

УДК [543.544.42:547.6+551.510.42] (282.256.341)

А.Г. Горшков, И.И. Маринайте, В.А. Оболкин, Г.И. Барам, Т.В. Ходжер

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ ЮЖНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ оз. БАЙКАЛ

Проведено определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в снежном покрове Южного побережья оз. Байкал. Найдено, что загрязнение снежного покрова имеет локальный характер вследствие малых площадей рассеивания выбросов, а длительный зимний период времени (150–200 дней) приводит к высокому уровню накопления ПАУ в районах расположения источников их эмиссии. Максимальное число ПАУ (11 соединений, отнесенных к числу приоритетных экотоксикантов) обнаружено в районе г. Слюдянка, где средняя суммарная величина аккумуляции составляет 380 мкг/м<sup>2</sup> при скорости накопления бензо[а]пирена – 0,01–1,6 мкг/м<sup>2</sup> в неделю, флуорантена 0,5–12,6 мкг/м<sup>2</sup> в неделю.

### Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) включены в число приоритетных загрязняющих веществ и находятся под постоянным контролем в объектах окружающей среды, так как многие соединения этого класса обладают мутагенными и канцерогенными свойствами [1]. Основными антропогенными источниками ПАУ являются металлургия, теплоэнергетика, автотранспорт. Это обусловлено тем, что ПАУ образуются и выбрасываются в атмосферу в результате неполного сгорания органического топлива. В частности, мощными источниками ПАУ являются малые котельные и печи индивидуального печного отопления, использующие несовершенную технологию сжигания и уголь в качестве топлива.

В атмосфере ПАУ ассоциированы преимущественно с аэрозольными частицами. Размеры частиц аэрозоля в значительной степени определяют дальнейшее поведение ПАУ, т.е. их осаждение из атмосферного воздуха с крупными частицами и перенос воздушными массами в зависимости от локальных метеоусловий и направлений ветров. Выпадение ПАУ вместе с атмосферными осадками приводит к их накоплению в почве, поверхностных водах. В зимнее время года происходит аккумуляция этих экотоксикантов в снежном покрове. Снежный покров как депонирующая среда является удобным объектом исследования с целью оценки загрязнения приземного слоя атмосферы и установления путей транспорта ПАУ от их источников [2, 3].

Южное побережье оз. Байкал имеет развитую промышленную инфраструктуру и является объектом интенсивного антропогенного загрязнения. Главными источниками загрязнения воздуха и воды озера являются г. Байкальск и Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, который выпускает 160 тыс. тонн целлюлозы в год; г. Слюдянка – крупный железнодорожный узел на Южном побережье озера. В зимнее время года (150–200 дней) объекты

теплоэнергетики в период их максимальной мощности становятся интенсивными источниками эмиссии ПАУ. С целью оценки уровня загрязнения ПАУ приземного аэрозоля и установления областей их распространения с газовыми выбросами нами проведено исследование снежного покрова в районах расположения потенциальных источников – г. Байкальска, г. Слюдянка, п. Танхой, п. Листвянка, а также на территории Байкальского заповедника (районы р. Аносовки и р. Осиновки). Представленные данные являются частью результатов программы «Экологически чистое энергоснабжение Байкальского региона (Иркутск) – ТАСИС».

### Методика работы

Схема расположения станций отбора проб снега и мониторинга аэрозолей на Южном побережье оз. Байкал показана на рис. 1: г. Байкальск – 40 тыс. жителей, г. Слюдянка – 15 тыс., п. Листвянка – 3,5 тыс., п. Танхой – 5 тыс. жителей. Отбор проб снега проводили в черте городов и поселков, за их пределами

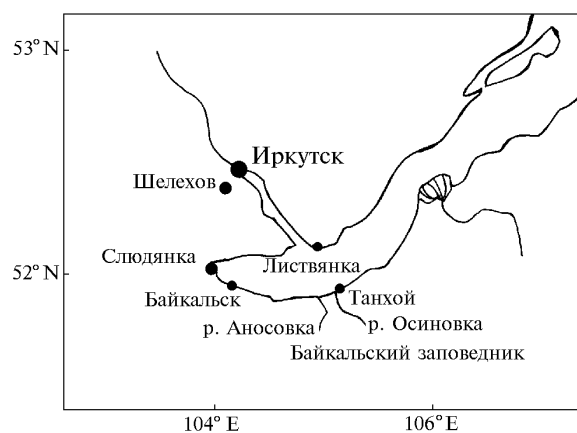


Рис. 1. Южный Байкал. Станции мониторинга

вдоль побережья и на льду озера в феврале–марте в 1994 г.; мониторинг аэрозоля – в черте городов и

поселков в декабре–феврале 1993–1994 гг. Дополнительно выборочно мониторинг снежного покрова и аэрозоля проводили в 1995–1997 гг. В Иркутске отбор проб снега и аэрозоля проводили в парковых зонах центральной части города в 1994–1996 гг.

Пробы снега отбирали в виде кернов с площадью основания 200×200 мм, с каждой точки отбора не менее 2–3 кернов. Пробы снега помещали в полиэтиленовые мешки и хранили до анализа при температуре –15 ÷ –20 °С. Перед анализом пробы снега помещали в стеклянные бутылки (вымытые ацетоном, хромовой смесью, высушенные при 250 °С) и оставляли при комнатной температуре в течение 8–10 ч. Снеговую воду (1 л) фильтровали через фильтр с диаметром пор 2 мкм (WHATMAN, England).

ПАУ с фильтров экстрагировали в стеклянных колбах *n*-гексаном (по 15 мл, трижды) на ультразвуковой бане (SANOREX TK–52, Bandelin electronic, Germany). ПАУ из профильтрованной снеговой воды выделяли экстракцией *n*-гексаном (трижды) при соотношении фильтрат: *n*-гексан = 20:1. От полученных экстрактов отделяли *n*-гексан на роторном испарителе при 40 °С, остаток растворяли в 100–200 мкл метанола и метанольный раствор анализировали методом ВЭЖХ. Для контроля чистоты *n*-гексана, который использовали для экстракции, 100 мл растворителя выпаривали на роторном испарителе и полученный остаток анализировали методом ВЭЖХ в условиях, выбранных для определения ПАУ.

Отбор проб аэрозоля и анализ экстрактов ПАУ проводили по методике [4].

## Результаты и обсуждение

Во всех пробах снежного покрова – в водной и твердых фазах – проведено определение 12 ПАУ, входящих в число приоритетных экотоксикантов и рекомендованных для постоянного контроля в объектах окружающей среды [1]. В водной фазе снеговой воды обнаружено ограниченное число ПАУ-фенантрен, флуорантен, пирен и иногда антрацен и хризен с концентрациями в интервале от 2 до 500 нг/л. В твердой фазе снеговой воды – твердые частицы с размерами ≤6 мкм (до 98% от числа) – определено максимальное число и количество аккумулированных ПАУ – 11 соединений с концентрациями до 4÷8 мкг/л (фенантрен и флуорантен). Суммарное содержание фенантрена, флуорантена и пирена во всех пробах составило более 50 % от количества обнаруженных соединений.

Максимальные концентрации ПАУ найдены в образцах снега, собранных в местах расположения населенных пунктов (табл. 1). В районе г. Слюдянка обнаружена экстремально высокая величина накопления – 23 мкг/л (средняя суммарная концентрация). Локальные зоны относительно высоких концентраций обнаружены на территории небольших поселков, например п. Танхой, – 0,5 ÷ 1,9 мкг/л, а также на перекрестках Транссибирской железнодорожной магистрали и шоссе – до 1,3 мкг/л. При удалении от населенных пунктов величины концентраций ПАУ резко уменьшались как на побережье – 0,2÷2,5 мкг/л, так и на льду озера в направлении доминирующих ветров – 0,02÷2 мкг/л.

Таблица 1

Диапазон концентраций ПАУ, обнаруженных в аэрозоле (нг/м<sup>3</sup>) и в снежном покрове\* (нг/л)  
Уровень накопления ПАУ в снежном покрове (150 дней, сумма обнаруженных соединений, мкг/м<sup>2</sup>)

Станция и год мониторинга		ПАУ											Уровень накопления
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
Слюдянка	Аэрозоль, 1993–1994	0,1–2,5	<0,01–1	2,5–25	1–15	1–6	0,5–10	0,2–10	<0,1	0,3–22	<0,2–15	<0,2–3,0	–
	Снег, 1994, 1997	200–4700	<1–320	250–8100	<10–3500	<10–1000	10–200	10–200	<10–200	20–1000	<20–1300	<20–2500	150–680
Листвянка	Аэрозоль, 1993–1994, 1995–1996	0,5–5,5	<0,01–0,1	<0,1–12,5	<0,1–12	0,5–4	0,5–4	0,1–5,5	<0,1–2,0	<0,1–5	<0,2–3	<0,2–2,5	–
	Снег, 1994, 1996, 1997	240–250	<1–8	190–300	<10–300	<10–50	43–115	85–140	<10–55	<10–90	40–85	55–65	60–120
Байкальск	Аэрозоль, 1993–1994	<0,1	<0,01	<0,1–3	<0,1	0,2–0,4	<0,1–0,2	<0,1–0,2	<0,1	<0,1	<0,2	<0,2	–
	Снег, 1994, 1997	<15–300	<1–4	<10–300	<10–55	<10–30	<10–160	<10–240	<10–55	<10–90	<20–40	<20–25	5–65
Танхой	Аэрозоль, 1993–1994	<0,1–0,2	<0,01	<0,1–2,0	<0,1–1,0	0,5–0,6	0,3–0,7	0,2–0,6	<0,1–0,3	<0,1–0,5	<0,2	<0,2	–
	Снег, 1994, 1997	100–500	<1–7	100–670	<10–175	<10	<10–160	20–170	<10–115	60–115	<20–30	<20	100–440
Байкальский заповедник	Снег, 1994, 1997	10–170	<1–10	<10–150	<10–50	<10	<10–190	<10–55	<10–30	<10–60	<20	<20	18–50

\* В таблице представлены суммарные концентрации ПАУ, обнаруженных на твердых частицах и водной фазе снеговой воды: I – фенантрен, II – антрацен, III – флуорантен, IV – пирен, V – бензо[а]антрацен, VI – хризен, VII – бензо[б]флуорантен, VIII – бензо[к]флуорантен, IX – бензо[а]пирен, X – бензо[g,h,i]перилен, XI – индено[1,2,3-с,d]пирен.

На территории Байкальского заповедника накопление ПАУ не превышало пределов  $0,1 \pm 0,7$  мкг/л.

В пробах аэрозоля максимальные суммарные концентрации ПАУ от 7 до  $100 \text{ нг/м}^3$  (средняя величина  $53 \text{ нг/м}^3$ ) обнаружены при мониторинге окружающего воздуха в г. Слюдянка. На других станциях найдены более низкие уровни концентраций ПАУ (см. табл. 1). Число индивидуальных ПАУ, идентифицированных в составе аэрозольных частиц, варьировалось от 3 до 11 соединений, причем фенантрен, флуорантен и пирен присутствовали во всех образцах с концентрациями в пределах от 0,1 до  $12,5 \text{ нг/м}^3$ .

Как видно на рис. 2, имеет место достаточно надежная корреляция ( $R^2 = 0,9657$ ) между средней концентрацией ПАУ в аэрозольной части окружающего воздуха в течение зимнего периода времени и их уровнем аккумуляции в снежном покрове. Поэтому уровень аккумуляции ПАУ в снежном покрове как интегральная характеристика позволяет оценить среднюю величину загрязнения приземного аэрозоля. Учитывая, что в зимнее время года ПАУ практически полностью ассоциированы с твердыми частицами (до 95%), определение концентрации ПАУ в аэрозоле дает оценку уровня загрязнения этими веществами окружающего воздуха.

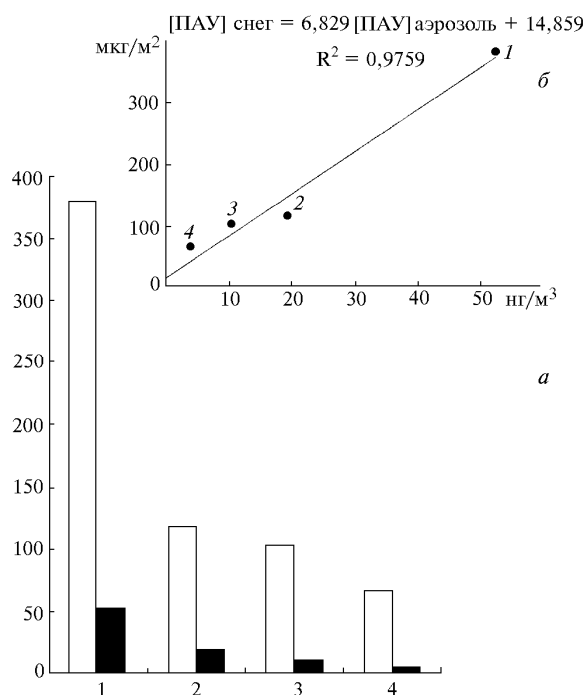


Рис. 2. Данные мониторинга снежного покрова и аэрозоля за сезон 1993/94 гг. на Южном побережье оз. Байкал. Средние суммарные концентрации ПАУ (а) и их взаимозависимость (б): □ – ПАУ в снежном покрове (мкг/м²); ■ – ПАУ в аэрозоле (нг/м³). 1 – г. Слюдянка, 2 – п. Листвянка, 3 – п. Танхой, 4 – г. Байкальск

Количественное обнаружение ПАУ на твердых частицах снежного покрова (до 70–90%) позволяет использовать математические модели распространения в приземном слое атмосферы твердых взвесей, выбра-

сываемых основными антропогенными источниками, для прогнозирования областей рассеивания ПАУ от источников их эмиссии. Такие модели для района Южного Байкала рассмотрены в работе [5]. Авторами показано, что в зимнее время года в условиях «Сибирского антициклона» твердые частицы газовых выбросов оседают главным образом в районе расположения их источников. Ветры с муссонной компонентой на Южном Байкале могут переносить загрязняющие вещества от источников эмиссии в сторону озера.

Экспериментально установленные уровни накопления ПАУ убедительно согласуются с результатами математического моделирования. Накопление ПАУ в снежном покрове практически ограничивается «городской чертой». А малая величина концентраций ПАУ в образцах снега, собранных на льду озера в районе г. Слюдянка и г. Байкальска, скорее результат более короткого времени накопления и нестабильности снежного покрова на льду, чем на побережье, а не отсутствие распространения ПАУ в данном направлении.

По соотношению индивидуальных ПАУ, обнаруженных в аэрозоле, – пирен/бензо[а]пирен и бензо[*g,h,i*]перилен/бензо[а]пирен – была предпринята попытка идентификации источников эмиссии. Как видно из табл. 2, преобладающий вклад ПАУ в состав аэрозоля в г. Слюдянка вносят котельные и домовые печи, а в п. Танхой – домовые печи. В г. Байкальске преобладающих источников эмиссии ПАУ идентифицировать не удалось вследствие низких уровней концентраций и возможного наложения выбросов различных источников – тепловых станций, целлюлозно-бумажного комбината, автотранспорта [6].

Таблица 2

Соотношение индивидуальных ПАУ в составе исследованных аэрозолей и в газовых выбросах различных источников

Станция мониторинга	Соотношение ПАУ	
	IV/IX	X/IX
Слюдянка	0,7–3,3	< 0,2–0,7
Листвянка	< 1–2,4	0,6
Танхой	< 1–2,0	< 2
Байкальск	< 1	< 2
Газовые выбросы		
Печи индивидуального отопления	1,5–5,2	0,15–0,93
Малые тепловые станции	–	0,46

Особо следует отметить относительно низкие концентрации ПАУ в аэрозоле и снежном покрове в районе г. Байкальска. Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат сжигает гигантские количества различных топлив при производстве целлюлозы (уголь, лигнин из черных шелоков, нефтепродукты, древесная кора). Наблюдаемый низкий уровень ПАУ может быть обеспечен как эффективной очисткой газовых выбросов, так и эмиссией продуктов горения в более высокие слои атмосферы и их рассеиванием на больших площадях.

Сравнительная оценка загрязнения ПАУ в районе Южного побережья оз. Байкал возможна с использованием двух величин: а) концентрации бензо[а]пирена в окружающем воздухе, как «индекс канцерогенности», б) скорости накопления ПАУ в снежном покрове.

В районе г. Слюдянка, где обнаружен максимальный уровень накопления ПАУ в снежном покрове, концентрация бензо[а]пирена в аэрозоле зафиксирована в достаточно широком интервале (табл. 3).

Таблица 3

**Концентрация бензо[а]пирена (Б[а]П) в окружающем воздухе**

Станция мониторинга	Год мониторинга	Б[а]П, нг/м <sup>3</sup>	Литература
Фоновый уровень			
Антарктида, ст. Молодежная	1980	0,02	[7]
Великие озера, США	1980	0,1–2	[8]
Боровое, Россия	1976–1983	0,3–0,5	[9]
Побережье оз. Байкал			
Слюдянка	1994–1995	0,3–20	–
Листвянка	1995–1996	< 0,02–5	–
Байкальск	1994–1995	< 0,02	–
Танхой	1994–1995	< 0,02–0,5	–
Городские районы			
Валенсия, Испания	1989	13	[10]
Иркутск, Россия	1995–1996	10–22	–

Минимальные величины соответствуют уровню концентраций, обнаруживаемых в фоновых районах, максимальные – величине загрязнения атмосферы крупных промышленных центров, что свидетельствует об определенной периодичности высоких концентраций ПАУ в окружающем воздухе и о значительных очищающих возможностях атмосферы. Средняя концентрация бензо[а]пирена имеет величину, равную 0,8 нг/м<sup>3</sup>, что меньше уровня ПДК (предельно допустимая концентрация) в окружающем воздухе, установленной законодательно в России и равной 1 нг/м<sup>3</sup>. В районах г. Байкальска, п. Танхой зарегистрированные концентрации бензо[а]пирена в аэрозольной части окружающего воздуха близки к значениям, определенным в фоновых районах (см. табл. 3).

Таблица 4

**Скорости накопления ПАУ в снежном покрове (мкг/м<sup>2</sup> в неделю)**

Станция мониторинга	ПАУ			
	I	III	IV	IX
Слюдянка	0,4–7,3	0,5–12,6	0,1–6,5	0,1–1,6
Листвянка	0,6–2,3	0,2–1,6	0,6–1,7	0,1–0,4
Байкальск	0,2–1,0	0,2–0,8	0,1–0,4	0,2–0,5
Танхой	0,2–0,6	0,6–1,2	0,5–1,2	0,2–0,8
Иркутск	4,2–20	3,0–15,3	2,2–15,6	0,5–1,3
Sault Ste. Marie, Канада*	2,2–34	1,5–64	0,9–37	0,5–5,5
Берлин, Франкфурт, Дюссельдорф, Германия**	–	4,5–15,4	2,7–9,8	0,5–2,0
Байкальский заповедник	–	0,1–0,3	–	0,02
Фоновый уровень	–	0,14–0,33	–	< 0,001–0,022*

\* Данные работы [11].

\*\* Средние величины для Берлина, Франкфурта, Дюссельдорфа; данные работы [12].

Скорости накопления в снежном покрове бензо[а]пирена и флуорантена в районе г. Слюдянка, г. Байкальска, п. Листвянка, п. Танхой превышают скорости накопления этих загрязняющих веществ в фоновых районах, но почти в 5–30 раз меньше, чем в промышленных районах Прибайкалья, например в г. Иркутске и г. Шелехове, а также промышленных центрах Западной Европы (табл. 4). Эти данные свидетельствуют о меньшем потоке экотоксикантов из атмосферы на подстилающую поверхность и, следовательно, о меньшем загрязнении окружающего воздуха. На территории Байкальского заповедника скорости накопления ПАУ в снежном покрове сравнимы с их скоростями в фоновых районах.

Следует обратить внимание, что уровень накопления ПАУ (см. табл. 1) в снежном покрове в районах расположения их источников вследствие длительного зимнего периода (150–200 дней) одного порядка с уровнем накопления в промышленных, коммерческих и жилых районах крупных городов [10,11]. Это может быть причиной резкого повышения уровня концентрации ПАУ в талых водах в весеннее время. В то же время, учитывая, что ПАУ имеют ограниченную растворимость в воде и их преобладающая часть сорбирована на твердых частицах, большая часть этих экотоксикантов останется на поверхности побережья или перейдет в донные отложения озера и его притоков.

**Заключение**

В снежном покрове Южного побережья оз. Байкал в районах расположения потенциальных источников идентифицированы 11 ПАУ, рекомендованных для постоянного контроля в объектах окружающей среды. Максимальные уровни накопления обнаружены в районе г. Слюдянка, при скоростях накопления в 5–30 раз меньших, чем в промышленных районах Прибайкалья. На территории Байкальского заповедника скорости аккумуляции ПАУ близки к их величинам в фоновых районах.

На основании мониторинга ПАУ в снежном покрове и данных численного моделирования распространения твердых взвесей газовых выбросов сделан вывод о локальном характере загрязнения снежного покрова и приземного аэрозоля, что в условиях длительного зимнего периода и малой величины площадей рассеивания выбросов приводит к высокому уровню накопления ПАУ в районах расположения источников их эмиссии.

К основным источникам ПАУ отнесены малые котельные, печи индивидуального отопления, использующие уголь в качестве топлива. Поэтому усовершенствование технологии сжигания топлива и системы очистки газовых выбросов, замена топлива – угля на газ и использование электроэнергии для отопления будут способствовать уменьшению уровня загрязнения ПАУ исследованных районов.

1. *Sources and environmental fate. Hazards to health and the environment. Present and future regulations // Proceedings. Workshop on polyaromatic hydrocarbons (PAH). November 11–13. Oslo, Norway. Paris commission, 1991. 6 p.*
2. *Zander M. The handbook of environmental chemistry. Berlin; Hedelberg; New-York: Springer-Verlag, 1980. V. 3. Part. A. P. 109–131.*
3. *Василенко Н.В., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 181 с.*
4. *Gorshkov A.G., Marinayte I.I., Obolkin V.A., Baram G.I., Khodger T.V. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the surface aerosol of the southern coast of lake Baikal // Proceedings of Conference «Nucleation and Atmospheric Aerosol» / Eds. M. Kulmala and P.E. Wagner. Helsinki, 1996. P. 5997–6000.*
5. *Аргучинцев В.К., Аргучинцева А.В., Макухин В.Л. // География и природные ресурсы. 1995. N 1. С. 152–158.*
6. *Hangerbranck R.P., Von Lihmden D.J., Meeker J.E. Sources of polynuclear hydrocarbons in the atmosphere // Public Health Service Publ. Cincinnati, OH. 1967. N 20. 9990AP–33.*
7. *Шилина А.Л. Миграция бенз[а]пирена в окружающей среде. Комплексный глобальный мониторинг загрязнения окружающей среды // Труды II Международного симпозиума. Л.: Гидрометеоздат, 1980. С. 238–242.*
8. *Eisenreich S.J., Looney B.B., Thornton J.D. // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 30–38.*
9. *Афанасьев М.И., Вулых Н.К., Загрузина А.Н., Теплецкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновое содержание хлорорганических соединений и 3,4-бензопирена в природных средах (по мировым данным). Сообщение 2 // Мониторинг фоновое загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоздат, 1984. С. 35–48.*
10. *Escriva C., Morales M., La Orden A., Manes J. & Font G. Deter // Fresenius J. Anal. Chem. 1991. V. 339. P. 743–745.*
11. *Boom A. & Marsalek J. // Sci. Total. Environ. 1988. V. 74. P. 133–148.*
12. *Seifert B. & Lahmann E. Luftstaub-Untersuchungen mit der Hochleistungs-Fluessigkeits-Chromatographie // Luftverunreinigung durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. V.D.I. Berichte, Duesseldorf, 1980. N 358. P. 127–131.*

Лимнологический институт СО РАН,  
Иркутск

Поступила в редакцию  
4 февраля 1998 г.

*A.G. Gorshkov, I.I. Marinayte, V.A. Obolkin, G.I. Baram, T.V. Khodzher. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Snow Cover of the Southern Coast of Lake Baikal.*

The determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) was carried out in the snow cover of the southern coast of lake Baikal. It was found that snow cover pollution is localized due to small area of PAHs distribution, a long winter period (150–200 days) results in a high level of PAHs accumulation in the area of their emission sources. Maximal PAHs amount (11 compounds considered as priority pollutants) are found in Slyudyanka – total PAH accumulation is determined at the level of 380 µg/m<sup>2</sup>; accumulation rate of benzo[a]pyrene 0,01–1,6 µg/m<sup>2</sup>·week, fluoranthene 0,5–12,6 µg/m<sup>2</sup>·week.