

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА КАК ПОКАЗАТЕЛИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКОЙ АТМОСФЕРЫ

© 2011 И.М. Котельникова, Н.Г. Куимова, Л.М. Павлова, А.Г. Сергеева,
Л.П. Шумилова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Поступила в редакцию 27.04.2011

В снежном покрове г. Благовещенска определено содержание высокотоксичных органических соединений – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Методом высоко эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) установлены концентрации 16 видов ПАУ – приоритетных загрязнителей. Суммарное содержание и состав отдельных молекулярных видов различались в зависимости от района города. Максимальная суммарная концентрация ПАУ в снежном покрове достигала 0,0085 мг/кг, что свидетельствует о загрязнении атмосферы этими соединениями. Наличие токсичных бенз(а)пирена и дибенз(а,һ)антрацена может представлять угрозу для здоровья населения.

Ключевые слова: *полициклические ароматические углеводороды, снежный покров, атмосфера, городская среда*

Твердые выбросы поступают в атмосферу в результате природных геохимических и биологических процессов, таких, как выветривание почв, вулканическая деятельность, лесные пожары [1]. Большое количество техногенных загрязнителей регистрируется в воздушных бассейнах городов. Основная часть выбросов формирует аэрозоль – смесь твердых и жидких частиц, находящихся во взвешенном состоянии [1]. Очень мелкие частицы с размерами фракций от 0,1 до 1 мкм неэффективно удаляются из атмосферы и продолжительное время пребывают в ней. Установлено, что частицы размером меньше, чем 2,5 мкм в диаметре, оказывают значительное влияние на респираторную и сердечно-сосудистую системы [2], что обусловлено содержанием ряда металлов и органических веществ в них. Органические компоненты атмосферных твердых частиц составляют от 10% до 70% по сухой массе. На

твердых частицах аэрозоля сорбируется 90-95% полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – высокотоксичных органических соединений, поступающих в окружающую среду при сжигании топлива и с транспортными выхлопами [3]. К приоритетным загрязнителям окружающей среды относят 16 ПАУ. Эти поллютанты включены в список стойких органических загрязнителей (persistent organic pollutants), которые характеризуются высокой токсичностью, персистентностью, способностью к биоаккумуляции и биоконцентрированию [3]. ПАУ обнаруживаются не только в компонентах городской среды, но даже в отдаленных арктических районах, куда потоки воздуха приносят их из загрязненных территорий вместе с твердыми частицами [4].

Информация о качестве воздуха может быть получена при анализе атмосферных осадков. При снегопаде снежные хлопья очищают атмосферу более эффективно, чем капли дождя, благодаря большей площади поверхности и высокой пористости [5]. В зимнее время года происходит аккумуляция ПАУ в снежном покрове, который является накопителем аэрозольных частиц. Проба снега по всей его толщине может характеризовать загрязнение за период, прошедший от образования устойчивого снежного покрова до момента отбора образца [6].

В г. Благовещенске, областном центре Амурской области, вклад в загрязнение среды вносят автомобильный транспорт (85 тыс. автомобилей на 211 тыс. жителей), котельные

Котельникова Ирина Михайловна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии. E-mail: irina.kotelnikova@gmail.com
Куимова Наталья Григорьевна, кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии. E-mail: ngkuimova@mail.ru
Павлова Людмила Михайловна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией биогеохимии. E-mail: pav@ascnet.ru
Сергеева Алена Геннадьевна, младший научный сотрудник лаборатории биогеохимии. E-mail: skomoroshko@mail.ru
Шумилова Людмила Павловна, инженер лаборатории биогеохимии. E-mail: shumilova85@mail.ru

ряда предприятий, отопление частного сектора и теплоэлектроцентраль (ТЭЦ), расположенная в черте города. Основная эмиссия загрязняющих веществ поступает от Благовещенской ТЭЦ – 18,8 тыс. т из общего количества 32,724 тыс. т веществ в год [7]. В г. Благовещенске, как и в других малых и средних городах Сибири и Дальнего Востока, довольно велика доля отопительной системы частного сектора, однако в отличие от выбросов ТЭЦ печные дымы не подвергаются очистке. Проведенный ранее анализ элементного состава снега и почвы в разных функциональных зонах г. Благовещенска показал, что эти природные среды характеризуются низким содержанием токсичных металлов [8, 9]. Присутствуют также локальные участки высокого загрязнения, обусловленного близостью к объектам топливно-энергетического комплекса; в зону негативного воздействия попадают рекреационные и жилые районы.

Цель работы: определение загрязнения воздушной среды г. Благовещенска ПАУ.

В зимний период нами был выполнен анализ снежного покрова из разных районов города, различающихся по источникам загрязняющих веществ и степени удалённости от Благовещенской ТЭЦ.

Материал и методы. Отбор проб снега проводили по радиальной сетке от ТЭЦ в основных функциональных зонах центральной части города: промышленной (район ТЭЦ, ул. Загородная); селитебно-транспортной (кольцевая автомагистраль; ул. Конная); парково-рекреационной (Городской, Первомайский парки). Пробы отбирали перед началом снеготаяния в марте на всю глубину снежного покрова методом конверта со стороной 10 м. Объединённую пробу составляли путем смешивания точечных проб с одной учетной площадки. Для определения твердого осадка, основных элементов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) и органического вещества отбирали пробу снега массой 6 кг, для определения ПАУ – 1 кг. Отбор проводился в соответствии с РД 52.04.186-89 часть 2 п. 5.1.2 «Организация наблюдений и отбор проб на снегомерных маршрутах» [10]. Предварительную обработку снега проводили по РД 52.04.186-89 часть 2 п. 5.1.3 «Предварительная обработка проб на метеостанциях (постах) при выполнении программы первого рода» [10].

Для получения твердого осадка пробы снега растапливали при комнатной температуре и фильтровали через фильтр «синяя лента» [11]. Осадок на фильтрах высушивали до постоянного веса при температуре 100°C . Силикатный анализ твердого осадка проводили в

соответствии с инструкцией [12]. Содержание органического вещества определяли как потери при прокаливании. Для определения ПАУ предварительная обработка снега заключалась в его растапливании и одновременной фильтрации. По окончании фильтрации фильтр с осадком оставляли в воронке для просушивания в течение суток, затем досушивали в сушильном шкафу 3-4 часа при температуре 50°C . Экстракцию ПАУ в гексан с частиц, осажденных на фильтре, проводили в ультразвуковой установке УМ-4. Измерение массовых концентраций ПАУ выполнено согласно М 02-902-143-07 [13]. Хроматографический анализ проводился на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с диодно-матричным детектором SPD-M20A, колонка для ВЭЖХ Supelcosil LC-18 длина 250 мм, диаметр 4,6 мм, температура 40°C , скорость потока 1 мл/мин, подвижная фаза ацетонитрил-вода в градиентном режиме разделения. Для градуировки прибора использовали набор стандартных образцов растворов полиядерных ароматических углеводородов в ацетонитриле (ООО «Экохим», г. С.-Петербург).

Результаты и обсуждение. В снежном покрове разных функциональных зон г. Благовещенска твердый осадок по массе составлял от 0,059 г/кг снега - Городской парк, до 2,072 г/кг снега – ул. Конная, район с печным отоплением (рис. 1). Значительные различия в весе осадка объясняются разным соотношением его составных частей – продуктов неполного сгорания угля (сажа), полуторных оксидов основных элементов – силикатов, оксидов алюминия, железа (рис. 2). Практически на всей центральной территории города твердый осадок более чем на 70% состоял из минеральных веществ, в первую очередь из SiO_2 (рис. 2). Исключение составлял осадок из снежного покрова зоны действия ТЭЦ, в составе которого содержалось около 49% продуктов неполного сгорания угля (сажа). Суммарное содержание 16 ПАУ представлено на рис. 1. Максимальное содержание ПАУ установлено в снежном покрове, собранном в подфакельной зоне ТЭЦ и в районе кольцевой автомагистрали – зоне интенсивного движения транспорта, где оно достигает 0,0085 мг/кг. Высокое содержание ПАУ обнаружено и в районах, располагающихся по розе ветров от ТЭЦ (ул. Загородная и Городской парк). В Первомайском парке и на ул. Конной суммарное содержание ПАУ значительно меньше – 0,00015 мг/кг. В этих точках основной вклад в загрязнение вносят выбросы от домовых печей частного сектора. Возможно низкое суммарное

содержание ПАУ объясняется значительно меньшим количеством сжигаемого топлива по сравнению с топливом, сгораемым на ТЭЦ. Но даже в местах с самыми низкими суммарными концентрациями ПАУ обнаруженный уровень в десятки раз превышает содержание ПАУ в снежном покрове фоновых территорий. Так, в нетронутой окружающей среде, такой как полярный снег Гренландии, уровень ПАУ варьирует от

0,1 до 11 нг/кг со средним значением 1,36 нг/кг [14]. В отдаленных высокогорных альпийских районах средняя суммарная концентрация ПАУ составляет 49 ± 22 нг/кг [15]. В средних по высоте горных массивах, таких как Пиренеи, Альпы, Каледония суммарная концентрация ПАУ находится в пределах от 6 до 33 нг/кг [16].

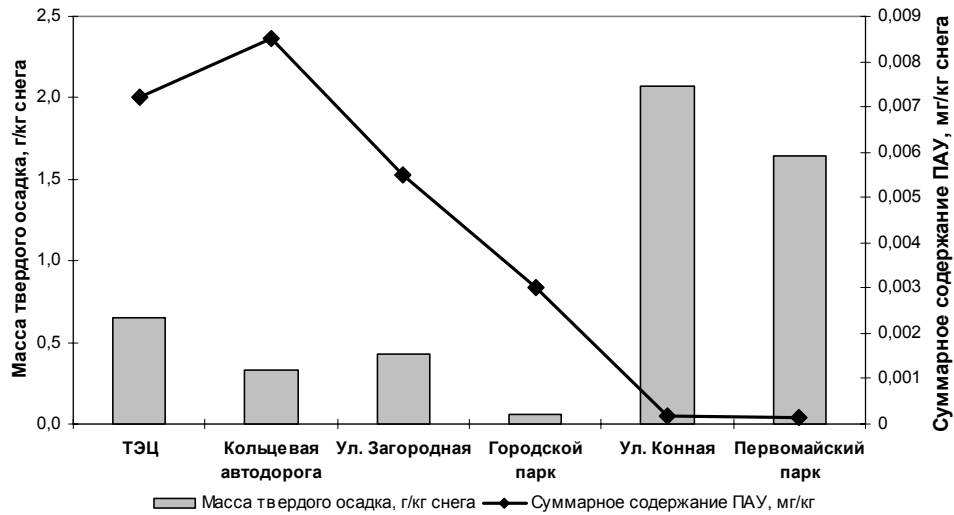


Рис. 1. Масса твердого осадка и суммарное содержание ПАУ в снежном покрове г. Благовещенска

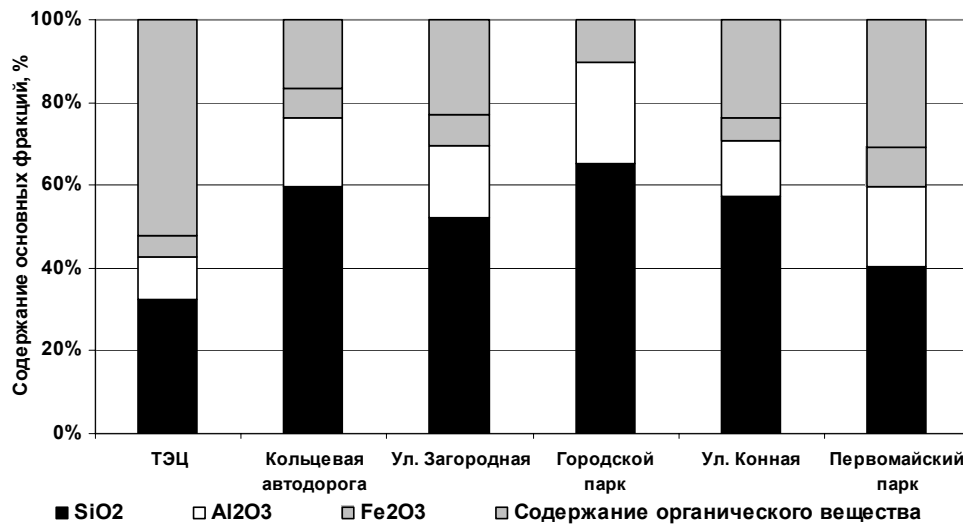


Рис. 2. Состав твердого осадка из снежного покрова г. Благовещенска

Если загрязнение атмосферы г. Благовещенска ПАУ сравнивать с крупными городами, то ситуация выглядит не столь удручающе. В атмосфере многих крупных городов суммарная концентрация ПАУ превышает в разы суммарное содержание ПАУ, накопленное в течение всего зимнего периода в снежном покрове г. Благовещенска. Так, в атмосфере г.

Харбин (северо-восточный Китай) зимой средняя общая концентрация суммарных ПАУ варьировала от 5,14 до 277,55 мг/кг и была сравнима с таковой в г. Даляне (крупный город северо-востока Китая) и г. Сеуле (Корея) [17]. В атмосфере субтропического г. Гуанчжоу на юге Китая была зафиксирована более высокая средняя суммарная концентрация ПАУ [17].

Качественный состав ПАУ в образцах снежного покрова г. Благовещенска приведён в табл. 1. Вблизи ТЭЦ и точках отбора проб, расположенных по розе ветров от ТЭЦ – ул. Загородной, кольцевой автодороги, Городском парке присутствуют в разных концентрациях все 16 ПАУ. В районе с печным отоплением (ул. Конная) обнаруживаются 13 ПАУ, но в низких концентрациях. В снежном покрове Первомайского парка, расположенном на значительном расстоянии от ТЭЦ, обнаружены только отдельные молекулярные виды. Доминирующими видами ПАУ в снеге г. Благовещенска были дибенз(a,h)антрацен,

бенз(a)антрацен, пирен, фенантрен, флуорантен. Главным видом ПАУ практически во всех точках обследования был высокомолекулярный дибенз(a,h)антрацен, за исключением кольцевой автодороги. В этом месте главными ПАУ были более низкомолекулярные виды – фенантрен и флуорантен. Поскольку источником происхождения ПАУ с 4-6 кольцами считают продукты сгорания твердого топлива [18], доминирующие в снежном покрове виды ПАУ имеют пирогенное происхождение. Основным источником эмиссии этих ПАУ в атмосферу г. Благовещенска является ТЭЦ.

Таблица 1. Содержание полициклических ароматических углеводородов в снежном покрове г. Благовещенска

Место отбора проб	ТЭЦ	кольцевая автодорога	ул. Загородная	Городской парк	ул. Конная	Первомайский парк
ПАУ, массовая концентрация, мкг/кг						
нафталин	следы	-	следы	-	-	-
аценафтилен	следы	следы	следы	следы	следы	-
бифенил	0,08796	0,32392	0,17671	0,0406	0,00062	-
2-метилнафталин	следы	следы	следы	-	-	-
флуорен	следы	-	следы	следы	-	-
фенантрен	0,2484	2,55992	0,029161	0,316	0,00135	0,0054
антрацен	0,0236	0,18986	0,00544	0,0265	0,00823	0,0083
флуорантен	0,5121	1,85462	0,7285	0,4947	0,01445	-
пирен	0,3118	0,94435	0,31096	0,2712	0,01345	0,0253
хризен	0,1526	0,385355	0,202405	0,1191	0,0073	-
бенз(a)антрацен	0,4007	0,96092	0,43229	0,2631	0,01284	-
бенз(b)-флуорантен	0,1903	0,49079	0,24018	0,1652	0,01798	-
бенз(k)-флуорантен	0,1215	0,21214	0,135068	0,0732	0,00581	-
бенз(a)пирен	0,0045	0,05850	0,02488	0,0190	0,0025	-
дибенз(a,h)-антрацен	5,1908	0,565586	3,18072	1,2382	0,07727	0,1095
дибенз(g,h,i)-перилен	следы	следы	следы	следы	следы	-

Фенантрен и флуорантен обычно встречаются в окружающей среде и в местах с интенсивным движением автомобильного транспорта [18]. В выхлопных газах автомобилей идентифицированы до 150 ПАУ, причем содержание фенантрена, флуорантена, пирена в десятки раз больше, чем бенз(a)пирена [3]. Концентрация бенз(a)пирена в снежном покрове г. Благовещенска составляет от 0 до 0,058 мкг/кг с максимальным его содержанием в районе кольцевой автодороги (табл. 1). В России содержание бенз(a)пирена нормируется для почв – ПДК 0,02 мг/кг, для воды – ПДК 0,005 мкг/л и для воздуха – 1 нг/м³ (среднесуточная), тогда как содержание бенз(a)пирена в снежном покрове не регламентируется. В

США максимальный уровень загрязнения воды бенз(a)пиреном не должен превышать 0,2 мкг/л. Агентство по охране окружающей среды США опубликовало результаты 6-летнего мониторинга 28578 поверхностных и подземных водных систем [19], в результате которого установлена средняя концентрация бенз(a)пирена в воде – 0,07 мкг/л. Сравнивая обнаруженные нами концентрации бенз(a)пирена в снежном покрове г. Благовещенска с допустимыми концентрациями в воде и почве, можно считать, что уровень загрязнения бенз(a)пиреном окружающей среды г. Благовещенска в принципе не превышает допустимых значений.

Из списка приоритетных ПАУ бенз(а)пирен относится к наиболее опасным канцерогенам. По биологическому действию с ним может сравниться только дибенз(а,h)антрацен, который является доминирующим в снежном покрове г. Благовещенска, хотя его содержание значительно варьирует в зависимости от функциональных зон города (табл. 1). Наиболее часто встречаемые ПАУ в снежном покрове г. Благовещенска (фенантрен, пирен и флуорантен), доминируют и в природных средах. Они найдены в снегах Арктики [14] и высокогорных Альп [15, 16], а также эти же виды ПАУ преобладали в снежном покрове урбанизированных территорий г. Иркутска и г. Шелехова [20], в зимние месяцы в атмосферном воздухе городов Китая – Харбине, Даляне [17] и городов Японии [21]. Все эти данные, безусловно, отражают тот факт, что в зимний период основным источником эмиссии ПАУ в окружающую среду выступают выбросы от сжигания твердого топлива ТЭЦ и домовыми печами, так как 60% от суммарных выбросов ПАУ за весь цикл горения топлива составляют именно фенантрен, флуорантен и пирен [22]. Фотохимическая трансформация ПАУ в воздухе или метаболические реакции в организме человека образуют токсичные хиноновые структуры, вызывающие окислительный стресс и мутагенный эффект [23]. В атмосфере ПАУ вступают в реакции с оксидами азота и кислородными радикалами, образуя новые молекулярные виды (нитро-, amino-, оксипроизводные), более токсичные и мутагенные [21]. Все это представляет риск для здоровья человека и способствует возникновению респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний [23].

Выводы: количественное поступление ПАУ как суммарных, так и нормируемого бенз(а)пирена в снежный покров и, следовательно, в атмосферу г. Благовещенска за зимний период относительно невелико. Максимальное содержание ПАУ достигает 0,0085 мг/кг снега в снежной толще подфакельной зоны ТЭЦ и зоне интенсивного движения транспорта. Доминирующими видами ПАУ в снеге г. Благовещенска были дибенз(а,h)антрацен, бенз(а)антрацен, пирен, фенантрен, флуорантен. Домовые печи частного сектора вносят незначительный вклад в эмиссию ПАУ в атмосферу г. Благовещенска. Однако даже невысокие суммарные концентрации ПАУ в окружающей среде представляют угрозу для здоровья населения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Андруз, Дж. Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс. – М.: Мир. 1999. 271 с.
2. Schawartz, J. Is daily mortality associated specifically with fine particles? / J. Schawartz, D.W. Dockery, L.M. Neas // Journal of Air and Waste Management Association. 1996. Vol. 46. P. 927-939.
3. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. – М.: Бином. Лаборатория знаний. 2009. 323 с.
4. Jaffrezo, J.I. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland – geochemical use of these atmospheric tracers / J.I. Jaffrezo, M.P. Clain, P. Masclet // Atmospheric Environment. 1994. Vol. 28. P. 1139-1145.
5. Franz, T.P. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota / T.P. Franz, S.J. Eisenreich // Environmental Science and Technology. 1998. Vol. 32. P. 1771-1778.
6. Негрбов, О.П. Снежный покров как индикатор состояния атмосферного воздуха в системе социально-гигиенического мониторинга / О.П. Негрбов, И.К. Астанин, В.С. Стародубцев, Н.Н. Астанина // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 149-153.
7. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Амурской области за 2002 год. – Благовещенск: ГУПР по Амурской области. 2003. 150 с.
8. Куимова, Н.Г. Особенности химического и микробиологического состава снежного покрова г. Благовещенска / Н.Г. Куимова, В.И. Радомская, Л.М. Павлова и др. // Экология и промышленность России. 2007. Февраль. С. 30-33.
9. Катола, В.М. Токсичные металлы в окружающей среде Благовещенска // Экология и промышленность России. 2010. Март. С. 27-29.
10. РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». – М., 1991.
11. Василенко, Н.В. Мониторинг загрязнения снежного покрова / Н.В. Василенко, И.М. Назаров, И.О. Фридман. – Л.: Гидрометеоздат, 1985. 181 с.
12. Инструкция НСАМ № 138-Х. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов. – М.: ВИМС, 1976. 58 с.
13. М 02-902-143-07 «Снежный покров. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». – СПб, 2007.
14. Ram, K. Photochemistry of phenanthrene, pyrene and fluoranthene in ice and snow / K. Ram, C. Anastasio // Atmospheric Environment. 2009. Vol. 43. P. 2252-2259.
15. Gabrieli, J. Occurrence of PAH in the seasonal snowpack of the Eastern Italian Alps / J. Gabrieli, F. Decet, A. Luchetta et al. // Environmental Pollution 2010. Vol. 158. P. 3130-3137.
16. Carrera, G. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas / G. Carrera, P. Fernandez, R.M. Vilanova, J.O. Grimalt // Atmospheric Environment. 2001. Vol. 35. P. 245-254.

17. Ma, W.-L. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China / W.-L. Ma, Y.-F. Li, H. Qi et al. // *Chemosphere*. 2010. Vol. 79. P. 441-447.
18. Hanedar, A. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey / A. Hanedar, K. Alp, B. Kaynak et al. // *Atmospheric Research*. 2011. Vol. 99. P. 391-399.
19. Contaminants for the Second Six-Year Review of National Primary Drinking Water Regulations. Contaminant Occurrence Support / EPA-OGWDW. October 2009. URL: http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/regulatingcontaminants/sixyearreview/second_review/upload/6YearCategory2Report_final.pdf
20. Маринайте, И.И. Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Часть II. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове промышленных центров / И.И. Маринайте, А.Г. Горшков // *Оптика атмосферы и океана*. 2002. Т. 15, № 5-6. С. 450-455.
21. Liu, Y. Distribution and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in airborne particulates of East Asia / Y. Liu, L. Liu, J.M. Lin et al. // *China Particuology*. 2006. Vol. 4, №. 6. P. 283-292.
22. Филиппов, С.П. Экспериментальное определение выбросов сажи и ПАУ котельными и домовыми печами / С.П. Филиппов, П.П. Павлов, А.В. Кейко и др. // *Известия РАН. Энергетика*. 2000. № 3. С.107-117.
23. Wei, Y. Personal exposure to particulate PAHs and anthraquinone and oxidative DNA damages in humans / Y. Wei, I.-K. Han, M. Hu et al. // *Chemosphere*. 2010. Vol. 81. P. 1280-1285.

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN FIRM PARTICLES OF SNOW COVER AS THE INDICATORS OF CITY ATMOSPHERE POLLUTION

© 2011 I.M. Kotelnikova, N.G. Kuimova, L.M. Pavlova, A.G. Sergeeva,
L.P. Shumilova

Institute of Geology and Nature Management FEB RAS, Blagoveshchensk

In a snow cover of Blagoveshchensk the maintenance of highly toxic organic connections – polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) is defined. By method of highly effective liquid chromatography (HELC) it was established concentration of 16 kinds of PAH – priority pollutants. The total maintenance and structure of separate molecular kinds differed depending on a district of the city. PAH maximum total concentration in snow cover reached 0,0085 mg/kg that testifies to atmosphere pollution by these connections. Presence of toxic benz (a) pyren and dibenz(a, h)anthrazene can pose threat for population health.

Key words: *polycyclic aromatic hydrocarbons, snow cover, atmosphere, city environment*

Irina Kotelnikova, Candidate of Biology, Senior Research Fellow at the Biogeochemistry Laboratory. E-mail: irina.kotelnikova@gmail.com

Nataliya Kuimova, Candidate of Biology, Associate Professor, Senior Research Fellow at the Biogeochemistry Laboratory. E-mail: ngkuimova@mail.ru

Lyudmila Pavlova, Candidate of Biology, Senior Research Fellow, Chief of the Biogeochemistry Laboratory. E-mail: pav@ascnet.ru

Alyona Sergeeva, Minor Research Fellow at the Biogeochemistry Laboratory. E-mail: skomoroshko@mail.ru

Lyudmila Shumilova, Engineer at the Biogeochemistry Laboratory. E-mail: shumilova85@mail.ru