

А.Г. Горшков, И.И. Маринайте

Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Часть I. Определение полициклических ароматических углеводородов в аэрозоле промышленных центров (на примере г. Иркутска)

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 3.03.2000 г.

На основе разработанной авторами методики впервые проведено определение возможных уровней суммарных концентраций полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и индивидуальных соединений данного класса в аэрозоле г. Иркутска как типичного промышленного центра Прибайкалья. Показано, что в зимний период года концентрации ПАУ могут достигать уровня 300 нг/м^3 (суммарное количество идентифицированных соединений), бенз[а]пирена (наиболее опасного канцерогена) – 30 нг/м^3 , причем при соответствующей метеорологической ситуации экстремально высокое накопление ПАУ наблюдается в дневное время суток. В летнее время года в результате увеличения очищающих возможностей атмосферы уровни концентрации ПАУ не превышают $1\text{--}6 \text{ нг/м}^3$, бенз[а]пирена $0,2\text{--}1 \text{ нг/м}^3$ (\leq ПДК). Определение ПАУ проведено методом микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с многоволновой фотометрической детекцией.

Создание и развитие современной системы мониторинга для Прибайкалья, с учетом факта включения оз. Байкал в список «Участков мирового наследия» (ЮНЕСКО, 1996 г.), имеет особо важное и актуальное значение. В Прибайкалье из всех экологических проблем наиболее остро стоит проблема загрязнения атмосферы [1]. С 1995 г., по данным наблюдений Государственного комитета по охране окружающей среды, семь городов Иркутской области (Ангарск, Братск, Зима, Иркутск, Усолье-Сибирское, Шелехов, Черемхово) внесены в список городов России с высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха, что составляет 16% от общего количества городов, внесенных в этот список [2].

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой суперэкотоксиканты 1-го класса опасности. Систематических исследований по загрязнению ими атмосферного воздуха в Прибайкалье ранее не проводилось, несмотря на то, что в данном регионе расположены мощные источники эмиссии соединений этого класса – заводы по производству алюминия, крупные ТЭЦ, предприятия нефтяной и химической промышленности. Выбросы мелких предприятий коммунальной энергетики тепловой мощностью порядка 1 МВт, использующих несовершенную технологию сжигания твердого топлива (в г. Иркутске насчитывается более 350 подобных котельных) [3], и автотранспорта являются основными источниками загрязнения приземного атмосферного аэрозоля ПАУ.

Контроль уровня загрязнения в атмосфере промышленных центров Прибайкалья бенз[а]пиреном, наиболее опасным канцерогеном, проводимый подразделениями Иркутскгидромета, не отвечает современным требованиям по критериям информативности, экспрессности, экономичности и оперативности принятия адекватных решений. Нами разработана методика определения в объектах окружающей среды 12 приоритетных ПАУ, использующая метод микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с многоволновой фотометрической детек-

цией, и измерены концентрации ПАУ в пробах аэрозоля приземного слоя атмосферы, собранных в г. Иркутске в течение 1996–1999 гг. Полученные и представленные здесь материалы позволяют оценить возможный уровень загрязнения аэрозоля, сезонную и суточную динамику концентраций ПАУ, характерные для г. Иркутска (650 тыс. жителей) как крупного промышленного центра Прибайкалья.

Методика работы

Отбор проб аэрозоля проводили в пяти точках города, имеющих индивидуальный набор локальных источников ПАУ. Точка *A* – центр города, перекресток автомагистралей с интенсивным движением; точка *B* – центр города, берег р. Ангара, в 250 м от автомагистралей, жилые дома с печным отоплением; *C* – центр города, жилые дома с печным отоплением, в 100 м от автомагистрали с интенсивным движением; точка *D* – парковая зона города, 500 м от автомагистрали; точка *E* – район индивидуальной застройки, дома с печным отоплением.

Пробы аэрозоля отбирали в течение 4–24 ч на бумажные фильтры «Whatman-41» (Англия), стекловолоконистые фильтры «Schllicher & Schnell» (Германия), фильтр с Al_2O_3 , а также использовали комбинацию фильтров и патронов «Octadecyl, Baker». Для отбора проб использовали насос «Gebr. Becker, Wuppertal» (Германия) производительностью $4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объем прокачанного воздуха измеряли с помощью контроллера «Schlumberger, Gallus 2000» (Германия). Зонд с фильтром устанавливали на высоте 2–10 м над поверхностью земли.

ПАУ с фильтров экстрагировали трижды в стеклянных колбах *n*-гексаном (по 15 мл) на ультразвуковой бане (SANOREX TK-52, Bandelin electronic, Germany). От полученных экстрактов отделяли *n*-гексан на роторном испарителе при $40 \text{ }^\circ\text{C}$, остаток растворяли в 100–200 мкл метанола, и метанольный раствор анализировали методом ВЭЖХ.

Хроматографирование экстрактов проводили на микро-колоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЭкоНова, Новосибирск, Россия) с колонкой 2 × 75 мм и сорбентом «Nucleosil 5-C18 РАН». Эффективность колонки по пику хризена составляла 5500 теоретических тарелок. Условия хроматографирования: элюент: А – метанол:вода = 65:35, В – ацетонитрил:вода = 85:15; градиент: В – 0–100% 18 мин, В – 100% 3 мин; скорость потока элюента – 0,2 мл/мин; одновременная фотометрическая детекция при 250, 260 и 290 нм; температура 45 °С. Для анализа использовали ацетонитрил и метанол, имеющие степень чистоты «Для ВЭЖХ».

Пики ПАУ на хроматограммах идентифицировали с помощью двух параметров. Во-первых, идентификацию проводили по величинам времен удерживания; во-вторых,

– по спектральным отношениям, рассчитанным как соотношение площадей хроматографических пиков индивидуальных ПАУ при 250, 260 и 290 нм. Количественное определение ПАУ проведено по методу внешней стандартизации с использованием стандартов «Supelco Co». Погрешность измерений не превышала 20%.

Результаты и обсуждение

Обнаруженные уровни концентраций ПАУ в пробах аэрозоля атмосферного воздуха, собранных в различных районах города в течение трех лет, представлены в таблице. Приведенные в ней величины характеризуют экстремальные и средние значения из 10–20 измерений.

Уровни концентраций ПАУ в твердой фазе аэрозоля, нг/м³

Точка отбора	Месяц (год)	ПАУ											Сумма ПАУ
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
A	Февраль (1996)	14–28	1,0–3,0	50–75	42–57	21–22	18–22	10–14	7–11	18–22	12–14	11–12	200–280
		21	2,0	62	49	21	20	12	9,0	20	8,0	11	240
B	Январь (1996)	1,0–3,0	<0,01	25–37	26–52	5,0–10	8–20	11–14	5,0	10–18	6,0–10	5,0–9,0	100–180
		2,0		31	39	7,0	14	12		14	8,0	7,0	140
D	Декабрь (1997)	1,6–17	0,01–0,55	5,1–43	2,0–43	0,70–12	2,8–28	1,8–23	2,9–31	0,8–29	0,8–10	1,7–21	25–260
		6,0	0,50	15	16	3,7	11	8,0	11	4,0	4,0	7,4	90
D	Апрель (1998)	0,1–2,0	<0,01	0,2–2,5	0,8–3,6	0,1–0,5	0,3–2,4	0,2–2,8	0,1–0,9	0,3–1,8	0,1–0,9	0,1–1,0	3,3–17
		1,0		1,1	2,1	0,2	1,3	1,4	0,4	0,7	0,5	0,5	9,3
D	Июнь-июль (1997)	0,02	<0,01	0,1–0,2	<0,1	<0,1	0,1–0,2	0,1–1,1	0,1–0,14	0,3–0,6	0,3–0,8	0,1–0,3	0,12–3,1
				0,08			0,07	0,25	0,03	0,16	0,17	0,12	0,94
D	Июль-август (1999)	0,1–0,7	<0,01	0,2–0,9	0,1–0,8	0,1–0,4	0,3–1,3	0,3–3,5	0,1–0,7	0,3–2,2	0,1–1,4	0,1–0,8	2,5–12
		0,3		0,5	0,4	0,2	0,6	1,4	0,3	1,0	0,7	0,5	5,8
D	Октябрь-ноябрь (1997)	0,1–1,2	0,01–0,08	0,1–3,4	2,0	0,07–1,6	0,08–4,8	0,5–5,2	0,05–3,9	0,3–4,6	0,07–2,5	0,1–3,6	2,7–32
		0,5	0,06	1,7		0,7	2,4	2,3	1,8	2,2	1,0	1,4	16
D	Октябрь (1999)	0,4–1,1	<0,01	0,8–8,0	0,2–4,0	0,2–1,3	0,3–2,9	0,5–3,4	0,1–1,2	0,5–3,8	0,2–2,0	0,2–1,7	3,1–30
		0,4		2,3	1,2	0,4	0,9	1,2	0,4	1,4	0,7	0,6	9,5

Примечание. ПАУ: 1 – фенантрен, 2 – антрацен, 3 – флуорантен, 4 – пирен, 5 – бензо[а]антрацен, 6 – хризен, 7 – бензо[б]флуорантен, 8 – бензо[к]флуорантен, 9 – бензо[а]пирен, 10 – бензо[g,h,i]перилен, 11 – индено[1,2,3-c,d]пирен. Дибензо[а,h]антрацен не был обнаружен во всех пробах аэрозоля. Пределы определения для соединений 1, 3–7 равны 0,1; 2 – 0,01; 8–11 – 0,2 нг/м³, соответственно, при отборе пробы = 100 м³.

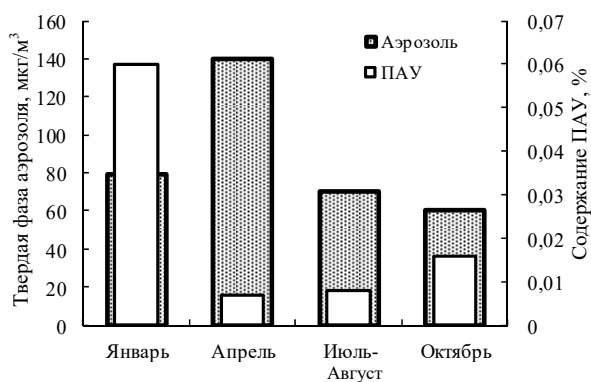


Рис. 1. Общее количество твердой фазы аэрозоля, мкг/м³, и содержание в ней суммы обнаруженных ПАУ, %. Точка отбора D, 1998–1999 гг.

Максимальные количества ПАУ от 25 до 300 нг/м³ (концентрации суммарного количества идентифицированных соединений) характерны для зимнего периода года. В летнее время суммарная концентрация ПАУ в аэрозольной части атмосферного воздуха ниже в 20–100 раз, причем концентрации соединений 1–2, 4–5, 8 (см. примечание к таблице) лишь незначительно превышают или не достигают предела определения ПАУ в использованной методике. При концентрации твердой фазы аэрозоля от 40 до 260 мкг/м³ содержание ПАУ в исследованных пробах не превышает 0,3%. Отмечены заметные сезонные изменения как количества твердой фазы аэрозоля, так и относительного содержания в нем ПАУ (рис. 1).

Максимальные концентрации твердой фазы приходятся на весну, тогда как содержание в нем ПАУ – на зимние месяцы.

Значительное различие в уровнях концентраций ПАУ в зимний и летний периоды связано со следующими причинами: а) максимальной мощностью тепловых источников в зимнее время года; б) установлением с ноября по март антициклона, характеризующегося слабыми ветрами, приземными температурными инверсиями и частыми туманами [1], что способствует поддержанию высокого уровня загрязнения атмосферы; в) сдвигом фазового равновесия в аэрозоле между содержанием ПАУ в твердой и газовой фазах в сторону последней при повышении температуры окружающего воздуха от -20 до 25 °С, что приводит к их полному (фенантрен и антрацен) или частичному (флуорантен и пирен) переходу в газовую составляющую окружающего воздуха [4].

Отбор проб аэрозоля в летний период с помощью комбинации фильтров и патрона для улавливания ПАУ из газовой фазы показал, что величина проскока ПАУ через фильтр может достигать 35%. Таким образом, суммарная концентрация ПАУ в газовой и твердой фазах в летний период может достигать уровня $10-15$ нг/м³, что тем не менее в 10–15 раз меньше, чем в зимнее время. Этот результат позволяет сделать вывод, что основными факторами, определяющими низкий уровень ПАУ в летний период, являются меньший объем выбросов данных веществ и значительно большая очищающая способность атмосферы.

В ряду идентифицированных ПАУ в твердой фазе аэрозоля, собранного в зимний период, преобладают три соединения: фенантрен, пирен и флуорантен. Их суммарное количество достигает половины от общей массы обнаруженных ПАУ, а концентрация бенз[а]пирена равна 4–10% ($4-22$ нг/м³, $4-22$ ПДК). Концентрации ПАУ и их соотношение в значительной степени определяются местом отбора пробы аэрозоля, т.е. расположением локальных источников загрязнения. Профиль пробы аэрозоля, собранной в районе индивидуальной застройки (точка *E*), резко отличается высоким содержанием бенз[*g,h,i*]перилена и отсутствием антрацена и пирена (рис. 2).

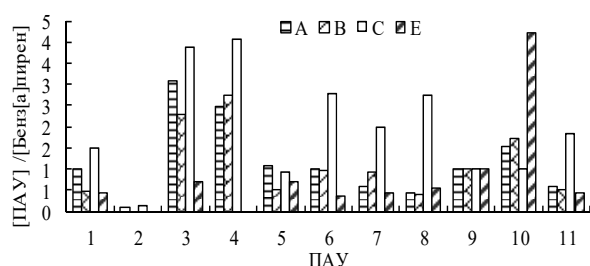


Рис. 2. Концентрации индивидуальных ПАУ, нормированных по содержанию бенз(а)пирена в пробах аэрозоля, собранных в различных районах г.Иркутска. Январь – февраль 1996 г.(номера соединений см. в таблице)

В данном районе основными источниками ПАУ являются домовые печи, в отличие от центральной части города (точки *A*, *B*), где основными источниками загрязнения окружающего воздуха являются выбросы автотранспорта, что определяет подобие профилей обнаруженных ПАУ.

Для оценки суточной динамики изменения уровней ПАУ в аэрозоле получены и проанализированы их концентрации в пробах, собранных в точках *A* и *B* и при двух метеорологических ситуациях: 1 – $t_{ночь} - 30 \dots - 40$ °С, $t_{день} - 25 \dots - 30$ °С, сильный туман в утренние часы; 2 – $t_{ночь} - 15 \dots - 20$ °С, $t_{день} - 7 \dots - 12$ °С, выпадение снега днем или ночью.

В точке *C* в условиях 1 в дневное время (с 11 до 16 ч) обнаружена экстремально высокая суммарная концентрация ПАУ – до 300 нг/м³, в том числе бенз[а]пирена – 25 нг/м³, что примерно в 3 раза выше, чем в утренние и вечерние часы. Обнаруженный максимум концентрации ПАУ в дневное время в точке *C* является, по-видимому, результатом сдвига температурной инверсии на дневные часы и интенсивных выбросов автотранспорта в этот интервал времени. Повышение в ночные часы суммарной концентрации ПАУ и бенз[а]пирена соответственно до 180 и 13 нг/м³ может быть следствием выбросов домовых печей в районах индивидуальной застройки. В точке *D* в условиях метеорологической ситуации 2 изменение концентрации ПАУ в течение суток типично для суточного хода уровня загрязняющих веществ в окружающем воздухе [5]. В утренние (с 7 до 11 ч) и вечерние (с 16 до 22) часы уровень концентрации ПАУ имеет максимальные значения, в дневное время концентрация ПАУ уменьшается примерно в 2 раза (рис. 3).

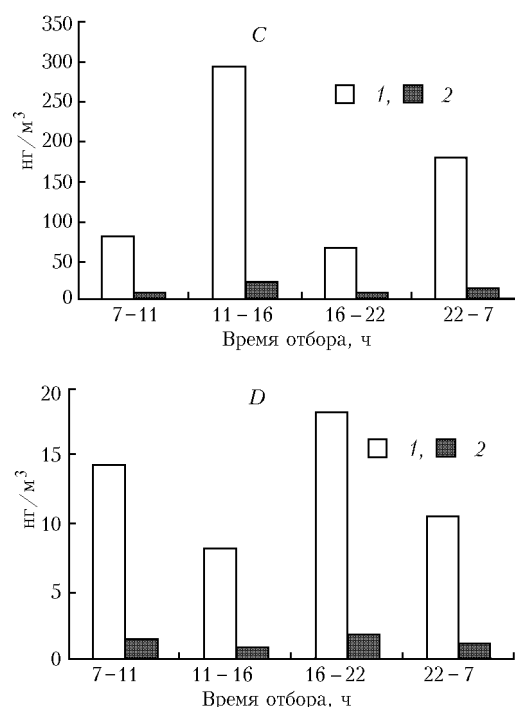


Рис. 3. Суточная динамика суммарного содержания ПАУ (1) и концентрации бенз[а]пирена (2) в аэрозоле г. Иркутска. Точки отбора пробы *C* и *D*. Январь 1999 г.

Заключение

Проведена оценка возможных уровней концентраций ПАУ в аэрозоле приземного слоя атмосферы г.Иркутска (650 тыс. жителей), типичного промышленного центра Прибайкалья. Максимальный суммарный уровень ПАУ до 300 нг/м³, бенз[а]пирена до 30 нг/м³ зарегистрирован в зимний период вследствие максимальных выбросов объектами теплоэнергетики и ярко выраженного антициклонического характера циркуляции атмосферы, приводящей к накоплению загрязняющих веществ в приземном слое окружающего воздуха. Показано, что при соответствующих метеорологических ситуациях возможно экстремально высокое накопление ПАУ в дневное время суток. В летнее время в результате

больших очищающих возможностей атмосферы уровни концентрации ПАУ не превышают 1–6 нг/м³, бенз[а]пирена 0,2–1 нг/м³ (≤ ПДК).

Исследование загрязнения аэрозоля ПАУ показало, что микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография с многоволновой фотометрической детекцией является оптимальным и экономичным методом анализа. Разработанная методика характеризуется высокой селективностью, достаточной чувствительностью для определения 12 ПАУ в широком диапазоне концентраций определяемых соединений и суммарной погрешностью не более 20%.

1. *Сорокина Л.П.* // География и природные ресурсы. Климатические аспекты формирования экологических проблем в Восточной Сибири. 1995. № 3. С. 51–58.

2. *О состоянии окружающей среды Иркутской области.* Государственный доклад / Государственный комитет по охране окружающей среды Иркутской области Госкомэкологии России. Администрация Иркутской области. Иркутск: ОАО «Облмашинформ», 1996. С. 36.

3. *Горшков А.Г., Белых Л.П., Павлов П.П., Филиппов С.П.* // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и проблемы экологии, анализ и контроль объектов окружающей среды: Тезисы доклада «Полициклические ароматические углеводороды в домашних выбросах энергетических объектов малой мощности». М., 1988. № 3. 74 с.

4. *Суздорф А.Р., Морозов С.В., Кузубова Л.И., Анищук Н.Н., Анищук А.Г.* // Химия в интересах устойчивого развития. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращений. 1994. Т. 2. № 2–3. С. 511–540.

5. *Безуглая Э.Ю.* Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 156 с.

A.G. Gorshkov, I.I. Marinayte. Monitoring of ecotoxicants in objects of Pribaikalje environment. Part I. Polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol of industrial centers (exemplified by Irkutsk city).

Possible level of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) concentration in aerosol of Irkutsk, large industrial center of Pribaikalje, was determined. It is shown that in winter the PAH concentration may reach 300 ng/m³ (total amount of identified compounds), the benz[а]пирен (the most dangerous carcinogen) concentration – 20 ng/m³. When there are specific meteorologic conditions, extremely high level of PAH accumulation may occur during daytime. In summer, due to substantial absterive ability of the atmosphere, PAH level does not exceed 1–6 ng/m³, the benz[а]пирен – 0.2–1 ng/m³ (≤ MAC – Maximum Allowed Concentration). The PAH was measured by high efficient microcolumn liquid chromatography with multiwave photometric detection.