.6 нг/м³: высокие цифры зафиксированы в декабре (7.4 нг/м³), апреле (9.5 нг/м³) и ноябре (11.4 нг/м³), минимальные — в апреле (0.4 нг/м³) и новогодние праздники (0.6 нг/м³). Средние значения $\Sigma_{16}\Pi AY$ по сезонам представлены в таблице 1. Статистическая обработка дан-



Рис. 3. Сезонная динамика среднесуточных значений суммы концентраций 16 ПАУ, высоко-, средне- и низкомолекулярных ПАУ весной 2018 г. (*a*), осенью 2019 г. (*б*), зимой 2019–2020 гг. (*в*) Эпизоды повышенного загрязнения весной (I) и осенью (II), и низкого – зимой (III); круговые диаграммы отражают процентный вклад групп ПАУ в Σ₁₆ПАУ

ных выявила тенленшию повышения медианного показателя от весеннего сезона (1.4 нг/м³) к осеннему (1.6 нг/м³) и далее к зимнему (2.5 нг/м³) (рис. 4). Такой же рост в холодные сезоны отмечен в европейских [8, 12] и азиатских городах [40], что объясняется увеличением выбросов отопительными системами и метеорологическими условиями, препятствующими рассеиванию загрязнителей по причине высокого атмосферного давления [11]. Для холодных сезонов также характерно менее интенсивное фотохимическое окисление ПАУ [41] и более высокая степень их накопления в аэрозольной фазе из-за снижения летучести [8]. Доля полиаренов в массовой концентрации PM_{10} весьма мала: процентный вклад $\Sigma_{16}\Pi AY$ в PM_{10} за период наблюдений составляет $0.015 \pm 0.01\%$,

весной он был наименьшим $-0.007 \pm 0.004\%$, в осенний $-0.01 \pm 0.009\%$, в зимний $-0.023 \pm \pm 0.02\%$.

Заметных различий в относительном содержании групп НМПАУ, СМПАУ и ВМПАУ между весной, осенью и зимой не наблюдается (см. рис. 3). Процентное содержание групп в \sum_{16} ПАУ за всё время исследования составило 55, 37 и 8% соответственно, что указывает на доминирующий вклад высокомолекулярных и минимальный вклад низкомолекулярных соединений. Были выделены эпизоды повышенных значений \sum_{16} ПАУ относительно средних за сезон: повышение с 2.0 до 3.1 нг/м³ с 22 по 25 апреля 2018 г. (эпизод I), с 2.9 до 8.4 нг/м³ с 21 по 26 ноября 2019 г. (эпизод II). Заметим, что подобного повышения кон-

| Город, сезон | ΣΠΑΥ | БаП | TEQ | MEQ | $\frac{\text{ILCR}_{\text{adj}-70}^{\text{WHO}}}{(\times 10^{-6})}$ | $\frac{\text{ILCR}_{\text{adj}-70}^{\text{EPA}}}{(\times 10^{-6})}$ | | | |
|----------------|---------------|-----------------|---------|------|---|---|--|--|--|
| Москва, АК МГУ | | | | | | | | | |
| Весна | 2.0 ± 1.8 | 0.1 ± 0.1 | 0.3 | 0.4 | 22. 2 | 0.3 | | | |
| Эпизод I | 3.1 ± 3.6 | 0.2 ± 0.3 | 0.4 | 0.6 | _ | _ | | | |
| Осень | 2.9 ± 2.4 | 0.2 ± 0.2 | 0.4 | 0.6 | 36.9 | 0.5 | | | |
| Эпизод II | 8.4 ± 2.0 | 0.7 ± 0.2 | 1.2 | 1.5 | _ | _ | | | |
| Зима | 2.9 ± 1.8 | 0.2 ± 0.2 | 0.5 | 0.6 | 38.8 | 0.5 | | | |
| Эпизод III | 0.7 ± 0.1 | 0.043 ± 0.007 | 0.08 | 0.13 | _ | _ | | | |
| Иркутск | | | | | | | | | |
| Весна | 1.9-24** | 0.03-2.4 | 0.1-1.8 | _ | _ | _ | | | |
| Осень | 2.2-89 | 0.02-6.8 | 0.1-0.2 | _ | _ | _ | | | |
| Зима | 8.1-318 | 0.10-27 | 2.1-38 | _ | _ | _ | | | |
| Лето | 1.1–12 | 0.01-0.04 | 7.9–10 | _ | _ | _ | | | |
| Владивосток | | | | | | | | | |
| Зима | 18.6 ± 9.80 | 2.14 ± 1.35 | 2.84 | _ | _ | _ | | | |
| Лето | 0.54 ± 0.21 | 0.03 ± 0.01 | 0.05 | _ | _ | _ | | | |

Таблица 1. Средние (\pm стандартное отклонение) сезонные концентрации $\Sigma \Pi A Y^*$, Ба Π и значения TEQ, MEQ (нг/м³); средние риски возникновения случаев рака лёгких на 1 млн человек ILCR^{WHO}_{adj-70} и ILCR^{EPA}_{adj-70}, рассчитанные по данным на АК МГУ в Москве, Иркутске [42] и Владивостоке [14]

Примечание: *ΣΠΑУ – это Σ₁₆ΠΑУ, Σ₂₀ΠΑУ и Σ₁₀ΠΑУ по данным в Москве, Иркутске и Владивостоке соответственно; **разброс значений суммарной концентрации Σ₂₀ΠΑУ

центрации для PM_{10} не наблюдалось, что говорит о существенной разнице в источниках полиаренов и полной массовой концентрации аэрозолей. В новогодние праздники с 1 по 3 января 2019 г. зарегистрировано уменьшение $\Sigma_{16}\Pi AY$ с 2.3 до 0.7 нг/м³ в результате падения полной аэрозольной нагрузки (эпизод III).

Статистические характеристики концентрации индивидуальных ПАУ за три рассматриваемых сезона представлены на рисунке 5: везде наблюдаются более высокие концентрации ВМПАУ по сравнению с СМПАУ и НМПАУ. Наибольшие цифры показывают БЬФ, характерный для эмиссий автотранспорта [1], и БgП – маркер сжигания бензина и дизеля [43]. Отметим, что высокие концентрации БкФ, БаП, ИсdП, БаА и БbФ фиксируются в выбросах стационарных источников сжигания ископаемого топлива, в том числе газа [43]. У НМПАУ минимальные концентрации, среди них 3-кольчатые АЦЕ и АЦН показывают самые низкие значения.

Концентрация БаП изменялась от 0.01 нг/м³ (18–21 апреля) до 0.95 нг/м³ (эпизод II), не пре-

ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК том 93 № 7 2023



Рис. 4. Суммы концентраций 16 ПАУ, усреднённые за весенний, осенний и зимний сезоны

Линией внутри ящичной диаграммы с ограничителями выбросов указаны медианные значения, нижняя и верхняя границы соответствуют 25-му и 75-му процентилям, вертикальными линиями обозначены экстремумы, точками — выбросы



Рис. 5. Средние значения концентраций индивидуальных ПАУ за весенний, осенний и зимний сезоны Линией внутри ящичной диаграммы с ограничителями выбросов указаны медианные значения, нижняя и верхняя границы соответствует 25-му и 75-му процентилям, вертикальными линиями обозначены экстремумы, точками – выбросы

вышая ПДК во время всего периода наблюдений (см. табл. 1). Для сравнения, в атмосфере европейских и азиатских городов более высокие средние концентрации БаП: 1.05 нг/м³ в Дуйсбурге (Германия) осенью; 3.1 нг/м³ в Праге (Чехия) осенью и зимой; 11 нг/м³ в Фушуне (Китай) зимой [44].

Анализ относительного содержания полиаренов в Σ_{16} ПАУ показывает идентичный вклад индивидуальных соединений в весеннем и зимнем сезонах. Осенью происходило нарастание 3- и 4-кольчатых ПАУ за счёт повышения доли фенантрена, флуорантена и пирена, вклад 5- и 6-кольчатых снижался. Обращает на себя внимание увеличенный процентный вклад ФЕН и ФЛР в течение осеннего эпизода II, что может свидетельствовать о повышении доли эмиссий от промышленных предприятий [45].

Увеличение процентной доли ФЕН и ФЛР в концентрации $\Sigma_{16} \Pi A Y$ (рис. 6) в осенний эпизод II говорит о повышении роли эмиссий от промышленных источников [45], а доли ПИР – от источников, связанных с горением биомасс [9]. Отсутствие иных существенных различий во вкладах ПАУ между сезонами свидетельствует об общих источниках их происхождения, что также подтверждается высоким коэффициентом корреляции между всеми индивидуальными ПАУ (R > 0.75). Отметим, что весной 2017 г. высокие коэффициенты корреляции Пирсона (R > 0.8) были получены для ПИР, ФЛУ, БаА, БЬФ, БкФ, АЦЕ, БаП, ИсdП, БgП, в то время как ДБА и АНТ не показали пропорциональной изменчивости [23], возможно, из-за сильного влияния на состав аэрозолей переноса дымовых эмиссий из пригорода

Москвы в период майских праздников и сельскохозяйственных палов.

Для сравнения, на фоновых территориях европейских городов зафиксированы следующие среднегодовые значения $\Sigma_{16}\Pi AY$: 2.2 нг/м³ в Мадриде (Испания) [46], 4.2 нг/м³ во Флоренции (Италия) [47]. В азиатских городах, для которых характерна большая доля сжигаемого в энергетике и жилом секторе угля, наблюдаются высокие концентрации: 8 нг/м³ в городском округе Хэфэй (Китай) [11], 62 нг/м³ в Улан-Баторе (Монголия) [6].

Многолетний анализ загрязнения атмосферы в Иркутске, промышленном центре Прибайкалья, показал Σ_{20} ПАУ в диапазоне 1.9–24 нг/м³ весной, 1.1–12 нг/м³ летом и 2.2–89 нг/м³ осенью (см. табл. 1) [42]. Среднемесячные $\Sigma_{20} \Pi \dot{A} Y$ в ноябре и декабре 2020 г. составили 22 и 52 нг/м³ соответственно. Для оценочного сравнения, по данным Аэрозольного комплекса МГУ в Москве, среднемесячные $\Sigma_{16} \Pi A Y$ в ноябре и декабре 2019 г. зарегистрированы на уровне 4.4 и 3.1 нг/м³, что в разы ниже Иркутских показателей. В прибрежном Владивостоке, где отопительная система функционирует преимущественно на угле, анализ сезонного загрязнения полиаренами показал, что средние концентрации Σ_{10} ПАУ зимой 2019—2020 гг. (18.6 нг/м³) значительно отличаются от летних 2020 г. (0.54 нг/м³) [14]. Существенный вклад в загрязнение атмосферы зимой вносит атмосферный перенос из густонаселённых регионов Китая [14], в частности, средние концентрации $\Sigma_{10} \Pi A Y$ зимой 2019-2020 гг. в 7.5 раза превысили показа-



Рис. 6. Вклад индивидуальных ПАУ в Σ₁₆ПАУ весной 2018 г., осенью 2019 г. и зимой 2019–2020 гг., а также в эпизоды загрязнений I, II, III

тели, полученные на АК МГУ в Москве в тот же период.

Идентификация источников ПАУ. В таблице 2 приведены значения диагностических отношений ПАУ, наиболее часто используемых для оценок источников аэрозольных загрязнений в городской среде [10]. На доминирование пирогенных источников сжигания природного ископаемого топлива, в том числе биомасс и угля, указывают БаА/(БаА+ХР) > 0.2, ИсdП/(ИсdП+БgП) > > 0.2, АНТ/(АНТ+ФЕН) > 0.1, ФЛР/(ФЛР+ПИР) > > 0.4. Соотношение БаП/БgП > 0.6 служит маркером транспортных выхлопов [48].

Идентификация источников ПАУ по данным с АК МГУ осуществляется на основе расчёта при-

ведённых диагностических отношений (табл. 3). В каждом из трёх сезонов БаА/(БаА+ХР), ФЛР/(ФЛР+ПИР), ИсdП/(ИсdП+БgП) и АНТ/(АНТ+ФЕН) находятся в диапазоне 0.66– 0.69, 0.49–0.53, 0.31–0.34 и 0.08–0.15 соответственно, что указывает на доминирующий вклад автотранспорта, промышленных предприятий и отопительной системы московского мегаполиса. Более того, БаА/(БаА+ХР) > 0.2 говорит об эмиссии сжигания биомасс и угля.

В весенний эпизод I изменение состава ПАУ по сравнению с характерным для этого сезона выражено слабо и заметнее всего в снижении БаП/БgП (см. рис. 6) в результате повышения доли эмиссий от сжигания биомассы. Значение

Таблица 2. Диагностические отношения ПАУ, характерные для эмиссий пирогенных и петрогенных источников в городской среде, по литературным источникам

| Пиагностинеские | Пирог | енные | | Литература | |
|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------|------------|--|
| отношения | сжигание биомассы/ древесного угля | сжигание ископае- мого топлива | Петрогенные | | |
| БаА/(БаА+ХР) | >(|).2 | <0.2 | [49, 50] | |
| ФЛР/(ФЛР+ПИР) | >0.5 | 0.4-0.5 | <0.4 | [51] | |
| $Mcd\Pi/(Mcd\Pi+Bg\Pi)$ | >0.5 | 0.2-0.5 | <0.2 | [50] | |
| AHT/(AHT+ΦEH) | >(|).1 | <0.1 | [52] | |

| Диагностические | Весна | | Осень | | Зима | |
|-------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| отношения | сезон | эпизод I | сезон | эпизод II | сезон | эпизод III |
| БаА/(БаА+ХР) | 0.69 ± 0.05 | 0.73 ± 0.03 | 0.66 ± 0.03 | 0.64 ± 0.02 | 0.67 ± 0.04 | 0.74 ± 0.02 |
| ФЛР/(ФЛР+ПИР) | 0.49 ± 0.05 | 0.53 ± 0.07 | 0.51 ± 0.04 | 0.55 ± 0.03 | 0.53 ± 0.04 | 0.50 ± 0.01 |
| $Иcd\Pi/(Иcd\Pi+Бg\Pi)$ | 0.34 ± 0.05 | 0.34 ± 0.03 | 0.31 ± 0.04 | 0.33 ± 0.03 | 0.34 ± 0.04 | 0.30 ± 0.06 |
| $AHT/(AHT+\Phi EH)$ | 0.10 ± 0.04 | 0.08 ± 0.01 | 0.15 ± 0.09 | 0.05 ± 0.01 | 0.13 ± 0.06 | 0.09 ± 0.03 |
| БаП/БдП | 0.43 ± 0.16 | 0.28 ± 0.09 | 0.52 ± 0.1 | 0.68 + -0.06 | 0.57 ± 0.13 | 0.32 ± 0.3 |

Таблица 3. Диагностические отношения ПАУ весной 2018 г., осенью 2019 г., зимой 2019–2020 гг. и в эпизодах I, II и III, по данным АК МГУ

ФЛР/(ФЛР+ПИР) выше 0.5 в эпизоды I и II даёт основание предполагать влияние сжигания биомассы на аэрозольное загрязнение атмосферы мегаполиса. Увеличенный процентный вклад ФЕН во время осеннего эпизода II (см. рис. 6) отражается на падении АНТ/(АНТ+ФЕН) до 0.05, что указывает на петрогенные эмиссии от нефтеперерабатывающих заводов, хранения и транспортировки нефтепродуктов. Уменьшение БаП/БgП в эпизод III (новогодние праздники) до 0.32 свидетельствует о большом снижении транспортной нагрузки.

Розы загрязнения ПАУ. Во все сезоны наблюдалась отрицательная корреляция Σ_{16} ПАУ со скоростью ветра, что объясняется интенсивным рассеиванием загрязняющих примесей при усилении ветра и их накоплением в безветренную погоду. Низкий коэффициент корреляции Σ_{16} ПАУ и скорости ветра указывает на высокую изменчивость атмосферных условий по причине переноса и смешения воздушных масс. В те же периоды исследования зарегистрирована обратно пропорциональная связь между концентрациями чёрного углерода¹ и скоростью ветра [23].

Согласно шкале Бофорта, принятой Всемирной метеорологической организацией для приблизительной оценки скорости ветра, "тихий" ветер – 0.3–1.5 м/с, "лёгкий" – 1.6–3.3 м/с, "слабый" – 3.4–5.4 м/с. С уменьшением скорости ветра возрастает процентный вклад ВМПАУ (см. рис. 6). При тихом ветре зафиксированы максимальные концентрации НАФ и ФЛУ и минимальные ДБА и БbФ. Наибольшая разница в концентрациях – у высокомолекулярных ПАУ, наименьшая – у низкомолекулярных.

Розы загрязнения отражают распределение концентраций полиаренов в зависимости от направления ветра. Высокие концентрации указывают на местоположение источников. На рисунке 7 представлены розы загрязнения низко-, средне- и высокомолекулярных ПАУ для весеннего, осеннего и зимнего сезонов. Весной 2018 г. отмечены высокие концентрации НМПАУ (0.6 нг/м³), СМПАУ (4.0 нг/м³) и ВМПАУ (5.0 нг/м³) на северо-западе от Аэрозольного комплекса МГУ, в направлении промышленной зоны "Фили" и двух районных теплостанций ТЭУ-24 и ТЭЦ-26 (см. рис. 1). Также идентифицируются источники НМПАУ в юго-западном направлении. где в 4 км располагается промышленная зона "Очаково" и ТЭЦ-25. Осенью 2019 г. НМПАУ достигали 1.2 нг/м³, ММПАУ и СМПАУ – 5 нг/м³, направление максимальных концентраций всех групп полиаренов было юго-западное. Зимой 2019-2020 гг. произошло снижение концентраций ММПАУ и СМПАУ до 4 нг/м³, тогда как НМПАУ превысили весенние уровни, но остались ниже максимальных значений осенью (до 0.8 нг/м³). Зимой зафиксирован источник ПАУ в западном, северо-западном (со стороны промзоны "Очаково"), а также южном направлениях, где располагаются наиболее близкие к АК МГУ теплостанция "Тёплый стан" и завод "МЗСС" по производству изделий технического назначения.

Влияние удалённых источников эмиссий. Кроме городских источников существенную долю в аэрозольное загрязнение вносят воздушные массы, переносимые из удалённых областей. Для установления региональных источников эмиссий ПАУ на основе результатов наблюдений на АК МГУ проведён расчёт полей концентраций Σ_{16} ПАУ по модели СWT с использованием формулы (1).

Рисунок 9 отражает пространственное распределение источников эмиссий $\Sigma_{16}\Pi AY$ в регионах вокруг Москвы в весенний и осенний сезоны. Весной 2018 г. воздушные массы приходили с севера Восточно-Европейской равнины. В это время в Вологодской, Ярославской, Ивановской, Владимирской и Московской областях зарегистрированы $\Sigma_{16}\Pi AY$ более 0.7 нг/м³. Согласно спутниковым данным о расположении термоактивных точек, к этим регионам приурочены очаги

¹ Чёрный углерод — фракция аэрозолей, формирующаяся при горении природных топлив и биомасс, хорошо поглощающая солнечное излучение.



Рис. 7. Процентное содержание (*a*) и среднесуточные концентрации (*б*) индивидуальных ПАУ за весь период наблюдения, сгруппированные в зависимости от скорости ветра (лёгкий, тихий, слабый)

сельскохозяйственных пожаров. Возможно, они послужили причиной весеннего эпизода загрязнения I, что согласуется с ростом соотношения $\Phi \Pi P / (\Phi \Pi P + \Pi \Pi P)$ выше 0.5 в это же время. Траекторный анализ с 22 по 25 апреля 2018 г. (эпизод I) подтвердил перенос воздушных масс с севера и их прохождение над областями, охваченными пожарами (см. рис. 9, *a*).

Осенью 2019 г. воздушные массы изменили направление на преимущественно западное и южное, высокие концентрации $\Sigma_{16}\Pi AY$ более 0.7 нг/м³ зарегистрированы в Калужской, Тульской, Смоленской и Тверской областях. Обратные траектории воздушных масс с 23 по 27 ноября 2019 г. (эпизод II) также проходили над этими террито-

риями (см. рис. 9, δ), подтверждая предположение о возможном вкладе в повышенные концентрации ПАУ в атмосфере мегаполиса эмиссий регионального сжигания биомасс, в соответствии с ФЛР/(ФЛР+ПИР) выше 0.5. Отметим, что падение АНТ/(АНТ+ФЕН) до 0.05 в этот эпизод говорит об увеличении петрогенных эмиссий, возможно, от нефтеперерабатывающих заводов, хранения и транспортировки нефтепродуктов на предприятиях.

Токсикологические риски ПАУ. Для оценки канцерогенной и мутагенной опасности смеси полиаренов рассчитаны средние сезонные значения токсического (TEQ) и мутагенного эквивалента по бенз(а)пирену (MEQ), а также риски

СЕМЁНОВА и др.



Рис. 8. Розы загрязнений для низко-, средне- и высокомолекулярных ПАУ весной 2018 г., осенью 2019 г. и зимой 2019–2020 гг., нг/м 3



Рис. 9. Пространственное распределение источников $\Sigma_{16} \Pi AY$ в весенний (*a*) и осенний (*б*) сезоны Точки – очаги пожаров в зоне $\Sigma_{16} \Pi AY > 0.7$ нг/м³; линии – обратные траектории воздушных масс в эпизоды загрязнения I и II

возникновения случаев рака лёгких на 1 млн человек ILCR $_{adj-70}^{WHO}$ и ILCR $_{adj-70}^{EPA}$ (см. табл. 1). Зимний и осенний сезоны характеризуются более высоким средним TEQ (0.45, 0.42) в сравнении с весенним (0.26). Подобный результат наблюдается и для среднего MEQ: 0.58, 0.55 и 0.38 соответственно. Увеличение TEQ и MEQ до 0.4 и 0.6 зафиксировано во время весеннего эпизода I и до 1.2 и 1.5 во время осеннего эпизода II. В эпизод III TEQ снизился до 0.08, а MEQ – до 0.13.

Ингаляционный риск возникновения рака (ILCR), рассчитанный по данным трёх сезонов

с использованием IUR_{Adj-70}, установленного WHO, составляет 32 на 1 млн человек, а в случае с IUR_{Adj-70} – 0.5 на 1 млн человек, что не превышает установленного US EPA допустимого показателя 10^{-6} .

Основной вклад в канцерогенную опасность смеси 16 ПАУ во все сезоны вносят БаП (около 50%) и ДБА (20%) (рис. 10), что обусловлено их большими токсическими эквивалентными факторами TEF по сравнению с другими соединениями. Также значительны содержания Бkf Φ (12%) и БаА (9%), а суммарный вклад остальных поли-



Рис. 10. Средние за весь период наблюдения значения процентных вкладов индивидуальных ПАУ в токсический эквивалент TEQ

аренов – 2%. Аналогичное распределение долей индивидуальных ПАУ в TEQ получено в азиатских и европейских городах [8, 12] и объясняется схожей структурой источников эмиссий крупных городов с доминирующим вкладом транспорта, промышленности и системы отопления. В больших городах мира TEQ сильно варьирует: а европейских Мадриде и Флоренции среднегодовые значения – 0.34 [46] и 0.3 [47]; в Азии – 0.66 в округе Хэфэй [11] и 10 в Улан-Баторе [6]. В Иркутске TEQ варьирует в диапазоне 0.1–38 [42], во Владивостоке – 0.05–2.84 [11] (см. табл. 1).

* * *

Исследования аэрозольного загрязнения полиароматическими углеводородами московского мегаполиса показали, что суммарная концентрация 16 приоритетных ПАУ возрастала от весеннего сезона к осеннему и далее – к зимнему. Концентрации БаП в течение всего периода измерений не превышали ПДК. Максимальные концентрации зарегистрированы для высокомолекулярных ПАУ, в том числе для БgП и БbФ (маркеры транспортных эмиссий). наименьшие – для низкомолекулярных. Больших различий в относительном содержании групп полиаренов между весной, осенью и зимой не наблюдалось. Отрицательная корреляция **Σ**₁₆ПАУ со скоростью ветра объясняется накоплением поллютантов в безветренную погоду. Для всего холодного периода измерений было характерно доминирование пирогенных источников эмиссий — сжигания ископаемого топлива и биомасс в промышленных, транспортных, отопительных системах. В осенний и весенний сезоны зафиксировано влияние

переноса дымовых шлейфов из регионов, охваченных пожарами и сельскохозяйственными палами. Во время новоголних празлников концентрации ПАУ в атмосфере Москвы снижались. Значения токсикологического и мутагенного эквивалентов ПАУ возрастали пропорционально увеличению концентрации полиаренов от весеннего сезона к осеннему и зимнему. Они соответствуют уровню крупных европейских городов. Риск возникновения дополнительных случаев рака лёгких не превышает допустимого. Уровни концентраций и канцерогенной опасности смеси ПАУ низкие по сравнению с большими и промышленно развитыми российскими и азиатскими городами, что объясняется преимущественным использованием газа в отопительных и промышленных системах московского мегаполиса.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Обработка данных измерений ПАУ проведена при поддержке проекта Минобрнауки РФ № 075-15-2021-574. Оценка токсикологических рисков выполнена в рамках проекта РНФ № 19-77-30004-П.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за предоставление гранта на обновление оборудования для научных исследований в рамках федерального проекта "Развитие передовой инфраструктуры для проведения исследований и разработок в Российской Федерации" национального проекта "Наука и университеты". Исследования включены в Программу развития междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ имени М.В. Ломоносова "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

ЛИТЕРАТУРА

- Ali-Taleshi M.S., Bakhtiari A.R., Moeinaddini M. et al. Single-site source apportionment modeling of PM_{2.5}bound PAHs in the Tehran metropolitan area, Iran: Implications for source-specific multi-pathway cancer risk assessment // Urban Climate. 2021. V. 39. 100928.
- 2. Yang L., Zhang H., Zhang X. et al. Exposure to atmospheric particulate matter-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their health effects: A review // International journal of environmental research and public health. 2021. № 4. 2177.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans et al. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures // IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 2010. V. 92. P. 1–853.
- 4. List, Priority Pollutant. United States environmental protection agency, 2014.
- 5. USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 1993.

ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК том 93 № 7 2023

- 6. Byambaa B., Yang L., Matsuki A. et al. Sources and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient total suspended particles in Ulaanbaatar City, Mongolia // International journal of environmental research and public health. 2019. № 3. 442.
- 7. *Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.* A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egyptian journal of petroleum. 2016. № 1. P. 107–123.
- Tsiodra I., Grivas G., Tavernaraki K. et al. Annual exposure to PAHs in urban environments linked to wintertime wood-burning episodes // Atmospheric Chemistry & Physics Discussions. 2021. P. 1–24.
- Nelson J., Chalbot M.C.G., Tsiodra I. et al. Physicochemical characterization of personal exposures to smoke aerosol and PAHs of wildland firefighters in prescribed fires // Exposure and Health. 2021 V. 13. P. 105–118.
- Tobiszewski M., Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // Environmental pollution. 2012. V. 162. P. 110–119.
- 11. Wang R., Huang Q., Cai J., Wang J. Seasonal variations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) surrounding Chaohu Lake, China: Source, partitioning behavior, and lung cancer risk // Atmospheric Pollution Research. 2021. № 5. 101056.
- Alves C.A., Vicente A.M., Custódio D. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities // Science of the total environment. 2017. V. 595. P. 494–504.
- 13. Маринайте И.И., Горшков А.Г., Тараненко Е.Н. и др. Распределение полициклических ароматических углеводородов в природных объектах на территории рассеивания выбросов Иркутского алюминиевого завода (г. Шелехов, Иркутская обл.) // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 2. С. 143–154.
- Wang Y., Zhang H., Zhang X. et al. PM-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Vladivostok: Seasonal Variation, Sources, Health Risk Assessment and Long-Term Variability // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2022. № 5. 2878.
- Lammel G., Dvorská A., Klánová J. et al. Long-range atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons is worldwide problem-results from measurements at remote sites and modelling // Acta Chimica Slovenica. 2015. № 3. P. 729–735.
- 16. *Hrdina A.I., Kohale I.N., Kaushal S. et al.* The Parallel Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Body and in the Atmosphere // Environmental Health Perspectives. 2022. № 2. 025004.
- 17. *Saarnio K., Sillanpää M., Hillamo R. et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe // Atmospheric Environment. 2008. № 40. P. 9087–9097.
- 18. Eiguren-Fernandez A., Miguel A.H., Froines D. et al. Seasonal and spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor-phase and $PM_{2.5}$ in Southern

California urban and rural communities // Aerosol Science and Technology. 2004. № 5. P. 447–455.

- Elansky N.F., Ponomarev N.A., Verevkin Y.M. Air quality and pollutant emissions in the Moscow megacity in 2005–2014 // Atmospheric Environment. 2018. V. 175. P. 54–64.
- Доклад "О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2018 году" // Под ред. А.О. Кульбачевского. М., 2019.
- Доклад "О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2019 году" // Под ред. А.О. Кульбачевского. М., 2020.
- СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания", 2021.
- 23. Popovicheva O., Padoan S., Schnelle-Kreis J. et al. Spring aerosol in urban atmosphere of megacity: Analytical and statistical assessment for source impact // Aerosol and Air Quality Research. 2020. № 4. P. 702– 717.
- 24. Popovicheva O.B., Volpert E., Sitnikov N.M. et al. Black carbon in spring aerosols of Moscow urban back-ground // Geography, environment, sustainability. 2020. № 1. P. 233–243.
- 25. Zappi A., Popovicheva O., Tositti L. et al. Factors influencing aerosol and precipitation ion chemistry in urban background of Moscow megacity // Atmospheric Environment. 2023. V. 294. 119458.
- 26. Поповичева О.Б., Чичаева М.А., Касимов Н.С. Влияние ограничительных мер во время пандемии COVID-19 на аэрозольное загрязнение атмосферы московского мегаполиса // Вестник Российской академии наук. 2021. № 4. Р. 351–361; *Popovicheva O.B., Chichaeva M.A., Kasimov N.S.* Impact of Restrictive Measures during the COVID-19 Pandemic on Aerosol Pollution of the Atmosphere of the Moscow Megalopolis // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2021. № 2. Р. 213–222.
- 27. Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Timofeev I.V. et al. Benzo[a]pyrene in Moscow road dust: pollution levels and health risks // Environmental Geochemistry and Health. 2022. V. 45. P. 1–26.
- 28. Чубарова Н.Е., Незваль Е.И., Беликов И.Б. и др. Климатические и экологические характеристики московского мегаполиса за 60 лет по данным Метеорологической обсерватории МГУ // Метеорология и гидрология. 2014. № 9. С. 49–64.
- Bityukova V.R., Mozgunov N.A. Spatial features transformation of emission from motor vehicles in Moscow // Geography, environment, sustainability. 2019. № 4. P. 57–73.
- 30. Битюкова В.Р., Саульская Т.Д. Изменение антропогенного воздействия производственных зон Москвы за последние десятилетия // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2017. № 3. С. 24–33.
- Cheng Z., Luo L., Wang S. et al. Status and characteristics of ambient PM_{2.5} pollution in global megacities // Environment international. 2016. V. 89. P. 212–221.
- 32. Diapouli E., Kalogridis A.C., Markantonaki C. et al. Annual variability of black carbon concentrations originat-

ing from biomass and fossil fuel combustion for the suburban aerosol in Athens, Greece // Atmosphere. 2017. № 12. 234.

- 33. Shukurov K., Postylyakov O., Borovski A. et al. Study of transport of atmospheric admixtures and temperature anomalies using trajectory methods at the AM Obukhov Institute of Atmospheric Physics // In Proceedings of IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. № 1. 012048.
- Stein A.F., Draxler R.R, Rolph G.D. et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system // Bulletin of the American Meteorological Society. 2015. V. 96. P. 2059–2077
- 35. Lim H., Sadiktsis I., de Oliveira Galvão M. et al. Polycyclic aromatic compounds in particulate matter and indoor dust at preschools in Stockholm, Sweden: Occurrence, sources and genotoxic potential in vitro // Science of the Total Environment. 2021. V. 755. 142709.
- Gusev A., Batrakova N. Assessment of PAH pollution levels, key sources and trends: contribution to analysis of the effectiveness of the POPs Protocol. Progress report. MSC-E Technical Report 2/2020. June 2020.
- Nisbet I.C.T., Lagoy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // Regulatory toxicology and pharmacology. 1992. № 3. P. 290–300.
- WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. World Health Organization. Regional Office for Europe, 2010.
- OEHHA, 2003. Air Toxics Hot Spots Risk Assessment Guidelines: The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments in urban aerosol of Augsburg, Germany // Environmental Pollution. V. 159. P. 1861–1868.
- Bandowe B.A.M., Meusel H., Huang R.J. et al. PM_{2.5}bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment // Science of the Total Environment. 2014. V. 473. P. 77– 87.
- 41. *Lin Y., Ma Y., Lammel Qiu X. et al.* Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2015. № 14. P. 7219–7228.
- 42. *Marinaite I., Penner I., Molozhnikova E. et al.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of the

Southern Baikal Region (Russia): Sources and Relationship with Meteorological Conditions // Atmosphere. 2022. № 3. 420.

- 43. Pietrogrande M.C., Abbaszade G., Schnelle-Kreis J. et al. Seasonal variation and source estimation of organic compounds in urban aerosol of Augsburg, Germany // Environmental Pollution. 2011. № 7. P. 1861–1868.
- 44. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K. Hazardous compounds in urban PM in the central part of Upper Silesia (Poland) in winter // Archives of Environmental Protection. 2013. № 1. P. 53–65.
- 45. *Jariyasopit N., Tung P., Su K. et al.* Polycyclic aromatic compounds in urban air and associated inhalation cancer risks: A case study targeting distinct source sectors // Environmental pollution. 2019. V. 252. P. 1882–1891.
- 46. Mirante F., Alves C., Pio C. et al. Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain // Atmospheric Research. 2013. V. 132. P. 345–361.
- Martellini T., Giannoni M., Lepri L. et al. One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications // Environmental Pollution. 2012. V. 164. P. 252–258.
- 48. *Katsoyiannis A., Sweetman A.J., Jones K.C.* PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK // Environmental science & technology. 2011. № 20. P. 8897–8906.
- 49. Akyüz M., Çabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey // Science of the total environment. 2010. № 22. P. 5550–5558.
- 50. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic geochemistry. 2002. № 4. P. 489–515.
- 51. Ravindra K., Sokhi R., van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation // Atmospheric environment. 2008. № 13. P. 2895–2921.
- 52. Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J. et al. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // Chemosphere. 2008. № 10. P. 1594–1601.