

**И.И. Маринайте**

## **Полициклические ароматические углеводороды в воде притоков Южного Байкала**

*Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

Поступила в редакцию 1.03.2006 г.

Представлены результаты сезонной и межгодовой изменчивости концентраций ПАУ в воде рек Южного Байкала. Сделана оценка степени загрязнения воды притоков по сравнению с санитарно-гигиеническими нормами.

### **Введение**

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) включены в число приоритетных загрязняющих веществ и находятся под контролем в объектах окружающей среды. Из сотен ПАУ различного строения, обнаруженных в природных объектах, для постоянного контроля выбран узкий ряд приоритетных соединений. В России это лишь один бенз(а)пирен; в странах Европейского Содружества — 6 соединений; в США — 16 соединений. Основные источники ПАУ — заводы по производству алюминия, предприятия нефтяной и химической промышленности, теплоэнергетика, автотранспорт. В атмосфере ПАУ преимущественно сорбированы на твердых частицах аэрозоля. Мощными природными источниками ПАУ в Восточной Сибири являются лесные пожары. Поступление ПАУ в реки Южного Байкала происходит главным образом за счет сухого осаждения в составе аэрозольных частиц и вымывания атмосферными осадками.

Горное обрамление котловины Южного Байкала и частые инверсии препятствуют обмену воздушных масс над озером с окружающим пространством. В результате этого техногенные выбросы, содержащие ПАУ, распространяются вдоль побережья озера и поднимаются в верховья по речным долинам, которые становятся очагами локализации техногенных эмиссий, осаждаясь на водосборную территорию. Реки, стекающие с северо-западных склонов хребта Хамар-Дабан, занимают небольшие водосборные бассейны (кроме реки Снежной), но отличаются высоким модулем стока вследствие значительной высоты территории и благоприятной ориентации по отношению к северо-западному направлению влагопереноса. Так, в Прибайкалье на северо-западные склоны хребта Хамар-Дабан выпадает наибольшее количество осадков (до 1500 мм за год), а в степной защищенной хребтами долине р. Селенги количество осадков составляет не более 250 мм. Высота снежного покрова в бассейне оз. Байкал также изменяется в широких пределах от 200 см на склонах хребта Хамар-Дабан и до 10 см в долине Селенги.

Для рек Южного Байкала характерны преобладания снегового питания и позднее весеннее (майское) половодье [1]. Речные воды и атмосферные осадки в бассейне озера изучаются уже более 50 лет, и за этот период установлены основные закономерности формирования их химического состава [2, 3]. Интенсивное развитие промышленности в Байкальском регионе привело к изменению в составе атмосферных осадков [4, 5] и к росту в речных водах концентраций загрязняющих компонентов [6, 7].

### **Материалы и методы**

Для оценки уровней концентраций ПАУ проведены исследования в устьях рр. Селенги, Мишихи, Переемной, Снежной, Хара-Мурин, Солзан, Утулик в течение различных сезонов 1996–1997 гг. и в мае 2004–2005 гг. (рис. 1).

Отбор проб снега проводился в черте населенных пунктов и на устьевых участках рек в марте 2005 г. по всей толще снежного покрова. Пробоподготовку для анализа ПАУ в снежном покрове проводили по методике [8]. Пробы воды отбирали в стеклянные бутылки. Фракцию ПАУ из воды выделяли экстракцией *n*-гексаном. Экстракты выпаривали на ротационном испарителе. Анализ ПАУ в экстрактах проводили на хромато-масс-спектрометре «Agilent, GC 6890, MSD 5973 Network» в центре коллективного пользования ЛИИ СО РАН «Ультрамикроанализ». Идентификацию различных веществ осуществляли по временам удерживания пиков на хроматограммах и масс-спектрам по библиотеке данных. Количественное определение ПАУ проводили с применением внутренних стандартов фирмы «Supelco» (США): фенантрена d10, хризена d12 и перилена d12. Погрешность измерений не превышала 10%.

### **Результаты и их обсуждение**

В снежном покрове южного побережья Байкала максимальные уровни накопления ПАУ отмечены в районе г. Слюдянка — 170 мкг/м<sup>2</sup>, что обусловлено



Рис. 1. Карта-схема отбора проб воды: черные квадраты – точки отбора проб

значительным количеством малых котельных в городе. Кроме того, через этот населенный пункт проходят Транссибирская магистраль и автомобильная трасса. Повышенные уровни накопления, но меньше, чем в г. Слюдянка, обнаружены на территории небольших поселков южного побережья озера: Култук ( $30 \text{ мкг/м}^2$ ), Танхой (75), Боярск (30). Содержание ПАУ в пробах, отобранных в районе г. Байкальска и устье р. Солзан, низкое –  $28 \text{ мкг/м}^2$ . Наблюдаемый уровень накопления может быть обеспечен как эффективной очисткой газовых выбросов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, так и их рассеянием на больших площадях. На устьевых участках рек южного побережья оз. Байкал уровни аккумуляции ПАУ в снежном покрове соизмеримы с таковыми в районах населенных пунктов (рр. Утулик – 38, Хара-Мурин – 37, Снежная – 60, Переемная –  $90 \text{ мкг/м}^2$ ). Минимальный уровень накопления ПАУ обнаружен в снежном покрове устьевом участке р. Селенги до  $10 \text{ мкг/м}^2$ , где выпадает наименьшее количество осадков.

Таким образом, на южном побережье оз. Байкал величины аккумуляции ПАУ в снежном покрове превышают таковые для фоновых районов, но в десятки раз меньше, чем в крупных промышленных центрах Прибайкалья – Иркутске ( $400 \text{ мкг/м}^2$ ) и Шелехове ( $7 \text{ тыс. мкг/м}^2$ ) [9].

Высокие концентрации экотоксикантов в воде притоков оз. Байкал обнаружены в весенний период года (рис. 2) в результате интенсивного таяния снежного покрова, в котором ПАУ накапливаются в течение всего зимнего периода.

Как отмечено выше, в устье р. Солзан накопление загрязнителей в снежном покрове ниже, чем в долинах рек Утулик и Хара-Мурин, и, как следствие, та же закономерность наблюдается для концентраций в речных водах. Полагаем, что на загрязнение воды притоков Утулик и Хара-Мурин оказывают влияние выбросы Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, который имеет высокие трубы и выбросы от них рассеиваются на дальние расстояния [10]. На повышение концентраций ПАУ в воде р. Утулик могут оказывать влияние также выбросы г. Слюдянка.

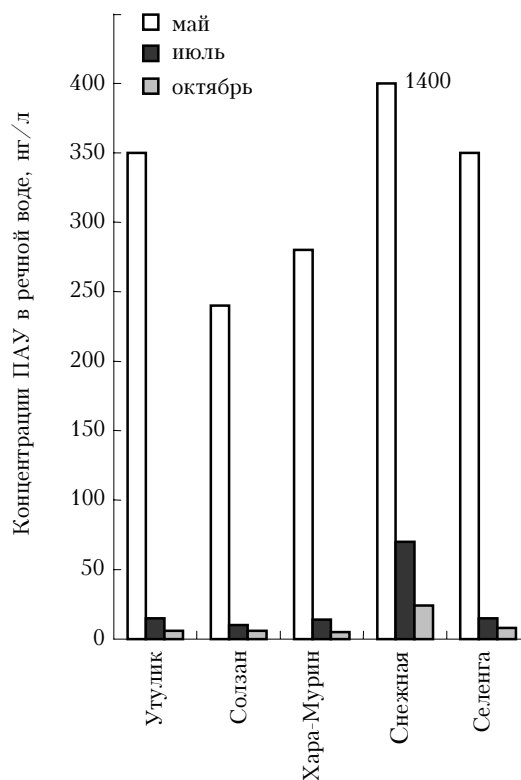


Рис. 2. Концентрации ПАУ в воде притоков оз. Байкал в различные сезоны 1996 г.

Дополнительным источником поступления экотоксикантов на водосборы рек южного побережья Байкала может служить региональный атмосферный перенос ПАУ вдоль долины р. Ангары. Влажные воздушные потоки преобладающего северо-западного переноса определяют повышенное выпадение осадков на склонах хребта Хамар-Дабан, что способствует увеличению концентрации загрязняющих веществ в воде рек. Подтверждением этому служит наличие в воде рек Снежной и Переемной более высоких концентраций ПАУ по сравнению с другими притоками Южного Байкала. К тому же водосборная территория р. Снежной ( $3 \text{ тыс. км}^2$ ) значительно

превышает площади бассейнов других рек хребта Хамар-Дабан [1].

Закономерности межгодовой динамики концентраций ПАУ в воде р. Селенги носят тот же характер, что и в реках, стекающих с северо-западных склонов Хамар-Дабана. Концентрации ПАУ в реках Селенге и Снежной близки, хотя эти притоки отличаются динамикой водности и модулем стока [1]. Для вод р. Селенги дополнительным источником ПАУ служат предприятия г. Улан-Удэ, пос. Селенгинск, Каменск. Так, у правого берега реки, где расположены основная часть г. Улан-Удэ и Селенгинский картонный комбинат, концентрации индивидуальных ПАУ были в 3–8 раз выше, чем у левого берега. В августе и октябре, по мере снижения водного стока с территории бассейна, концентрации ПАУ в воде уменьшились (6–70 нг/л).

Межгодовые различия концентраций ПАУ (таблица) связаны как с общей экологической ситуацией в регионе, так и с метеорологическими условиями в исследуемые годы.

Экстремально высокие значения в мае 1996 г. (до 1400 нг/л) можно объяснить сильными лесными пожарами на территории Прибайкалья, когда площадь выгоревших лесов составила 370 тыс. га. В этот период концентрации бенз(а)пирена в воде р. Снежной превышали ПДК в 5 раз, в р. Селенге – в 2 раза. Суммарное содержание шести ПАУ (бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г, h, i)перилен, индено(1,2,3-с, d)пирен,

флуорантен) в воде р. Снежная составило 500 нг/л, что в 2,5 раза превышало ПДК для природных и питьевых вод, установленные в странах Западной Европы [11]. Относительно низкие концентрации ПАУ (5–36 нг/л) обнаружены в пробах воды, собранных в течение 1997 г., за исключением воды рр. Переемная и Утулик. Как видно из таблицы, обнаруженные концентрации ПАУ в воде притоков в мае 2004 г. в 2 раза и более превышали весенние показатели 2005 г. Такие различия можно объяснить повышенным поступлением осадков на водосборную территорию рек в 2004 г. (рис. 3). При этом превышение ПДК по бенз(а)пирену наблюдалось на р. Снежной в 1,2 раза.

Обнаруженные концентрации бенз(а)пирена в речных водах выше уровня фонового концентраций (0,05–6,7 нг/л), которые определены в бассейне оз. Байкал на территории Баргузинского биосферного заповедника в воде р. Большая [12].

Состав и соотношение индивидуальных ПАУ в пробах природных объектов дают возможность идентифицировать доминирующие источники загрязняющих веществ. В поверхностных водах среди идентифицированных ПАУ (10 приоритетных соединений) наибольшие концентрации имели фенантрен, флуорантен и пирен: 60–480, 40–185 и 30–330 нг/л соответственно. Их суммарное количество достигало 86% от общей массы обнаруженных соединений, а бенз(а)пирена, контролируемого в России, – 2%. Процентное соотношение фенантрена,

Уровни концентраций ПАУ (нг/л) в воде притоков Южного Байкала в весенний период

| Река           | Год  | Фенан-<br>трен | Флуо-<br>рантен | Пирен | Бенз(а)-<br>антрацен | Хризен | Бенз(б)-<br>флуо-<br>рантен | Бенз(к)-<br>флуо-<br>рантен | Бенз(а)-<br>пирен | Бенз(г, h, i)-<br>перилен | Индено-<br>(1,2,3,с, d)-<br>пирен | Сумма<br>ПАУ |
|----------------|------|----------------|-----------------|-------|----------------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------|
| Утулик         | 1996 | 285            | 35              | 100   | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 420          |
|                | 1997 | 19             | 41              | 62    | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 122          |
|                | 2004 | 83             | 8               | 2     | < 0,1                | 1      | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 94           |
|                | 2005 | 7              | 60              | 85    | < 0,1                | 5      | 3                           | 1                           | 9                 | 2                         | < 0,1                             | 172          |
| Солзан         | 1996 | 80             | 38              | 59    | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 177          |
|                | 1997 | 13             | 10              | < 0,1 | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 23           |
|                | 2004 | 85             | 35              | 53    | 2                    | 4      | 5                           | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 184          |
|                | 2005 | 47             | 5               | 2     | < 0,1                | < 0,1  | 1                           | 3                           | 2                 | 6                         | 5                                 | 71           |
| Хара-<br>Мушин | 1996 | 75             | 70              | 115   | < 0,1                | 35     | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 295          |
|                | 1997 | 16             | 9               | < 0,1 | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 25           |
|                | 2004 | 52             | 9               | 5     | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 66           |
|                | 2005 | 49             | 4               | 4     | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 57           |
| Снежная        | 1996 | 480            | 185             | 330   | 60                   | 90     | 70                          | 45                          | 50                | 85                        | 40                                | 1435         |
|                | 1997 | 22             | 7               | < 0,1 | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 29           |
|                | 2004 | 186            | 52              | 41    | 2                    | 3      | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 284          |
|                | 2005 | 69             | 8               | 6     | < 0,1                | < 0,1  | 5                           | < 0,1                       | 12                | < 0,1                     | < 0,1                             | 100          |
| Переем-<br>ная | 1997 | 29             | 19              | 30    | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 78           |
|                | 2004 | 142            | 65              | 86    | 2                    | 5      | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 300          |
|                | 2005 | 34             | 4               | 3     | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 41           |
| Мишиха         | 2004 | 24             | 27              | < 0,1 | 2                    | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | 53                                |              |
| Селенга        | 1996 | 150            | 56              | 75    | < 0,1                | 25     | 20                          | < 0,1                       | 18                | < 0,1                     | < 0,1                             | 344          |
|                | 1997 | 34             | 10              | < 0,1 | < 0,1                | < 0,1  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 44           |
|                | 2004 | 67             | 13              | 6     | 1                    | 2      | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1             | < 0,1                     | < 0,1                             | 89           |
|                | 2005 | 77             | 7               | 5     | < 0,1                | 2      | 3                           | < 0,1                       | 1                 | 3                         | 3                                 | 101          |

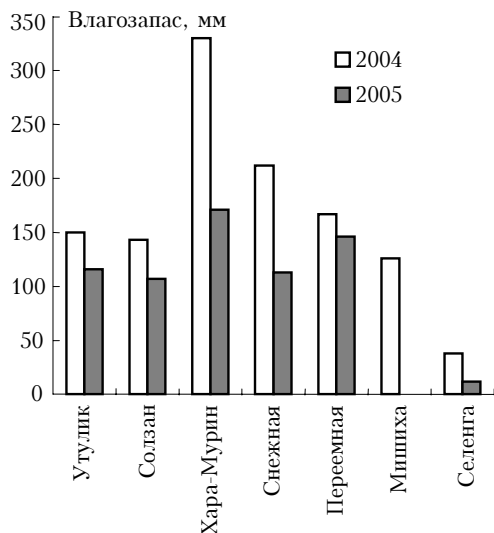


Рис. 3. Величина влагозапаса в зимний период в 2004–2005 гг.

флуорантена, пирена в пробах снежного покрова и воды свидетельствует о том, что выбросы коммунальной энергетики являются доминирующими источниками загрязнения природных сред на южном побережье Байкала (рис. 4).

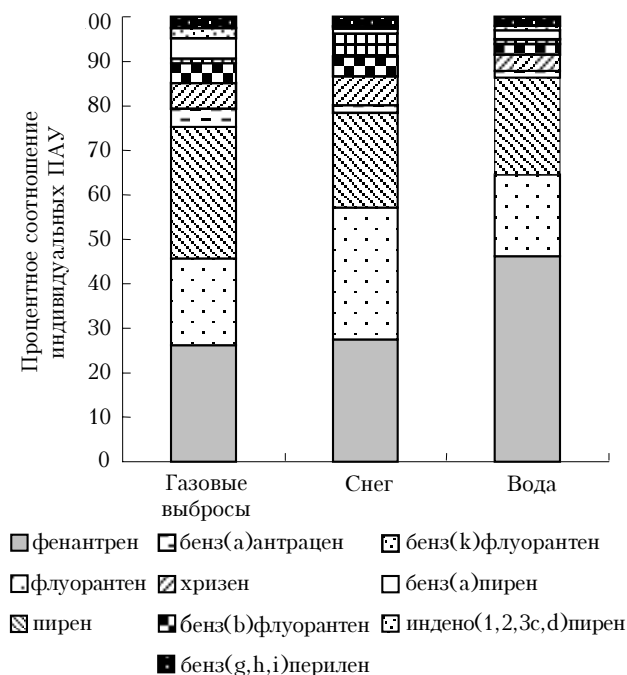


Рис. 4. Процентное соотношение между индивидуальными ПАУ в пробах газовых выбросов от предприятий теплоэнергетики (по данным [14]), в снежном покрове и воде притоков Южного Байкала

Доля бенз(g,h,i)перилена и индено(1,2,3-с,d)пирена — индикаторов загрязнения природной среды автомобильным транспортом [13] — в пробах в среднем составляет 3%.

## Заключение

Полученные концентрации суммы ПАУ в притоках Южного Байкала имели сезонную и межгодовую динамику. Установлено, что воды притоков в период весеннего половодья, а также во время лесных пожаров на территории Прибайкалья отличаются относительно высокими концентрациями ПАУ. Отмечена зависимость концентраций ПАУ в воде от количества поступивших осадков за зимний период. Среди 10 приоритетных ПАУ в воде рек преобладали три соединения: фенантрен, флуорантен и пирен. Проведена оценка степени загрязнения воды притоков по сравнению с санитарно-гигиеническими нормами.

Автор приносит благодарность старшему научному сотруднику ЛИН СО РАН, к.г.н. О.Г. Нецветовой за предоставленные материалы по влагозапасу в зимний период 2004–2005 гг.

1. Афанасьев А.Н. Водные ресурсы и водный баланс бассейна озера Байкал. Новосибирск: Наука, 1976. 238 с.
2. Вотинцев К.К., Глазунов И.В., Толмачева А.П. Гидрохимия рек бассейна озера Байкал // Тр. Лимнологического института СО АН СССР. Пос. Листвянка. 1965. Т. 8. № 28. 222 с.
3. Вотинцев К.К., Ходжер Т.В. Химический состав атмосферных осадков в районе оз. Байкал // Геогр. и природ. ресурсы. 1981. № 4. С. 100–105.
4. Оболкин В.А., Ходжер Т.В. Годовое поступление из атмосферы сульфатов и минерального азота в регионе оз. Байкал // Метеорол. и гидрол. 1990. № 7. С. 71–76.
5. Нецветова О.Г., Голобокова Л.П., Макухин В.Л., Оболкин В.А., Кобелева Н.А. Экспериментальное и теоретическое исследование полного состава атмосферных осадков в регионе Южного Байкала // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 432–437.
6. Сороковикова Л.М., Синюкович В.Н., Коровякова И.В., Голобокова Л.П., Погодаева Т.В., Нецветова О.Г. Формирование химического состава воды притоков Южного Байкала в современных условиях // Геогр. и природ. ресурсы. 2002. № 4. С. 52–57.
7. Сороковикова Л.М., Нецветова О.Г., Томберг И.В., Ходжер Т.В., Погодаева Т.В. Влияние атмосферных осадков на химический состав речных вод Южного Байкала // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 423–427.
8. Горшков А.Г., Мариняйте И.И., Оболкин В.А., Барам Г.И., Ходжер Т.В. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 8. С. 913–918.
9. Мариняйте И.И. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде Прибайкалья: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Ин-т географии СО РАН, 2005. 19 с.
10. Аргучинцев В.К., Макухин В.Л. Моделирование распределения углеводородов в пограничном слое атмосферы южного Прибайкалья // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 6. С. 544–546.
11. Keith L.H. Organic pollutants in water: identification and analysis // Environ. Sci. and Technol. 1981. V. 15. N 2. P. 156–162.

12. *Состояние и комплексный мониторинг природной среды и климата. Пределы измерений / Под ред. Ю.А. Израэля.* М.: Наука, 2001. 242 с.
13. *Yassaa N., Meklati B.Y., Cecinato A., Marino F.* Particulate *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 10. P. 1843–1851.
14. *Филиппов В.И., Павлов П.П., Кейко А.В., Горшков А.Г., Белых Л.И.* Экспериментальное определение выбросов сажи и ПАУ котельными и домовыми печами // *Изв. РАН. Энерг.* 2000. № 3. С. 107–117.

***I.I. Marinayte. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water of tributaries of Southern Baikal.***

Results of seasonal and interannual variability of priority PAH concentration in water of the rivers of Southern Baikal are submitted. The degree of pollution of tributary water is estimated in comparison with sanitary-and-hygienic norms.