

УДК 504.42.054:547.66(265.54.04)

Ю.В. КУДРЯШОВА, Т.Л. ЧИЖОВА, П.Я. ТИЩЕНКО

Сезонная изменчивость загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами залива Посьета (залив Петра Великого, Японское море)

По результатам анализа 13 соединений полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в образцах поверхностной воды и взвеси, отобранных в зал. Посьета в 2013 г., найдено, что суммарная концентрация ПАУ варьировала от 8,4 до 26,5 нг/л. Анализ проводился методом ВЭЖХ-ФД. Рост содержания ПАУ в течение холодного периода года связывается с выбросами котельных и домашнего отопления. Расчет концентрационных отношений показал, что зимой и весной ПАУ были петрогенного и пирогенного, летом и осенью – только пирогенного происхождения.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, сезонная изменчивость, поверхностные воды, зал. Посьета (зал. Петра Великого, Японское море).

Seasonal variability of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution of the Posiet Bay (the Peter the Great Bay, the Sea of Japan). Yu.V. Koudryashova, T.L. Chizhova, P.Ya. Tishchenko (V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

The study of the seasonal variability of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) concentrations in the Posiet Bay surface water has shown that the concentration of 13 PAHs in 2013 varied from 8.4 to 26.5 ng/l. The analysis was carried out by high performance liquid chromatography (HPLC) method. The increasing of the PAH content during cold period was associated with the emissions of boiler houses and domestic heating systems. The calculation of the PAH isomeric ratios has demonstrated both petrogenic and pyrogenic origin of the PAHs in winter and spring. However in summer and autumn the PAHs were derived from combustion only.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, seasonal variability, surface waters, the Posiet Bay (the Peter the Great Bay, the Sea of Japan).

Введение

Полициклические ароматические углеводороды – широко распространенные в окружающей среде стойкие органические загрязнители, для которых характерна структура из двух и более конденсированных ароматических колец. ПАУ образуются в результате неполного сгорания любой органической материи (пирогенные ПАУ), также они входят в состав ископаемого топлива, например такого, как нефть или уголь (петрогенные ПАУ). Полиарены могут быть чрезвычайно устойчивыми в любой среде, и при систематическом их образовании существует опасность накопления этих соединений в природных объектах. При этом часть ПАУ в различной степени токсична, а некоторые из них

*КУДРЯШОВА Юлия Владимировна – научный сотрудник, ЧИЖОВА Татьяна Леонидовна – научный сотрудник, ТИЩЕНКО Павел Яковлевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: koudryashova@poi.dvo.ru

(например, бензо(а)пирен, который относится к веществам первого класса опасности) являются сильными канцерогенами. Таким образом, ПАУ могут негативно влиять на живые организмы и экосистему в целом [4].

В морскую среду ПАУ поступают главным образом из атмосферы с аэрозольными частицами (основной источник загрязнения для открытого моря), а также непосредственно через атмосферно-водный обмен или со стоком рек, что актуально для прибрежных регионов. Также возможно прямое поступление ПАУ вследствие разливов нефти и нефтепродуктов при их транспорте или при утечке топлива с судов. Соответственно поверхностные воды являются для ПАУ главными «воротами» при вхождении их в глубь морей и океанов [9].

Исследование временной изменчивости концентрации ПАУ показало, что на их содержание в окружающей среде влияют климатические характеристики исследуемого региона: в холодный период наблюдается увеличение концентраций полиаренов [13]. Такая закономерность связана с тем, что к постоянно действующим природным и антропогенным источникам загрязнения (индустриальные, транспортные выбросы и т.д.) добавляется эмиссия ПАУ из местных и центральных отопительных систем.

При изучении атмосферы Японского моря и территорий, прилегающих к нему, также обнаружено повышение содержания полиаренов на аэрозолях в холодный период, причем показано, что такая тенденция обусловлена не только действием локальных систем отопления, но и влиянием трансграничного переноса ПАУ с северо-восточными ветрами с более загрязненной территории Китая [8]. Однако исследование сезонной изменчивости содержания ПАУ в водной среде для Дальневосточного региона представлено единичными работами. В частности, для р. Туманная, самой крупной в япономорском бассейне, показано, что одним из факторов, влияющих на сезонное содержание полиаренов в речной воде, является наличие ледяного покрова, способного накапливать ПАУ [6].

Зал. Посьета, занимающий юго-западную часть шельфа зал. Петра Великого, отличается высоким биоразнообразием. В настоящее время здесь развивается марикультурное хозяйство. Для сохранения экосистемы залива необходимы знания о его загрязнении, в том числе и такими органическими загрязнителями, как ПАУ. Цель данной работы – изучение уровня загрязнения поверхностных вод зал. Посьета полициклическими ароматическими углеводородами в разные сезоны.

Материалы и методы

Образцы воды и взвеси отбирали в зал. Посьета (бухты Экспедиции, Новгородская, Рейд Паллада) в феврале, мае, июле и ноябре 2013 г. (рис. 1). Отбор образцов в разные сезоны производили батометрами Нискина с научно-исследовательских судов, а также с ледового покрова залива зимой. Пробоподготовка образцов воды и взвеси, их экстракция и определение концентрации полиаренов проводились по методам, описанным в работах [5, 10].

Для растворенной и взвешенной форм ПАУ (РПАУ и ВПАУ) идентифицировано 15 полиаренов: с 2 кольцами – нафталин (Nap); с 3 кольцами – аценафтен (Ace), флуорен (Fle), фенантрен (Phe), антрацен (Ant); с 4 кольцами – флуорантен (Flu), пирен (Pyr), бенз[а]-антрацен (BaA), хризен (Chr); с 5 кольцами – бенз[к]флуорантен (BkF), бенз[б]флуорантен (BbF), бенз[а]пирен (BaP), дибенз[а,h]антрацен (DBA); с 6 кольцами – бенз[ghi]перилен (BPe), индено[1,2,3-сd]пирен (IDP).

Количественно не идентифицированы: Nap во всех формах – вследствие низкого извлечения, Phe в растворенной форме – вследствие плохого разделения пика Phe на хроматографической колонке. Исходя из этого в данной работе анализируются и обсуждаются по 13 соединений РПАУ и ВПАУ (без Nap и Phe).



Рис. 1. Карта станций пробоотбора воды и взвеси в зал. Посьета

Результаты и обсуждение

Содержание и композиционный состав ПАУ. Суммарная концентрация 13 ПАУ в воде и взвеси поверхностных вод залива в течение года изменялась от 8,4 до 26,5 нг/л, средняя годовая концентрация составила 18,7 нг/л (рис. 2). Наименьшее содержание полиаренов зафиксировано в июле, максимальное – в мае. Можно отметить, что концентрации зимой были ненамного меньше, чем весной (26,15 нг/л и 26,56 нг/л соответственно). Наибольшее содержание во все сезоны пришлось на растворимую фазу, концентрации ПАУ в которой изменялись от 6,9 нг/л (июль) до 25,2 нг/л (май). Во взвеси минимальные концентрации ПАУ были весной (1,34 нг/л), при этом они незначительно отличались от летних. Максимум ВПАУ (3,1 нг/л) обнаружен в феврале. Таким образом, наблюдаемое повышение уровня ПАУ, начинающееся осенью, обусловлено выбросами отопительных систем. Однако максимальное содержание полиаренов, обнаруженное в мае после окончания отопительного сезона, вероятно, связано с половодьем, когда терригенные стоки содержат увеличенное количество поллютантов в результате накопления их в снежно-ледяном покрове осенью и зимой, а также с весенними палами сухой травы в Хасанском районе.

Поскольку бенз(а)пирен (BaP) – самое распространенное и устойчивое соединение из ряда канцерогенных ПАУ, проявляющее наибольшую биологическую активность, он может служить индикатором экологического риска для изучаемой среды. Сезонная изменчивость содержания BaP в зал. Посьета (рис. 3) свидетельствует о том, что самое сильное загрязнение этим полиареном происходило зимой, когда его содержание достигло 0,8 нг/л.

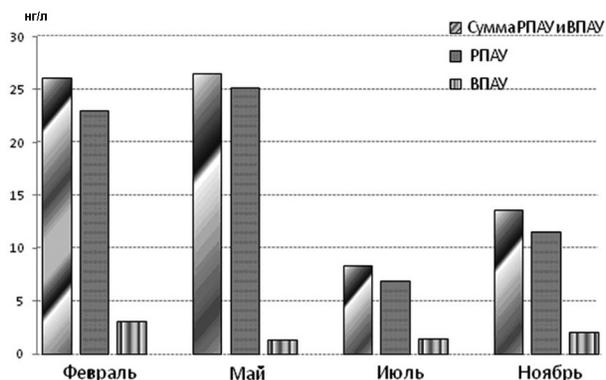


Рис. 2. Сезонная изменчивость концентраций РПАУ и ВПАУ в поверхностных водах зал. Посьета

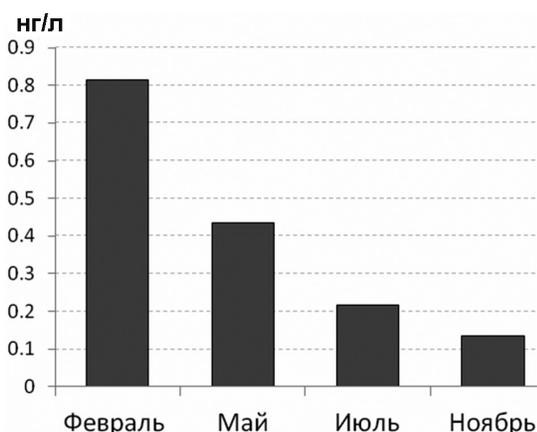


Рис. 3. Содержание BaP (сумма ВПАУ и РПАУ) в зал. Посьета

каких ПАУ летом была на порядок больше, чем весной. Осенью в составе полиаренов было обнаружено значительное преобладание соединений с 4 кольцами. Зимой доли ПАУ с 3 и 4 кольцами были сопоставимы, при этом процент высокомолекулярных полиаренов с 5 и 6 кольцами был наивысшим по сравнению с остальными сезонами. Увеличение доли средне- и высокомолекулярных ПАУ обусловлено интенсификацией поступления этих соединений в окружающую среду во время отопительного периода в результате сжигания органического вещества [11]. Весной содержание ПАУ с 3 кольцами составило 61 %, что, вероятно, связано с преимущественным поступлением поллютантов с терригенными стоками. Как известно, низкомолекулярные соединения ПАУ более растворимы [2] и, соответственно, смываются в первую очередь, что и обусловило их высокое содержание в водах залива весной.

Источники. Установление источников происхождения ПАУ – важная проблема в предотвращении загрязнения окружающей среды. Так, предложено использовать в этих целях концентрационные отношения некоторых изомеров ПАУ (маркеров) [7]. Для водной среды наиболее консервативными являются такие маркерные отношения, как Flu/(Flu+Pyg) и IDP/(IDP+BPe) [12]. В то же время показано, что с помощью изомерных пар можно выявить только преобладание тех или иных источников ПАУ, но практически не-

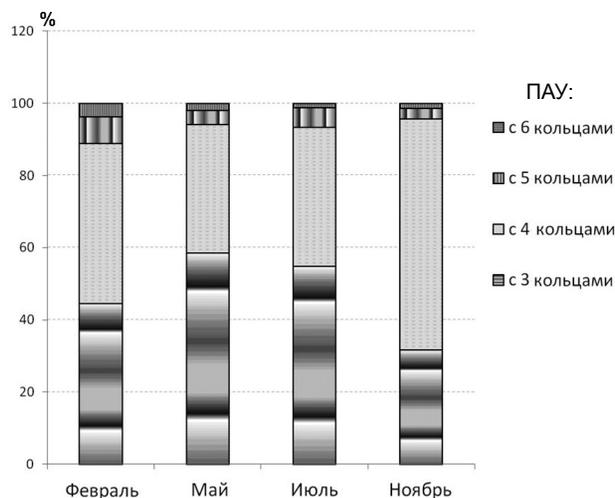


Рис. 4. Композиционный состав суммы РПАУ и ВПАУ в зал. Посьета

Необходимо отметить, что максимальная концентрация BaP, полученная для залива, намного ниже предельно допустимой концентрации BaP для поверхностных вод, принятой в нашей стране (5 нг/л) [1]. Соответственно, можно сделать вывод о том, что экологический риск от загрязнения полиаренами зал. Посьета относительно невелик.

Композиционный состав ПАУ имел свои особенности в зависимости от сезона. Весной и летом доминировали соединения с 3 кольцами (рис. 4). Процентное содержание растворенных форм ПАУ с 3 кольцами весной и летом было близким (62 % и 57 % соответственно), однако во взвеси доля та-

ких ПАУ летом была на порядок больше, чем весной. Осенью в составе полиаренов было обнаружено значительное преобладание соединений с 4 кольцами. Зимой доли ПАУ с 3 и 4 кольцами были сопоставимы, при этом процент высокомолекулярных полиаренов с 5 и 6 кольцами был наивысшим по сравнению с остальными сезонами. Увеличение доли средне- и высокомолекулярных ПАУ обусловлено интенсификацией поступления этих соединений в окружающую среду во время отопительного периода в результате сжигания органического вещества [11]. Весной содержание ПАУ с 3 кольцами составило 61 %, что, вероятно, связано с преимущественным поступлением поллютантов с терригенными стоками. Как известно, низкомолекулярные соединения ПАУ более растворимы [2] и, соответственно, смываются в первую очередь, что и обусловило их высокое содержание в водах залива весной.

возможно установить их второстепенные источники [3].

Результаты расчета концентрационных отношений показали, что зимой и весной в заливе были ПАУ и петрогенной, и пирогенной природы, тогда как летом и осенью – только продукты сжигания органического вещества (рис. 5). Однако если летом значения обоих маркеров соответствовали тому, что почти на всех станциях (кроме ст. 27, расположенной в бухте Экспедиции) источником полиаренов послужило сжигание нефтепродуктов, то осенью маркер Flu/(Flu+Pyg) показал, что появление

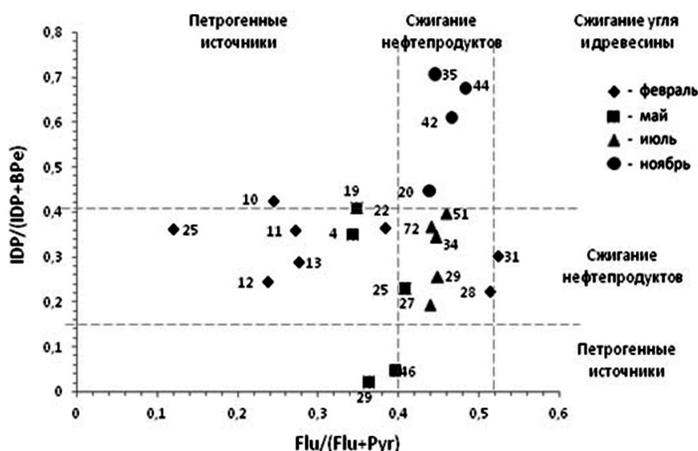


Рис. 5. Концентрационные отношения ПАУ, рассчитанные для каждой станции пробоботбора в зал. Посыета

ПАУ – результат горения нефти и ее производных, а маркер $IDP/(IDP+BPc)$, для которого были найдены самые высокие в году значения, – горения угля и древесины. Загрязнение акватории залива ПАУ пирогенного происхождения, вероятно, связано с аэрозольным потоком от котельных и домашнего отопления, а также с выхлопными газами двигателей морского транспорта, наиболее интенсивно используемого в летний сезон. Источником пирогенных ПАУ могут служить частицы угольной пыли, поступающей из открытого угольного терминала порта Посыет. Необходимо отметить, что состав ПАУ от пирогенных и пирогенных источников различается по процентному соотношению низко- и высокомолекулярных соединений [11]. Процессы очищения водной среды от полиаренов идут преимущественно через фотоокисление (это касается в первую очередь низкомолекулярных соединений), а также через седиментацию на взвеси (высокомолекулярные соединения). Последнее будет приводить к обогащению донных отложений ПАУ с большей молекулярной массой. Очевидно, что интенсивность биогеохимических процессов очищения зависит от источников происхождения ПАУ.

Таким образом, обнаруженные в воде зал. Посыета сезонные изменения концентраций и композиционного профиля ПАУ в первую очередь связаны с антропогенной активностью. Рост концентраций осенью, продолжающийся зимой, по времени соответствует началу отопительного сезона. Однако максимум содержания ПАУ, установленный в мае, обусловлен главным образом их увеличенным поступлением в залив в результате весеннего половодья. В настоящее время уровень загрязнения поверхностных вод зал. Посыета полиаренами низкий. В связи с тем, что процессы очищения водной среды различны в зависимости от источников происхождения ПАУ, особенности их поведения в водной толще требуют более детального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беспмятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 528 с.
2. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.
3. Семенов М.Ю., Мариняте И.И. Оценка вкладов множественных источников в загрязнение территории полициклическими ароматическими углеводородами (г. Шелехов, Иркутская область) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2014. № 6. С. 560–568.
4. Abdel-Shafy H.I., Mansour M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egypt. J. Petrol. 2016. Vol. 25. P. 107–123.

5. Chizhova T., Hayakawa K., Tishchenko P., Nakase H., Koudryashova Yu. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea // *Deep-Sea Res. Pt 2*. 2013. Vol. 86/87. P. 19–24.
6. Cong L., Fang I., He M., Li D. Ice phase as an important factor on the seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Tumen River, Northeastern of China // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2010. Vol. 17. P. 1379–1387.
7. Gschwend P.M., Hites R.A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1981. Vol. 45. P. 2359–2367.
8. Inomata Y., Kajino M., Sato K., Ohara T., Kurokawa J.-I., Ueda H., Tang N., Hayakawa K., Ohizumi T., Akimoto H. Emission and atmospheric transport of particulate PAHs in Northeast Asia // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 4941–4949.
9. Lipiatou E., Tolosa I., Simo R., Bouloubassi I., Dachs J., Marti S., Sicre M.-A., Bayona J.M., Grimalt J.O., Salliot A., Albaiges J. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea // *Deep-Sea Res. Pt 2*. 1997. Vol. 44. P. 881–905.
10. Martinez E., Gros M., Lacorte S., Barcelo D. Simplified procedures of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1047. P. 181–188.
11. Stogiannidis E., Laane R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities // *Reviews of environmental contamination and toxicology* / ed. by D.M. Whitacre. N.Y.: Springer, 2015. P. 49–133.
12. Tobiszewski M., Namiesnik J. PAH diagnostic ratio for the identification of pollution emission sources // *Environ. Pollut.* 2012. Vol. 162. P. 110–119.
13. Zhang Y., Tao S. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions in China // *Environ. Pollut.* 2008. Vol. 156. P. 657–663.