

На правах рукописи

НИКИТИН Влас Александрович

**СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В
АТМОСФЕРЕ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Обнинск – 2007

Работа выполнена в Государственном учреждении «Научно-производственное объединение «Тайфун»

Научный руководитель:

Доктор биологических наук

Коноплев Алексей Владимирович

Официальные оппоненты:

Доктор географических наук, профессор

Клещенко Александр Дмитриевич

Кандидат химических наук

Афанасьев Михаил Иосифович

Ведущая организация: Государственное учреждение «Арктический и антарктический научно-исследовательский институт» (ГУ ААНИИ), г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «21» мая 2007 г. в 14.30 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.049.01 при Государственном учреждении «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук».

107258, РФ, г. Москва, ул. Глебовская, д. 20-б, ГУ ИГКЭ Росгидромета и РАН,
Диссертационный совет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института глобального климата и экологии Росгидромета и РАН

Автореферат разослан «17» апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

Доктор географических наук, профессор

Черногаева Галина Михайловна

Актуальность темы

Стойкие органические загрязняющие вещества или загрязнители (СОЗ), поступающие в окружающую среду в результате деятельности человека, в силу высокой токсичности, стабильности, способности к дальнему переносу и биоаккумуляции считаются одними из наиболее опасных загрязнителей. СОЗ являются объектами мониторинга во всех природных средах. В связи с этим в конце XX века на международном уровне был принят ряд соглашений и программ по сокращению или полному прекращению их выбросов, а также контролю над содержанием этих соединений в природной среде. Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию атмосферного загрязнения СОЗ в Российской Арктике (п. Амдерма в Западной Арктике и метеостанция Валькаркай на Чукотке) и оценке возможных источников СОЗ применительно к исследуемым регионам. Проблема загрязнения Арктики СОЗ актуальна в связи со специфическими климатическими условиями, присущими арктическим областям. Низкая температура и отсутствие света зимой способствуют увеличению периода разложения СОЗ и их интенсивному накоплению в объектах окружающей среды. Большинство исследуемых в работе веществ являются предметом Стокгольмской конвенции о СОЗ, подписанной Правительством РФ в 2002 г., а также Программы арктического мониторинга и оценки (АМАП). Кроме того, согласно данным ряда исследований, СОЗ даже в незначительных концентрациях способны оказать негативное влияние на состояние окружающей среды и здоровье человека.

Цель работы

Целью настоящей работы является исследование уровней СОЗ в атмосфере Российской Арктики по данным наблюдений и оценка типа источников загрязнения окружающей среды этими веществами.

Задачи исследования

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- организация новой станции экспериментальных наблюдений СОЗ на Чукотке (в районе метеостанции Валькаркай), выбор методики отбора проб воздуха и ее внедрение для наблюдений СОЗ в атмосфере на м/с Валькаркай;
- систематизация и анализ данных экспериментальных наблюдений СОЗ в Валькаркае и Амдерме;
- обобщение и сравнение данных мониторинга СОЗ в атмосфере по российским и зарубежным арктическим станциям;
- оценка типа источников загрязнения на основании анализа зависимостей содержания СОЗ в воздухе от температуры приземного слоя воздуха;
- определение относительного вклада гомологических групп полихлорированных бифенилов (ПХБ) в их общее содержание в воздухе исследуемых регионов и оценка возможного типа источников загрязнения ПХБ;

- расчет характерных соотношений концентраций полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и выявление видов органического топлива, дающих наибольший вклад в общее содержание ПАУ в воздухе на метеостанции Валькаркай и в Амдерме.

Личный вклад соискателя

Диссертационная работа является результатом исследований атмосферного загрязнения СОЗ в Российской Арктике, проводившихся автором в 2002-2007 гг. в Химико-аналитическом центре Государственного учреждения «Научно-производственное объединение «Тайфун». Автор лично принял участие в двух экспедициях на Чукотку для организации станции экспериментальных наблюдений СОЗ в воздухе, подготовки персонала метеостанции Валькаркай, отбора проб и доставки проб в ГУ «НПО «Тайфун». В рамках целей и задач работы автором проведен сбор, расчет, обобщение и анализ данных мониторинга СОЗ в российских и зарубежных регионах Арктики. Все научные выводы, изложенные в заключительной части диссертационной работы, принадлежат автору.

Научная новизна работы

В рамках проведенного исследования впервые получены концентрации ПХБ, ПАУ, хлорорганических пестицидов (ХОП) и их метаболитов в воздухе за продолжительный период времени в районе п. Амдермы и за летний период 2002 г. на Чукотке (м/с Валькаркай).

Впервые проведено сопоставление полученных результатов экспериментальных наблюдений в Валькаркае и Амдерме с данными по другим российским и зарубежным станциям.

Впервые получены зависимости натурального логарифма парциального давления паров ряда ПХБ, а также некоторых ХОП и их метаболитов, в воздухе в районе п. Амдерма от температуры приземного слоя воздуха.

Впервые рассчитано распределение концентраций конгенов ПХБ в воздухе на станциях наблюдений СОЗ в Валькаркае и Амдерме в зависимости от количества атомов хлора в молекуле.

Рассчитаны диагностические соотношения уровней содержания в воздухе некоторых индикаторных ПАУ на станциях наблюдений СОЗ в Российской Арктике.

Соискатель выносит на защиту

1. Результаты обобщения и анализа данных экспериментальных наблюдений СОЗ в атмосфере Российской Арктики.
2. Оценка типа источников загрязнения воздуха ПХБ по распределению концентраций конгенов ПХБ в воздухе в зависимости от количества атомов хлора в молекуле.
3. Диагностические соотношения концентраций индикаторных ПАУ для оценки видов топлива, дающих при сгорании основной вклад в атмосферное

загрязнение ПАУ.

4. Зависимости натурального логарифма парциального давления паров СОЗ в воздухе от температуры приземного слоя воздуха для района Амдермы.

Практическая значимость работы

На территории Российской Арктики внедрена в практику современная методика отбора проб воздуха на содержание СОЗ, основанная на длительной прокачке воздуха через слои фильтрующего материала и позволяющая отдельно отобрать газовую фазу СОЗ и взвешенные в атмосфере твердые частицы.

Полученные данные по загрязнению воздуха СОЗ на станциях наблюдений в российской Арктике (Амдерма и Валькаркай) в сочетании с данными по другим регионам составляют целостную картину атмосферного загрязнения Арктики СОЗ. Выявленные уровни СОЗ в воздухе могут оказаться полезными при оценке вредного воздействия данных веществ на наземные экосистемы, принятии мер и выработке рекомендаций по сокращению выбросов и предотвращению загрязнения воздуха ПХБ и ПАУ.

Внедрение

Результаты исследования по теме диссертации были использованы и будут использоваться:

- при выполнении НИР Росгидромета по теме 1.4.7 «Оценить состояние, тенденции и динамику изменения загрязнения почв токсикантами промышленного происхождения, пестицидами, а также стойкими органическими загрязняющими веществами в объектах природной среды, в том числе в рамках обязательств Росгидромета по МПГ. Обеспечить подготовку и издание режимно-справочных материалов, выполнение международных обязательств Росгидромета, научно-методическое руководство работами сетевых организаций. Обеспечить обработку информации, получаемой с сети мониторинга загрязнения окружающей среды, включая анализ проб, и ведение режимно-справочных баз и банков данных о загрязнении окружающей среды»;
- в материалах Росгидромета в рамках международного сотрудничества по программе АМАП.

Апробация работы

Основные результаты диссертации представлялись на научных семинарах и итоговых секциях Ученого совета ГУ «НПО «Тайфун», а также на следующих научных конференциях:

- Международная конференции по СОЗ (Москва, 2002 г.);
- II Всероссийская конференция по проблемам диоксинов в России (Уфа, 2004 г.);
- X Всероссийская конференция молодых ученых: «Состав атмосферы. Климатические эффекты. Атмосферное электричество» (Звенигород, 2006

- г.);
- II Конференция молодых ученых национальных гидрометслужб государств-участников СНГ: «Новые методы и технологии в гидрометеорологии» (Москва, 2006 г).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 научных трудах соискателя.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы (119 источников). Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включает 19 таблиц, 32 рисунка.

ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ, СВОЙСТВА И ПОВЕДЕНИЕ СОЗ В АТМОСФЕРЕ И ДРУГИХ ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе 1 собраны и проанализированы литературные данные по свойствам, источникам, выбросам СОЗ и их уровням в атмосферном воздухе, а также охарактеризованы процессы атмосферного переноса СОЗ и выпадения СОЗ из атмосферы. В настоящей работе рассматриваются такие классы соединений, как полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорорганические пестициды (ХОП) и их метаболиты, а также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые по ряду свойств также примыкают к СОЗ.

Существует 209 индивидуальных конгенов ПХБ, различающихся числом и положением атомов хлора в молекуле и имеющих общую формулу $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где $n = 1-10$. Используемые в промышленности ПХБ являются сложной смесью изомеров. ПХБ обладают стабильностью к внешним воздействиям, имеют значительную фотоустойчивость и малую реакционную способность и, как следствие, медленно разлагаются в природных средах (Клюев и Бродский, 2000). Токсическое действие ПХБ зависит от их химической структуры. Наиболее токсичны конгены с планарной конфигурацией (не имеющие заместителей в орто-положении относительно межъядерной связи $C_1-C_{1'}$). Основными источниками поступления ПХБ в окружающую среду и биоту являются: испарение из пластификаторов, выделение в атмосферу при сжигании промышленных и бытовых отходов, при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования; утечки ПХБ на производстве вместе с другими промышленными отходами, вывоз ПХБ на свалки и поля аэрации, неконтролируемые пути промышленного загрязнения; химическое производство, металлургия, производство красок, клеев, полимеров и др. Современные уровни смесей ПХБ

в атмосферном воздухе достигают нескольких десятков $\text{нг}/\text{м}^3$, однако в фоновых районах эти величины во много раз ниже (Клюев и Бродский, 2000).

ХОП это большой класс химических веществ, представленный галогенпроизводными алициклических и ароматических соединений. Большинство ХОП имеют ярко выраженные кумулятивные свойства, последствия которых проявляются в изменении иммунологического статуса живых организмов, мутагенных и тератогенных эффектах (Майстренко и Клюев, 2004). Низкая стоимость производства и эффективность воздействия обусловили широкое применение данных веществ во всем мире, начиная с 1950-х гг. и заканчивая настоящим временем. Эмиссия пестицидов в атмосферу при их производстве незначительна в сравнении с их поступлением в результате применения в сельском и лесном хозяйстве. Фоновые уровни ХОП различны и могут быть достаточно велики. Например, концентрация γ -гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ) в некоторых регионах Северного полушария может достигать нескольких $\text{нг}/\text{м}^3$ (Шаталов и др., 2003).

ПАУ содержат в составе молекулы три или более бензольных колец. Токсичность отдельных представителей ПАУ зависит как от индивидуальных особенностей живых организмов, так и от экологической обстановки в целом. Она определяется также физико-географическими, климатическими и погодными условиями. При этом для ПАУ кумулятивный эффект более выражен по сравнению с кратковременным воздействием высоких доз токсикантов (Майстренко и Клюев, 2004). Основные источники поступления ПАУ в окружающую среду это – ископаемое топливо, включая сырую нефть, и неполное сгорание органических материалов, таких как древесина, уголь, нефть. Максимальные уровни содержания 4 индикаторных ПАУ (бензо(а)пирен, бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен и индено(1,2,3-сd)пирен) в воздухе достигают единиц $\text{нг}/\text{м}^3$, а минимальные концентрации этих соединений лежат в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} $\text{нг}/\text{м}^3$ и наблюдаются в местах, наиболее удаленных от районов промышленной деятельности человека, например, в Арктике (Манцева и др., 2002).

Атмосфера, по всей видимости, играет наиболее важную роль в переносе полуплетучих СОЗ, поэтому наблюдение за концентрациями данных веществ в воздухе имеет первостепенное значение. Важность атмосферного переноса обусловлена его скоростью: при благоприятных метеорологических условиях перемещение загрязненных воздушных масс из регионов-источников в Арктику может занять от нескольких дней до нескольких недель (АМАР, 2004). Атмосферный перенос СОЗ определяется пространственным расположением источников загрязнения, закономерностями циркуляции воздуха, обменом с земной поверхностью и химической трансформацией веществ. Атмосферные ветры переносят СОЗ к северу (АМАР, 1998). Обмен загрязняющих веществ между атмосферой и поверхностью земли – это комплекс процессов, включающих сухое осаждение частиц, газовый обмен и выпадение осадков. Перенос за счет выпадения осадков зависит от распределения газовой фаза/частицы, растворимости в воде и адсорбции на частицах снега. Для

определенных загрязнителей также важна химическая трансформация в результате реакций с OH, NO₃, Br или Cl (Barrie et al., 1997). Перенос веществ из атмосферы на земную поверхность в полярных регионах существенно усложняется за счет присутствия снежного и ледяного покрова, толщина которого подвержена сезонным колебаниям.

Регулярный атмосферный мониторинг CO₂ в Арктике проводился в разные годы или ведется в настоящее время на специально оборудованных станциях в Канаде, Исландии, Норвегии, Финляндии и России (АМАР, 2004; Kallenborn et al., 2002; Konoplev et al., 2002; Hung et al., 2005). Пробы воздуха также отбирались в ряде экспедиционных обследований. В течение 1999 – 2001 гг. НПО “Тайфун” в сотрудничестве с канадскими исследователями проводил атмосферный мониторинг CO₂ в Амдерме (Konoplev et al., 2002). В 2002 г. в рамках российско-американо-канадского проекта на Чукотке, в районе м/с Валькаркай, была установлена станция экспериментальных наблюдений CO₂. Основными объектами мониторинга CO₂ являются представители ПХБ, ХОП и ПАУ.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Географические особенности мест отбора проб

Амдерма. Географические координаты п/с Амдерма (Архангельская обл.): 69° 43' с. ш., 61° 37' в. д. П. Амдерма находится на северной оконечности Югорского полуострова, на побережье Карского моря (рис. 1). Большую часть года морская поверхность покрыта льдом и снегом. Центр полуострова занимает низкий хребет Пай-Хой, являющийся продолжением Полярного Урала. Окрестности поселка представляют собой болотистую тундру.

Амдерма расположена в атлантической области субарктического пояса, для которого характерны суровость и изменчивость погод, пасмурность, продолжительная зима с частыми метелями, короткое холодное лето. Климат формируется в условиях малого количества солнечной радиации зимой, под влиянием северных морей и интенсивного западного переноса, обеспечивающего вынос морских масс воздуха с Атлантического океана, а также под влиянием местных физико-географических особенностей территории.

Средняя годовая температура воздуха составляет –7 °С. Наиболее холодный месяц февраль со средней температурой –19 °С. В отдельные дни температура воздуха может опускаться до –40 °С и ниже. Август – наиболее теплый месяц года со средней температурой 7 °С. Вегетационный период невелик и длится всего 2 месяца.

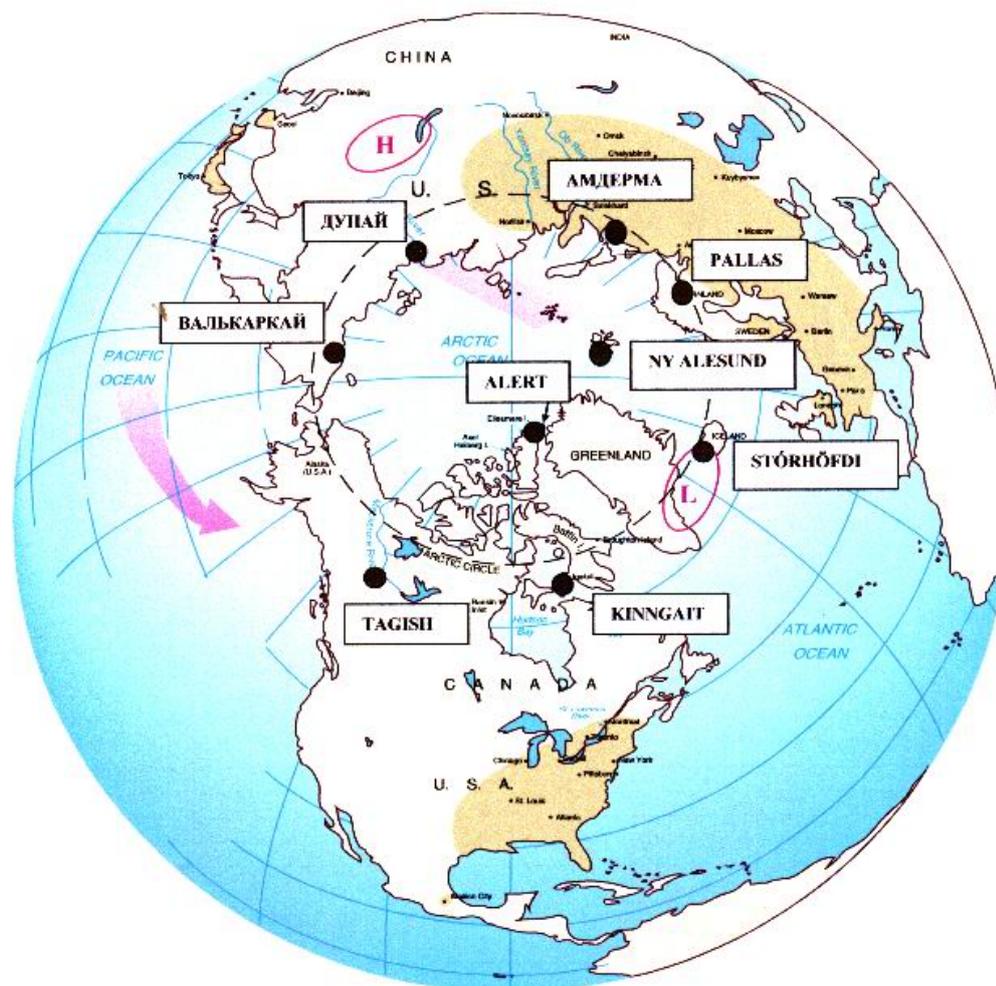


Рис. 1. Расположение базовых станций мониторинга CO₂ в Арктике.

В Амдерме в целом за год выпадает более 300 мм осадков, из них около 30% приходится на ноябрь-март. Осадки наблюдаются в течение 200 дней. Характерным для района Амдермы является высокий фон влажности воздуха. В течение года отмечается около 290 дней с влажностью воздуха более 80% и только 0.1 сухих дня.

В Амдерме наиболее суровая погода отмечается с ноября по март и в большей степени зависит от скорости ветра, чем от температуры воздуха. Скорости ветра значительны во все месяцы года. В холодное время преобладают ветры южных направлений, в теплое – северных и восточных.

Снежный покров в среднем появляется в конце сентября, но в отдельные годы уже в конце августа земля покрывается снегом. Как правило, держится он до начала июня, но иногда может растаять только к июлю. Снежный покров сохраняется большую часть года. 236 дней (Северное УГМС, 2003).

Валькаркай. М/с Валькаркай расположена на берегу Восточно-сибирского моря приблизительно в 40 км к северу от г. Певека с населением около 8000 человек и имеет координаты: 70°05'10" с. ш. и 170°55'28" в. д. В пределах 250

км от м/с Валькаркай нет других крупных населенных пунктов, кроме г. Певека, или промышленных предприятий, которые могут послужить возможными источниками загрязнения воздуха CO₂. Географическое расположение м/с Валькаркай представлено на рис. 1.

В летне-осенний период года в районе м/с Валькаркай преобладают ветры северо-восточных направлений. Средняя многолетняя температура воздуха в августе и сентябре составляет 2.7 и –0.4 °С соответственно, а среднегодовая: –12.5 °С (AirZOne, 2002).

Прилегающая к метеостанции местность - ровная, хорошо продуваемая со всех сторон, относительно лишённая орографических особенностей (гористая местность начинается примерно в 15-20 км к югу). Станция наблюдений CO₂ (рис. 2) расположена приблизительно в 600 м в юго-западном направлении от м/с Валькаркай.



Рис. 2. Станция экспериментальных наблюдений CO₂ на Чукотке.

Исходные данные

В настоящей работе использованы результаты лабораторного анализа в общей сложности 280 проб атмосферного воздуха (148 проб – газовая фракция CO₂, 74 пробы – аэрозольная фракция CO₂, 58 холостых проб), отобранных в районе п. Амдермы и на Чукотке в районе метеостанции Валькаркай (по станции наблюдений на Чукотке использованы результаты анализа 36 проб). В каждой пробе исследовалось содержание свыше 150 индивидуальных химических соединений. Кроме того, в период наблюдений ежедневно

измерялась температура приземного слоя воздуха в местах отбора проб, которая впоследствии была использована при расчете зависимостей содержания СО₂ в атмосфере от температуры. В исследовании также использовались результаты мониторинга СО₂ в Арктике, представленные в отчетах по Программе АМАП (1997, 1998, 2002 и 2004 гг.) и ряде других научных работ. Для оценки типа источников, влияющих на атмосферное загрязнение в исследуемой части Российской Арктики, проводилось сопоставление полученных результатов с взятыми из литературы экспериментальными коэффициентами зависимостей натурального логарифма давления насыщенных паров ПХБ и ХОП от обратной температуры, составом промышленных смесей ПХБ и характерными соотношениями концентраций индикаторных ПАУ в воздухе (результаты этих исследований и их обсуждение представлены в Главе 5).

Методы исследования

Методика отбора проб. В основе метода отбора проб воздуха лежит прокачка воздуха через слои фильтрующего материала. При этом происходит отдельный отбор аэрозольной и газовой фракций СО₂: твердые частицы оседают на фильтре из стекловолокна (GFF), газовая фракция – на двух слоях полиуретанового фильтра (PUF), расположенных непосредственно за GFF-фильтром. Пробоотборная установка состоит из впускного устройства, картриджа с фильтрами, стабилизатора расхода воздуха, компрессора и таймера (рис. 3).

Установка работала непрерывно, пробы отбирались один раз в неделю. Каждые четыре недели для оценки возможного загрязнения фильтров в ходе пробоотборных процедур отбиралась бланковая проба. Замена фильтров в картридже производилась в специальном помещении с использованием пинцетов и одноразовых перчаток. После извлечения фильтры помещались в специальные контейнеры и герметично запечатывались тефлоновой лентой. Все пробы маркировались специальным буквенно-цифровым кодом.

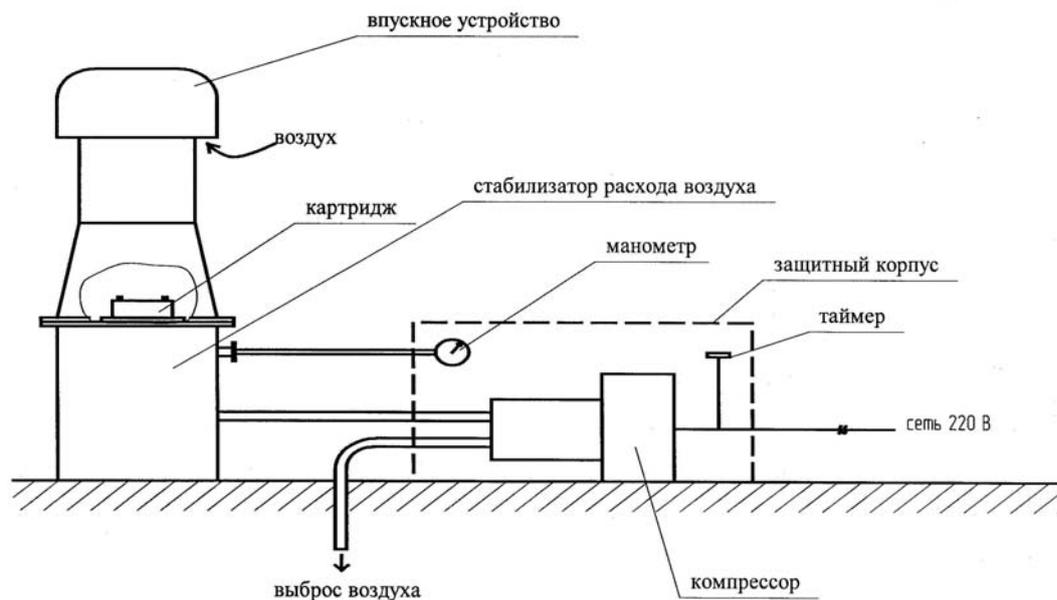


Рис. 3. Схематическое устройство пробоотборной установки.

Методика лабораторного анализа. В пробах воздуха приземного слоя атмосферы исследовалось содержание ПХБ, ПАУ, а также некоторых ХОП и их метаболитов. Каждая проба экстрагировалась в аппарате Сокслета гексаном (PUF) или дихлорметаном в течение 20 часов. Объем экстракта уменьшали до 6-8 мл, после чего примерно равные доли экстракта переносили в три предварительно взвешенные ампулы. Одна доля поступала на последующий анализ в Химико-аналитический центр НПО «Тайфун», другая отправлялась для лабораторного анализа в Канаду, третья сохранялась. В лаборатории НПО «Тайфун» пробу делили на две аликвоты (2:1).

В первую аликвоту добавлялся стандартный раствор, содержащий меченые ^{13}C конгенеры ПХБ и ХОП. Проба фракционировалась при помощи дезактивированного флорисила. Первая фракция элюировалась гексаном, вторая и третья – смесью гексана и дихлорметана. Фракции затем анализировались методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии, причем вторая и третья фракции перед анализом объединялись. Использованное оборудование – прибор *GC/MS Varian Saturn 2200 T*.

Во вторую аликвоту добавлялся суррогатный внутренний стандарт, содержащий дейтерированные ПАУ. Очистка экстракта проводилась методом гель-проникающей хроматографии с *Bio-Beads SX-3* в качестве сорбента. Затем проба фракционировалась при помощи колонки с дезактивированным алюмогелем и силикагелем. Анализ ПАУ проводился методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Использованное оборудование – прибор *GC/MS HP 5890/5972A* с ионизацией электронным ударом.

Оценка типа источников загрязнения воздуха CO₃. Для оценки типа источников загрязнения воздуха CO₃ были использованы следующие методы:

анализ зависимостей содержания ПХБ и ХОП в атмосферном воздухе от температуры приземного слоя воздуха (применительно к Амдерме), исследование относительного вклада гомологических групп ПХБ в их общее содержание и анализ диагностических соотношений концентраций индикаторных ПАУ. Подробная информация по указанным методикам приводится в Главе 5.

ГЛАВА 3. УРОВНИ СОДЕРЖАНИЯ СОЗ В ВОЗДУХЕ В АМДЕРМЕ И НА МЕТЕОСТАНЦИИ ВАЛЬКАРКАЙ

ПХБ. Средняя суммарная концентрация 62-х конгенов ПХБ в воздухе на м/с Валькаркай (газовая фаза и взвешенные частицы) составила около 70 $\mu\text{г}/\text{м}^3$.

Таблица 1. Средние концентрации конгенов ПХБ, контролируемых по программе АМАП ($\mu\text{г}/\text{м}^3$).

Конгенер ПХБ	Валькаркай	Амдерма	
	август-сентябрь 2002*	август-сентябрь 1999*	1999-2000**
28	1,41	1,4	0,47
31		2,74	0,27
52	5,75	0,85	0,30
101	8,64	0,58	0,37
105	0,23	0,14	0,06
118	8,59	0,38	0,20
138	2,73	0,32	0,16
153	2,43	0,33	0,20
156	0,07	0	0,02
180	0,11	0,02	0,03
ΣПХБ	29,96	6,76	2,08

Примечание. *- Среднее значение по 10-ти пробам воздуха (30-39 недели указанного года);
** -Konoplev et al., 2002.

В таблице 1 представлены средние концентрации в воздухе 10-ти конгенов ПХБ, контролируемых по программе АМАП (28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156, 180 по номенклатуре ЮПАК), по двум станциям наблюдений СОЗ (Валькаркай и Амдерма). Суммарная концентрация этих 10-ти конгенов в районе м/с Валькаркай составила около 30 $\mu\text{г}/\text{м}^3$. Это значительно превышает суммарные концентрации аналогичных веществ в Амдерме как в осенне-летний период 1999 г. (около 7 $\mu\text{г}/\text{м}^3$), так и за весь период пробоотбора в 1999-2000 гг. (около 2 $\mu\text{г}/\text{м}^3$, Konoplev et al., 2002). Кроме того, при сопоставлении полученных концентраций ПХБ на м/с Валькаркай с

концентрациями на некоторых зарубежных станциях мониторинга СО₂, наблюдалась схожая картина. Так, например, по данным отчета АМАП за 1998 г., в августе-сентябре 1993 г. суммарные концентрации указанных выше конгенов ПХБ в воздухе на станциях мониторинга в Тэгише, Алерте и Нью-Олесунне составили всего лишь 5, 6 и 11 пг/м³ соответственно.

Тем не менее, в ряде случаев уровни ПХБ в воздухе в Нью-Олесунне были сопоставимы с аналогичными величинами в Валькаркае (рис. 4). Например, в 1998 г. концентрация 10 конгенов ПХБ на норвежской станции мониторинга превысила 40 пг/м³, а в 1999 г. составила около 25 пг/м³ (Kallenborn et al., 2002).

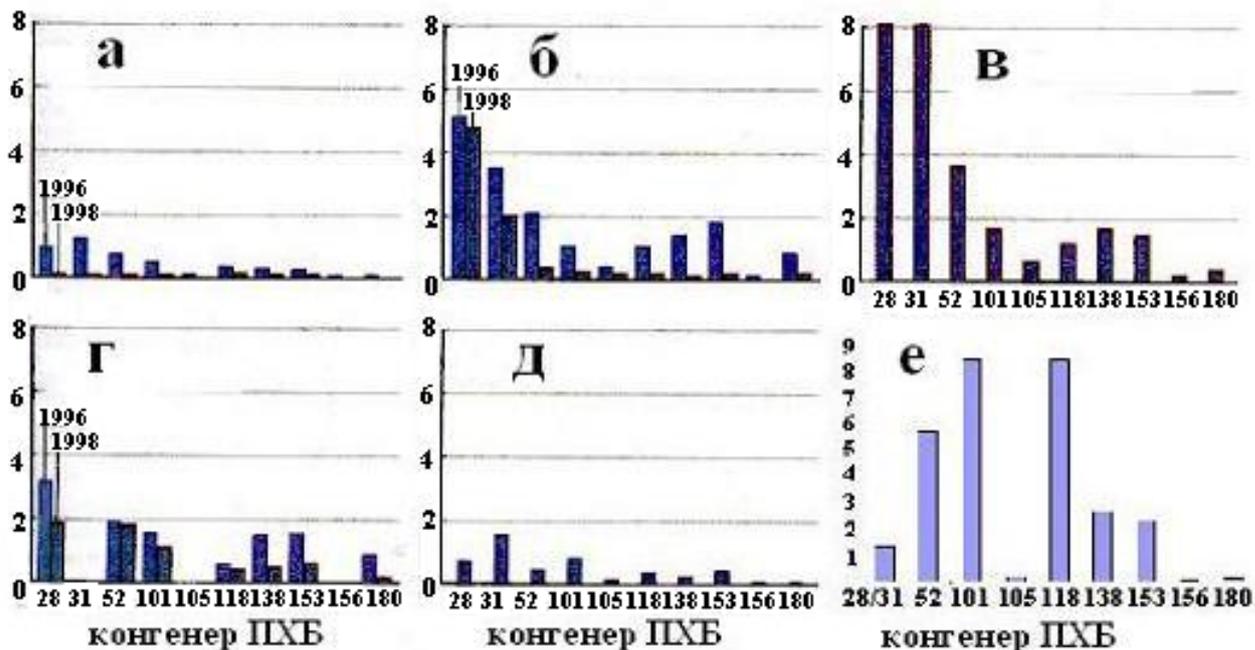


Рис. 4. Концентрация 10 конгенов ПХБ в воздухе (газовая фаза и взвешенные частицы, пг/м³) на арктических станциях мониторинга СО₂: а-д (АМАП, 2004); е – данное исследование. а – Алерт, 1996 и 1998 гг.; б – Stórhöfði, 1996 и 1998 гг.; в – Нью-Олесунн, 1998 г.; г – Паллас, 1996 и 1998 гг. (7 конгенов ПХБ); д – Амдерма, 1999 г.; е – Валькаркай, август-сентябрь 2002 г.

ХОП. Концентрации гексахлорбензола (ГХБ) и пентахлорбензола (ПеХБ) в Валькаркае были, в целом, сопоставимы с аналогичными в Амдерме (приблизительно 25 и 2 пг/м³), и составили около 18 и 1 пг/м³ соответственно (рис. 5). Концентрации изомеров ГХЦГ в районе м/с Валькаркай были приблизительно равны: α-ГХЦГ – 10 пг/м³, γ-ГХЦГ – 1 пг/м³, в то время как в Амдерме эти величины составили около 19 и 5 пг/м³ соответственно.

Уровни ДДТ и его метаболитов в Валькаркае (pp'-ДДТ – около 2 пг/м³, ΣДДТ – более 7 пг/м³) оказались значительно выше, чем в Амдерме (pp'-ДДТ – около 0.5 пг/м³, ΣДДТ – менее 2 пг/м³). При сопоставлении этих уровней с концентрациями ДДТ на других станциях мониторинга в различные периоды времени выяснилось, что содержание ДДТ в воздухе в районе м/с Валькаркай,

как правило, в несколько раз выше, чем на других станциях. Например, уровни *pp'*-ДДТ в воздухе на станциях мониторинга СОЗ в Алерте, Тэгише и Нью-Олесунне в 1993 г были всего лишь 0.12, 0.17 и 0.26 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ соответственно (Halsall et al., 1998). Сравнение полученных результатов с данными более поздних лет выявило схожую тенденцию (рис. 6).

Интересно отметить, что уровни β -ГХЦГ, одного из компонентов технического ГХЦГ, в Валькаркае ($2.35 \mu\text{г}/\text{м}^3$) оказались существенно выше, чем в 1993-1995 гг. на других станциях (табл. 2). В литературе также отмечается, что к концу 1999 г. среднегодовые концентрации β -ГХЦГ в воздухе Арктики составили всего 0,04-0,09 $\mu\text{г}/\text{м}^3$, и в большей части проб содержание данного соединения было ниже пределов обнаружения (Hung et al., 2005).

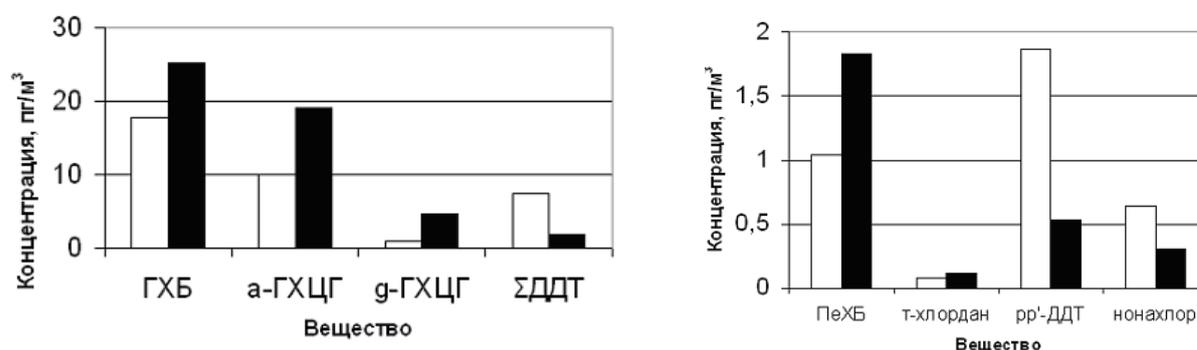


Рис. 5. Средние концентрации в воздухе ХОП на станциях наблюдений СОЗ в Валькаркае (□, 2002 г.) и Амдерме (■, 1999 г.) в летне-осенний период года (август-сентябрь).

Таблица 2. Средние концентрации в воздухе ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) некоторых ХОП на 4 арктических станциях мониторинга СОЗ (данные по Кингейту, Тэгишу и Дунаю - Hung et al., 2005).

Вещество	Кингейт		Тэгиш		Дунай		Валькаркай
	1994	1995	1993	1994	1993	1994	
Гексахлорбензол	55,4	63,4	41,8	55,0	54,7	63,2	17,77
α-ГХЦГ	78,4	71,2	79,3	78,0	40,0	56,6	9,99
β-ГХЦГ	0,59	0,29	1,08	0,47	1,02	0,36	2,35
γ-ГХЦГ	14,0	9,38	11,0	13,2	9,83	12,1	0,94
Октахлорстирол	0,97	0,62	0,44	0,89	0,60	0,86	0,77
транс-Хлордан	0,69	0,50	0,53	0,66	0,40	0,59	0,08
цис-Нонахлор	0,16	0,07	0,13	0,12	0,12	0,08	0,15
транс-Нонахлор	1,29	0,81	1,01	1,12	0,79	0,89	0,48
pp'-ДДЕ	0,42	0,49	0,53	0,71	0,36	0,38	3,18
pp'-ДДТ	0,37	0,29	0,17	0,22	0,14	0,33	1,87

Уровни октахлорстирола, цис-нонахлора и транс-нонахлора были сопоставимы между собой. Концентрация транс-хлордана в воздухе Валькаркае ($0.08 \mu\text{г}/\text{м}^3$) оказалась значительно ниже, чем в 1993-1995 гг. в других регионах Арктики. Содержание некоторых других ХОП (гептахлор,

пентахлоранизол, цис-хлордан, гептахлор эпоксид, оксихлордан, эндосульфан, мирекс, дильдрин и др.) в большинстве проб (или во всех) оказалось ниже минимального предела обнаружения.

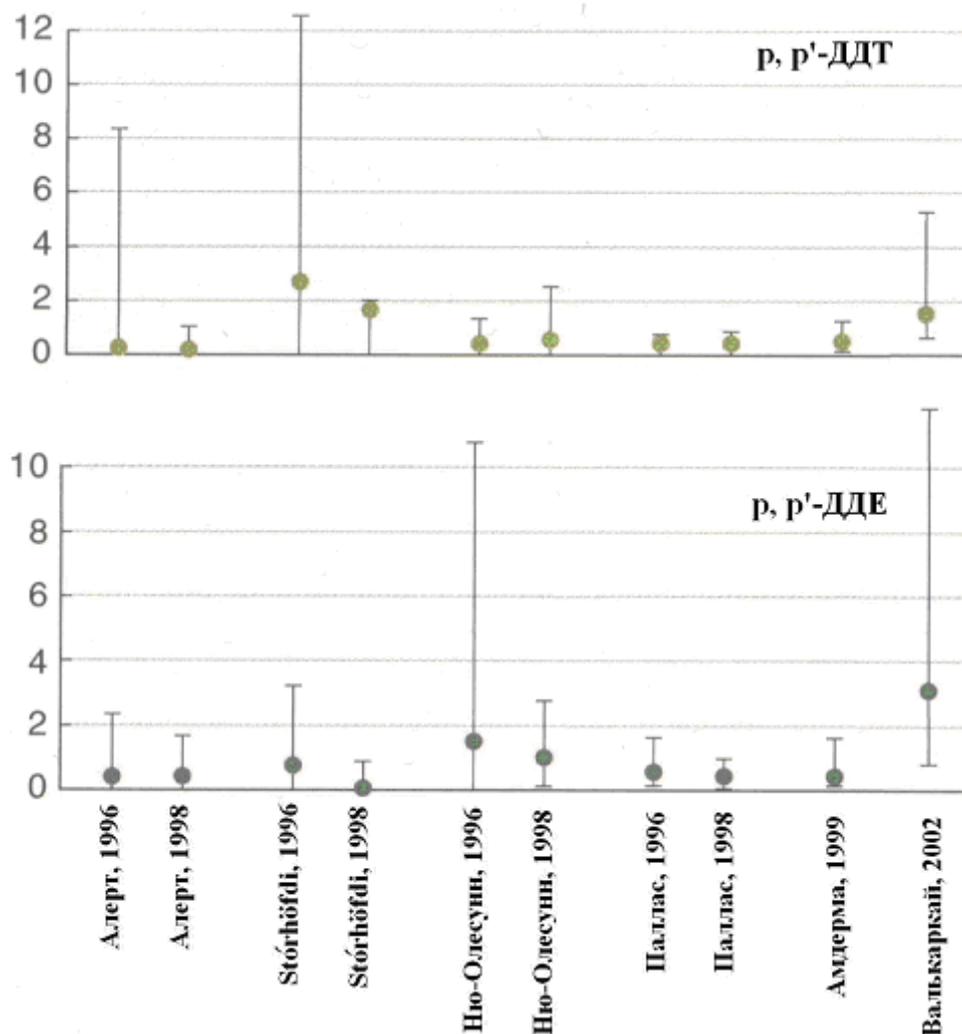


Рис. 6. Концентрации pp' -ДДТ и pp' -ДДЕ в воздухе ($\text{пг}/\text{м}^3$) на арктических станциях мониторинга (АМАР, 2004) в сопоставлении с уровнями в Валькаркае.

ПАУ. Средняя суммарная концентрация ПАУ (17 индивидуальных представителей) в воздухе на м/с Валькаркай составила около $870 \text{ пг}/\text{м}^3$, что существенно превышает аналогичную величину на других станциях (табл. 3). Исключение составляет лишь Тэгиш (около $740 \text{ пг}/\text{м}^3$): в данном случае уровни загрязнения воздуха сопоставимы. Однако следует отметить, что на станции мониторинга в Тэгише основной вклад в суммарную концентрацию ПАУ (около 60 %) дает ретен, являющийся индикатором горения древесины хвойных пород (Halsall et al., 1997). Таким образом, применительно к Тэгишу, повышенный уровень ПАУ объясняется лесными пожарами в регионе пробоотбора (Barrie et al., 1997; Halsall et al., 1997). На м/с Валькаркай вклад ретена в общую концентрацию невелик (около 5 %), следовательно, высокий уровень ПАУ не может быть обусловлен горением древесины.

Таблица 3. Средние концентрации ПАУ в воздухе ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) в летне-осенний период года (данные по Алерту, Тэгишу и Дунаю - Halsall et al., 1997).

Вещество	Валькаркай	Амдерма		Алерт	Тэгиш	Дунай
	авг.-сент. 2002	авг.- сент. 1999	авг.- сент. 2000	май- сент. 1994	май- сент. 1993	май-сент. 1993
Бензо(b)флуорантен	44,1	5,24	3,01	3,08	36,9	11,1
Бензо(k)флуорантен	12,6	1,09	0,57	-	0,62	5,02
Бензо(a)пирен	4,5	0,11	0,36	2,32	12,5	1,08
Индено(1,2,3cd)пирен	10,1	1,40	0,82	-	-	-
Σ ПАУ (17 веществ)	867	279	157	87	743	317

Количество индивидуальных представителей ПАУ, мониторинг которых проводится на арктических станциях в рамках программы АМАП, достигает 25 в зависимости от станции. Тем не менее, только 11 ПАУ (антрацен, Б(а)А, Б(а)П, изомеры Б(b,j,k)Ф, Б(ghi)П, хризен, Д(ah)А, флуорантен, ИП, фенантрен и пирен) являются общими для всех станций (АМАП, 2004). Чтобы привести равноценное сравнение уровней ПАУ в воздухе в различных регионах Арктики, применительно к станции Валькаркай была также рассчитана средняя суммарная концентрация указанных веществ, которая составила около $700 \mu\text{г}/\text{м}^3$ (рис. 7).

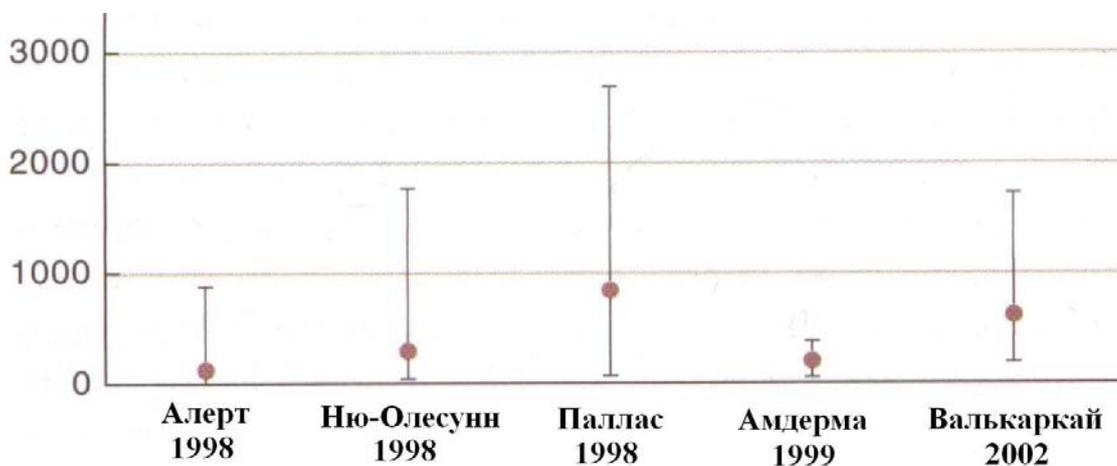


Рис. 7. Концентрация 11 ПАУ в воздухе ($\mu\text{г}/\text{м}^3$) 4 арктических станций мониторинга СОЗ (АМАП, 2004) и в Валькаркае.

Уровни 11 ПАУ в 2002 г. в Валькаркае оказались выше, чем в 1998 г. в Алерте и Нью-Олесунне, и немного ниже, чем в 1998 г. в Палласе (около $900 \mu\text{г}/\text{м}^3$).

ГЛАВА 4. ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПХБ И ХОП В ВОЗДУХЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ ВОЗДУХА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К П. АМДЕРМЕ

Подход к описанию зависимости уровней СОЗ от температуры

Изменение концентраций СОЗ в воздухе обусловлено двумя основными факторами – сорбцией/десорбцией этих веществ на подстилающей поверхности и дальним переносом СОЗ за счет перемещения воздушных масс. Примененный в настоящей работе подход к описанию процессов, влияющих на первый фактор, предполагает, что подстилающая поверхность и прилегающая атмосфера находятся в химическом равновесии. Когда концентрация вещества на подстилающей поверхности достаточно велика, так что ее изменение за счет испарения в области изменения температур воздуха пренебрежимо мало, зависимость логарифма парциального давления этого вещества от обратной температуры является линейной (Wania et al., 1998):

$$\ln P_A = \frac{m}{T} + b$$

Полученные коэффициенты m сравниваются с аналогичными величинами для различных регионов, имеющимися в литературных источниках. На основании такого сопоставления делается вывод о типе источника, влияющего на атмосферное загрязнение в районе отбора проб (Halsall et al., 1998; Wania et al., 1998). А именно: чем меньше m , тем круче наклон прямой линии, описывающей данную регрессию, и, соответственно, тем больше вклад испарения СОЗ с подстилающей поверхности в общее загрязнение воздуха. Если же наклон невелик, то можно сделать вывод, что в районе пробоотбора доминирует дальний перенос СОЗ (Yeo et al., 2003; Cortes et al., 1998; Wania et al., 1998; Core et al., 1995).

Для ряда СОЗ было отмечено, что зависимость их содержания в воздухе от температуры приземного слоя воздуха четко проявляется в летний период года и исчезает при низких температурах (Hoff et al., 1992). Последнее выражается в нелинейной зависимости $\ln P_A$ от $1/T$ (Wania et al., 1998). Принимая во внимание вышеизложенное, было условно выделено два периода пробоотбора: летний ($t > 0$ °С) и зимний ($t < 0$ °С), зависимости от температуры по которым в настоящей работе рассматриваются отдельно.

Зависимость уровней СОЗ от температуры приземного слоя воздуха (п. Амдерма)

ПХБ. Зависимость от температуры проявлялась во всем диапазоне температур практически для всех 10 конгенов ПХБ, контролируемых по программе АМАП (таблица 4). Исключение составляли ПХБ 156 (практически во всех пробах в летний период его содержание было ниже предела обнаружения, а в зимний – температурная зависимость отсутствовала полностью) и ПХБ 28 (отсутствие зависимости зимой).

Таблица 4. Коэффициенты m зависимости натурального логарифма парциального давления паров (Па) 10-ти конгенеров ПХБ, контролируемых по программе АМАП, от обратной температуры (K^{-1}).

Конгенер ПХБ	Амдерма						Алерт* 1993-1998	
	Зима			Лето			m	r^2
	m	r^2	N	m	r^2	N		
28	1149	<0,1	47	-18903	0,56	16	-499	<0,1
31	-4230	0,56	48	-7956	0,43	16	-476	<0,1
52	-469	<0,1	48	-7465	0,23	16	-682	<0,1
101	-3159	0,26	48	-7750	0,30	16	-930	<0,1
105	-2450	0,11	47	-7113	0,18	16	-1010	0,13
118	-2356	0,13	47	-6734	0,29	16	-2795	0,31
138	-533	<0,1	44	-14612	0,35	16	-2865	0,36
153	-2691	0,11	47	-7628	0,12	16	-2646	0,31
156	1838	<0,1	13	-	-	4	-447	<0,1
180	-2782	<0,1	37	-11979	<0,1	9	-3378	0,42
Σ_{10} ПХБ	-2112	0,23	48	-9194	0,48	16	-	-

Примечания. r^2 – коэффициент корреляции, N – количество проб; *- Hung et al., 2001.

Для ПХБ 180 как зимой, так и летом, наблюдалась низкая степень корреляции ($r^2 < 0.1$), хотя коэффициенты m были достаточно низки. Однако, как и следовало ожидать, влияние температуры на атмосферное содержание ПХБ в летний период сказывалось в значительно большей степени, чем в зимний.

Сравнение полученных результатов по десяти конгенерам АМАП с данными долгосрочного мониторинга СОЗ в Алерте (Hung et al., 2001) выявило похожую зависимость от температуры для конгенеров 118, 153 и 180 в зимний период. В целом, можно сказать, что как в Алерте в течение нескольких лет мониторинга (1993-1998 гг.), так и в Амдерме в зимний период (1999-2001 гг.) зависимость парциального давления паров от температуры для большинства представителей ПХБ проявлялась слабо.

ХОП. Зависимость натурального логарифма парциального давления в воздухе паров α -ГХЦГ от обратной температуры (таблица 5) в летний период отсутствовала полностью, а в зимний была выражена слабо (m около -1700 К, $r^2 = 0.15$ при уровне значимости $p < 0.005$). Влияние температуры на атмосферное содержание γ -ГХЦГ проявлялось более четко, причем в зимний период (m менее -4500 К, $r^2 = 0.35$ при $p < 0.005$) лучше, чем в летний (m около -2500 К, $r^2 < 0.1$).

Более явная зависимость от температуры для γ -ГХЦГ по сравнению с α -ГХЦГ отмечается в большинстве аналогичных исследований (Wania et al., 1998). Воды океанов имеют тенденцию содержать больше α -ГХЦГ, чем γ -изомера (Iwata et al., 1993; Wania et al., 1998), поскольку в глобальном масштабе

выбросы α -ГХЦГ были больше (АМАР, 1998; Li et al., 1996) и, возможно потому, что этот изомер более устойчив. Соответственно, фоновые концентрации в воздухе α -ГХЦГ выше, чем γ -ГХЦГ как в Арктике (АМАР, 1998; АМАР, 2004; SACAR II, 2003), так и в других регионах (Wania et al., 1998). Однако промышленно развитые страны Западной Европы использовали линдан, но практически не применяли технический ГХЦГ (Li et al., 1996). Например, исследование содержания изомеров ГХЦГ в хвое (Западная Европа) показало, что уровни γ -ГХЦГ неизменно выше, чем α -изомера (Calamari et al., 1994). Места отбора проб, испытывающие влияние со стороны западноевропейских стран (к таким местам можно причислить и Амдерму), как правило, характеризуются описанными особенностями зависимостей от температуры для изомеров ГХЦГ (Wania et al., 1998).

Таблица 5. Сравнительная характеристика коэффициентов m зависимости натурального логарифма парциального давления паров (Па) некоторых ХОП и их метаболитов от обратной температуры (K^{-1}).

Вещество	Амдерма						Алерт* 1993-1997	
	Зима			Лето			m	r^2
	m	r^2	N	m	r^2	N		
α -ГХЦГ	-1669	0,15	49	268	<0,1	16	227	0,00
γ -ГХЦГ	-4714	0,35	49	-2517	<0,1	16	-27	0,00
т-хлордан	-2430	0,23	48	-1086	<0,1	16	-854	<0,1
ц-хлордан	-4069	0,39	48	1565	<0,1	16	-1930	0,17
оксихлордан	-5475	0,49	49	2687	0,1	16	-2195	0,24
т-нонахлор	-5603	0,53	48	3205	0,12	16	-2870	0,35
ц-нонахлор	-7536	0,50	22	1641	<0,1	16	-3919	0,54
гептахлор эпоксид	-4110	0,39	49	-6127	<0,1	16	-3107	0,31
дильдрин	-3846	0,18	42	-3526	0,1	15	-2943	0,30
о,п'-ДДЕ	-1555	<0,1	46	284	<0,1	16	473	<0,1
п,п'-ДДЕ	60	<0,1	48	-3817	<0,1	15	1594	0,1
о,п'-ДДТ	-2692	0,12	47	-3042	<0,1	16	-1246	<0,1
п,п'-ДДТ	-2973	0,1	39	-6051	<0,1	16	-	-
пентахлор-анизол	-1568	<0,1	49	5830	0,18	16	1102	<0,1
эндосульфан	-6105	0,43	48	673	<0,1	15	-2396	0,13

Примечания: r^2 – коэффициент корреляции, N – количество проб; *- Hung et al., 2002.

Слабая зависимость (или ее отсутствие) в положительном интервале температур была характерна и для многих других ХОП и их метаболитов (таблица 5). Особенно это касается таких соединений как транс- и цис-хлордан, оксихлордан, транс- и цис-нонахлор, о,п'-ДДЕ, пентахлоанизол, эндосульфан. В зимний период зависимость атмосферного содержания исследуемых

загрязнителей от температуры во многих случаях проявлялась несколько лучше, чем в летний.

Чтобы произвести равноценное сопоставление с литературными данными, применительно к п. Амдерма была получена температурная зависимость парциального давления всех конгенов ПХБ. На рис. 8 представлена зависимость натурального логарифма парциального давления в воздухе смеси ПХБ (около 90 конгенов) от обратной температуры (K^{-1}).

В летний период зависимость от температуры была ярко выражена: m составлял около $-9500 K$, тогда как в отрицательном интервале температур она проявлялась слабо: m более $-1500 K$. Степень корреляции в первом случае также достаточно высока (r^2 около 0.5 при $p < 0.005$).

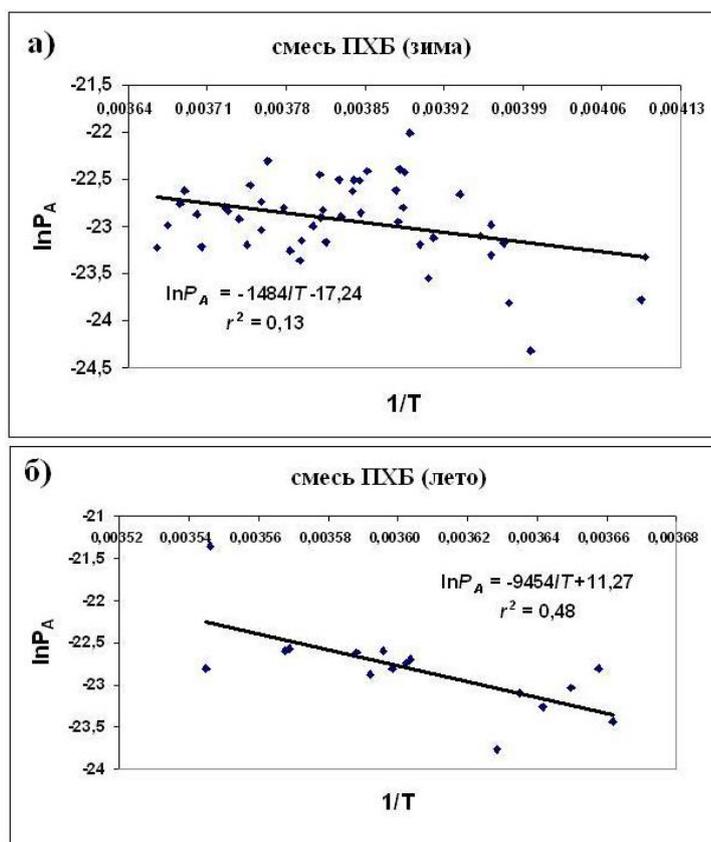


Рис. 8. Зависимость натурального логарифма парциального давления в воздухе (Па) смеси ПХБ (около 90 конгенов) от обратной температуры (K^{-1}).

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА СОЗ В ИССЛЕДУЕМЫХ РЕГИОНАХ

Определение типа источника загрязнения на основании анализа зависимостей содержания ПХБ и ХОП в воздухе (п. Амдерма) от температуры

Чтобы оценить вклад испарения ПХБ с подстилающей поверхности в общее загрязнение воздуха данными соединениями, полученные в настоящей

работе коэффициенты m , были сопоставлены с аналогичными коэффициентами зависимости давления насыщенных паров от обратной температуры, полученными экспериментально (Falconer and Bidleman, 1994). Оказалось, что в летний период эти величины сопоставимы между собой (таблица 4 и 6). Это говорит о том, что атмосферное загрязнение ПХБ в Амдерме в летний период было обусловлено преимущественно испарением данных соединений с подстилающей поверхности, нежели их дальним переносом. В зимний период вклад дальнего переноса в общее загрязнение ПХБ был достаточно велик и, по-видимому, определял уровни ПХБ в воздухе в Амдерме.

Таблица 6. Расчетные коэффициенты m зависимости натурального логарифма давления насыщенных паров (Па) от обратной температуры (K^{-1}) для 10-ти конгенов ПХБ, контролируемых по программе АМАП, и некоторых ХОП и их метаболитов.

Конгенер ПХБ	Расчетный коэффициент m (Falconer and Bidleman, 1994)	Соединение	Расчетный коэффициент m (Hinckley et al., 1990)
28	-9373	α -ГХЦГ	-8223
31	-9333	γ -ГХЦГ	-8464
52	-9706	т-хлордан	-9697
101	-10382	ц-хлордан	-9853
105	-10943	т-нонахлор	-10276
118	-10727	ц-нонахлор	-10069
138	-11040	гептахлор	-9166
153	-10983	дильдрин	-9913
156	-11383	п,п-ДДТ	-11190
180	-11597	п,п-ДДЕ	-10474

Преобладание дальнего переноса СОЗ, и ПХБ в частности, в Арктике наблюдается весьма часто. Это явление может быть обусловлено несколькими причинами (Wania et al., 1998): уровни СОЗ на подстилающей поверхности Арктики невелики по сравнению с содержанием этих веществ в поступающих из других регионов воздушных массах, поскольку источники загрязнения окружающей среды СОЗ в Арктике отсутствуют или незначительны, а почвы характеризуются низкой способностью удерживать осаждающиеся из атмосферы СОЗ; снежный и ледяной покров ограничивает испарение СОЗ с поверхности почвы; температура приземного слоя воздуха настолько низкая, что летучесть СОЗ из почв в летний период повышается незначительно; высокая скорость обмена СОЗ между воздухом и водной поверхностью при низких температурах может ослабить вызванные изменением температуры колебания концентраций в воздухе.

Результаты, полученные в настоящей работе, полностью подтверждают вышеизложенное лишь применительно к зимнему периоду. В этой связи

необходимо подчеркнуть важность условного разделения температурного интервала, поскольку этот простой подход позволяет более точно охарактеризовать зависимость атмосферного содержания СОЗ от температуры приземного слоя воздуха и оценить вклад дальнего переноса в общее загрязнение атмосферы.

При сравнении полученных в данной работе коэффициентов m для изомеров ГХЦГ с полученными опытным путем величинами (Hinckley et al., 1990) выяснилось, что сопоставимым является только коэффициент m для γ -ГХЦГ в зимний период, а для α -ГХЦГ величины m были далеки от экспериментальных данных (таблица 5 и 6). Причина различий в зависимостях от температуры для α - и γ -изомеров ГХЦГ в Амдерме, по-видимому, заключается в том, что уровни α -ГХЦГ определяются главным образом приходящими воздушными массами с фоновым содержанием этого соединения, а на концентрации γ -ГХЦГ в большей степени влияет испарение данного инсектицида с земной поверхности под действием температуры.

Аналогичное сопоставление, проведенное для ряда других ХОП и их метаболитов, показало, что в летний период коэффициенты m сильно отличались от величин, полученных опытным путем (таблица 5 и 6). Некоторые исключения, например п,п-ДДТ (m ниже -6000 К), следует рассматривать с осторожностью из-за низкой степени корреляции. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что для многих ХОП и их метаболитов (транс- и цис-хлордан, оксихлордан, транс- и цис-нонахлор, о,п'-ДДЕ, пентахлоанисол, эндосульфат) дальний перенос являлся ключевым фактором, определявшим уровни этих соединений в воздухе в районе п. Амдерма в летний период.

Относительный вклад гомологических групп ПХБ в их общее содержание

На уровне содержания СОЗ в воздухе влияют два основных типа источников загрязнения: локальные источники и глобальный перенос. В случае глобального переноса смесей СОЗ из определенного источника, доля более летучих соединений в конечном итоге, как правило, выше, чем в исходной смеси из-за неизбежных потерь малолетучих веществ в процессе переноса. Если вклад локальных источников в общее загрязнение СОЗ велик, то состав смесей СОЗ в воздухе около источника загрязнения предположительно будет приблизительно сопоставим с составом этих смесей в самом источнике.

Основная смесь ПХБ, которая выпускалась и применялась в промышленности СССР с 1934 г., это Совол с содержанием высокохлорированных ПХБ до 80 %, а трихлорированных гомологов – всего лишь около 1 % (Клюев и Бродский, 2000). Помимо Совола в СССР также выпускались различные марки Совтола (64-90 % Совола и 10-36 % трихлорбензола; Клюев и Бродский, 2000) и низкохлорированный Трихлордифенил (около 50 % трихлорированных ПХБ; Ivanov and Sandell, 1992). По результатам долгосрочных наблюдений, в воздухе на арктических станциях мониторинга СОЗ, как в России, так и за рубежом, преобладают в

основном трихлорированные ПХБ (Stern et al., 1997). Чтобы определить тип возможного источника загрязнения воздуха ПХБ в районе м/с Валькаркай, была проведена оценка вклада конгенов ПХБ с различным содержанием атомов хлора в молекуле в общую концентрацию этих веществ.

Таблица 7. Распределение концентраций ПХБ в зависимости от количества атомов хлора в молекуле (%).

Станция	Вклад различных гомологических групп ПХБ в общую концентрацию (%)									
	моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-	окта-	нона-	дека-
Валькаркай	0	0,49	4,74	28,90	50,96	13,65	0,83	0,24	0,18	0,01
Амдерма	0	17,19	42,00	16,56	17,38	6,18	0,64	0,06	0	0

В воздухе в районе м/с Валькаркай преобладают пентахлорированные ПХБ (около 51 %), а содержание низкохлорированных конгенов составляет менее 5 %. В Амдерме, как и на многих других станциях мониторинга СОЗ в различные периоды времени (Stern et al., 1997), в воздухе доминируют трихлорированные конгены ПХБ (около 42 %), а вклад пентахлорированных соединений в общую концентрацию относительно небольшой (около 17 %). Подобное распределение конгенов ПХБ в воздухе в Валькаркае более характерно для промышленных смесей ПХБ, чем для дальнего переноса.

Анализ поступлений ХОП по соотношению концентраций ХОП и их метаболитов

ДДТ. Анализ соотношения ДДТ/ДДЕ дает возможность оценить влияние свежих поступлений ДДТ на атмосферное загрязнение в регионе пробоотбора. Более высокие соотношения ДДТ/ДДЕ говорят в пользу недавнего применения давно запрещенного препарата (АМАР, 2004).

За период пробоотбора соотношение ДДТ/ДДЕ колебалось от 0.3 до 1.8 (таблица 8), а среднее значение составило 0.8. Это ниже, чем в Амдерме в августе-сентябре 1999 г. (1 - 3.3) или в Алерте в летнее время (1-1.5; Konoplev et al., 2002). Несмотря на повышенные уровни ДДТ в воздухе в Валькаркае, относительно невысокое соотношение ДДТ/ДДЕ с большой долей вероятности свидетельствует об отсутствии недавнего применения ДДТ на Чукотке.

ГХЦГ. Соотношение концентраций γ -ГХЦГ/ α -ГХЦГ, также как и соотношение ДДТ/ДДЕ, во многих исследованиях используется для оценки свежих поступлений линдана в окружающую среду (отчеты АМАП, Barrie et al., 1997, и др. работы).

Таблица 8. Соотношение концентраций ХОП и их метаболитов в воздухе в районе м/с Валькаркай.

Соотношение	Календарная неделя 2002 г.									
	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
ДДТ/ДДЕ	0,59	0,29	0,63	0,48	1,80	1,21	0,56	0,70	0,82	0,86
γ -ГХЦГ/ α -ГХЦГ	-	0,21	0,14	0,44	-	0,13	-	0,11	-	-

По данным экспериментальных наблюдений было рассчитано соотношение концентраций γ -ГХЦГ и α -ГХЦГ в воздухе на Чукотке. За период пробоотбора эта величина изменялась от 0 до 0.44 при среднем значении 0.1 (таблица 8), что свидетельствует об отсутствии или небольшом количестве свежих поступлений инсектицида γ -ГХЦГ в атмосферу в районе места пробоотбора.

Выявление источников ПАУ по диагностическим соотношениям их концентраций

Загрязнение окружающей среды ПАУ обусловлено прежде всего процессами горения различных видов органического топлива. В целях выяснения источника, влияющего на атмосферное загрязнение ПАУ в Валькаркае и Амдерме, были рассчитаны диагностические соотношения содержания некоторых ПАУ в воздухе (аэрозольная фракция). Полученные данные были сопоставлены со значениями аналогичных соотношений для процессов горения различных видов топлива (Killin et al., 2004).

Таблица 9. Сравнительная характеристика диагностических соотношений ПАУ (аэрозольная фракция) для различных источников горения (Killin et al., 2004) с данными по Валькаркаю и Амдерме (среднее значение \pm стандартное отклонение).

Источник	флуорантен	Б(е)П	ИП	Б(а)П	ИП
	флуорантен + пирен	Б(е)П + Б(а)П	ИП + Б(ghi)П	Б(ghi)П	Б(ghi)П
Валькаркай (1999)*	0,57 \pm 0,074	0,54 \pm 0,117	0,57 \pm 0,018	0,49 \pm 0,243	1,30 \pm 0,096
Амдерма (1999)*	0,43 \pm 0,126	0,94 \pm 0,038	0,53 \pm 0,049	0,11 \pm 0,081	1,2 \pm 0,220
Амдерма (2000)*	0,51 \pm 0,213	0,80 \pm 0,109	0,47 \pm 0,138	1,02 \pm 0,420	1,0 \pm 0,494
Амдерма (весь период)	0,55 \pm 0,121	0,89 \pm 0,093	0,53 \pm 0,107	0,26 \pm 0,162	1,24 \pm 0,568
Диз. топливо	0,60-0,70	0,67	0,35-0,70	0,81	-
Бензин	0,40	0,60-0,80	0,18	1,2	0,33
Древесина	0,74	0,48	0,69	1,4	2,3
Уголь	0,48-0,60	-	0,48-0,57	-	1,1

Примечания. *- 30-39 недели указанного года.

По станции Валькаркай соотношения флуорантен/(флуорантен + пирен) и ИП/(ИП+ Б(ghi)П) составили около 0.57 в каждом случае (таблица 9). Это говорит в пользу сжигания угля как источника загрязнения ПАУ. Соотношение ИП/Б(ghi)П (1.3 \pm 0.096) было также близко к характерному для угля (1.1). На основании рассмотренных данных можно сказать, что сжигание угля является доминирующим процессом, влияющим на уровни ПАУ в воздухе в районе м/с Валькаркай.

В Амдерме атмосферное загрязнение ПАУ определялось сжиганием жидкого топлива (бензин, дизельное топливо) и угля. Причем подобная картина наблюдалась в Амдерме как в летне-осенний период 1999 и 2000 гг., так и в течение всего периода пробоотбора (таблица 9).

ВЫВОДЫ

1. При непосредственном участии автора организована новая станция наблюдений СОЗ на Чукотке, внедрена методика отбора проб и проведены первые экспериментальные наблюдения в районе метеостанции Валькаркай.

2. Результаты обобщения и анализа данных экспериментальных наблюдений СОЗ в атмосфере Российской Арктики показали, что уровни загрязнения воздуха СОЗ на исследуемых станциях являются фоновыми. Тем не менее, выяснилось, что концентрации гомологов ПХБ и ДДТ на Чукотке, являются относительно повышенными в сравнении с другими арктическими станциями. Концентрация γ -ГХЦГ в воздухе в Валькаркае была минимальной по сравнению с другими станциями, а уровни α -ГХЦГ не превышали характерные величины для северных регионов. Суммарная концентрация ПАУ на Чукотке была выше, чем в Арктике в первой половине 1990-х гг. Сопоставление данных по ПАУ с более поздними наблюдениями в целом выявило сходную тенденцию (лишь в 1998 г. в Финляндии уровни ПАУ в воздухе оказались немного выше, чем в 2002 г. в Валькаркае). Что касается уровней СОЗ в воздухе в Амдерме, то за исключением данных по нескольким соединениям (ПеХБ, ГХБ, изомеры ГХЦГ, т-хлордан), они были ниже, чем аналогичные величины в Валькаркае.

3. Для оценки типа источников загрязнения воздуха ПХБ было рассчитано распределение концентраций конгенов ПХБ в воздухе в зависимости от количества атомов хлора в молекуле. Установлено, что в воздухе в районе м/с Валькаркай преобладают пентахлорированные ПХБ (около 51 %), а содержание низкохлорированных конгенов составляет менее 5 %, в то время как в Амдерме доминируют трихлорированные конгены ПХБ (около 42 %), а вклад пентахлорированных соединений в общую концентрацию относительно небольшой (около 17 %). Выяснено, что полученное распределение конгенов ПХБ в воздухе в Валькаркае практически соответствует составу Совола - технической смеси ПХБ, широко применявшейся на территории бывшего СССР. Сделан вывод о возможном наличии локальных или региональных источников загрязнения ПХБ в районе места пробоотбора на Чукотке.

4. Результаты расчета диагностических соотношений концентраций индикаторных ПАУ для оценки видов топлива, дающих при сгорании основной вклад в атмосферное загрязнение ПАУ, позволили установить тип источника атмосферного загрязнения ПАУ в районе метеостанции Валькаркай при их сопоставлении с аналогичными величинами, характерными для процессов горения различных видов топлива. Установлено, что сжигание угля является доминирующим процессом, влияющим на уровни ПАУ в воздухе в районе м/с

Валькаркай. По станции Валькаркай соотношения флуорантен/(флуорантен + пирен) и ИП/(ИП+ Б(ghi)П) составили около 0.57 в каждом случае, а соотношение ИП/Б(ghi)П было равно приблизительно 1.3. Показано, что в Амдерме в 1999-2000 гг. атмосферное загрязнение ПАУ вероятно определялось сжиганием жидкого топлива (бензин, дизельное топливо) и угля.

5. Для выявления типа источников, влияющих на атмосферное загрязнение СОЗ в районе п. Амдермы, были проанализированы зависимости натурального логарифма парциального давления паров СОЗ в воздухе от температуры приземного слоя воздуха. Установлено, что влияние температуры на атмосферное содержание как отдельных конгенов ПХБ, так и их смеси (около 90 индивидуальных соединений), в летний период сказывалось в значительно большей степени, чем в зимний. В зимний период зависимость атмосферного содержания исследуемых ХОП от температуры во многих случаях проявлялась лучше, чем в летний. Сделан вывод о том, что атмосферное загрязнение ПХБ в Амдерме в летний период было обусловлено преимущественно испарением этих веществ с подстилающей поверхности, нежели их дальним переносом. В зимний период вклад дальнего переноса в общее загрязнение ПХБ был достаточно велик и, по-видимому, определял уровни ПХБ в Амдерме. Установлено, что для многих ХОП и их метаболитов (α -ГХЦГ, транс- и цис-хлордан, оксихлордан, транс- и цис-нонахлор, о,п'-ДДЕ, пентахлоанизол, эндосульфан) дальний перенос являлся ключевым фактором, влияющим на уровни этих соединений в воздухе в районе п. Амдерма в летний период пробоотбора. Показана возрастающая роль обмена ХОП и их метаболитов между подстилающей поверхностью и атмосферой в отрицательном интервале температур. Установлено, что зависимости от температуры для большинства ХОП и их метаболитов в Амдерме являются характерными для арктических областей.

6. Применительно к станции наблюдений СОЗ в Валькаркае, рассчитаны и проанализированы соотношения концентраций в воздухе ДДТ/ДДЕ и γ -ГХЦГ/ α -ГХЦГ. Сделан вывод об отсутствии свежих поступлений ДДТ и γ -ГХЦГ в атмосферу в регионе пробоотбора.

7. Результаты проведенных исследований, касающихся наблюдений атмосферного загрязнения СОЗ в районе метеостанции Валькаркай, показали необходимость продолжения подобных исследований на Чукотке с целью определения локальных источников СОЗ.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Коноплев А.В., Самсонов Д.П., Никитин В.А., Рычков А.М. Мониторинг стойких органических загрязняющих веществ в атмосферном воздухе Российской Арктики // Всероссийская конференция по проблеме стойких органических загрязнителей, Москва, 28-29 октября 2002 г.: Тезисы докладов. – Центр международных проектов, Москва, 2003. – С. 85-92.

2. Никитин В. А., Коноплев А. В., Самсонов Д. П., Черник Г. В., Рычков А. М., Феллин Ф., Гин Ч. Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗВ) в атмосферном воздухе дальневосточной Арктики // II Всероссийская конференция по проблемам диоксинов, Уфа, 23-27 мая 2004 г.: Тезисы докладов. – Уфа, 2004. – С. 236-237.
3. Коноплев А. В., Никитин В. А., Самсонов Д. П., Черник Г. В., Рычков А. М. Полихлорированные бифенилы и хлорорганические пестициды в атмосфере дальневосточной российской Арктики // Метеорология и гидрология. – 2005. – №7. – С. 39-45.
4. Никитин В. А., Коноплев А. В., Самсонов Д. П., Хомушку Г. В., Черник Г. В., Рычков А. М. Полициклические ароматические углеводороды в атмосфере дальневосточной российской Арктики // Метеорология и гидрология. – 2006. – №4. – С. 70-79.
5. Никитин В. А., Коноплев А. В., Булгаков А. А. Зависимость содержания стойких органических загрязняющих веществ в атмосфере российской Арктики от температуры приземного слоя воздуха // Метеорология и гидрология. – 2006. – №6. – С. 44-52.
6. Никитин В. А., Коноплев А. В. Мониторинг стойких органических загрязняющих веществ в российской Арктике // Состав атмосферы. Климатические эффекты. Атмосферное электричество: Тезисы докладов X Всероссийской конференции молодых ученых, Звенигород, 16-19 мая 2006 г. – М.: МАКС Пресс, 2006. – С. 23-24
7. Никитин В. А., Коноплев А. В. Атмосферный мониторинг стойких органических загрязняющих веществ в российской Арктике // Новые методы и технологии в гидрометеорологии: Тезисы докладов Второй конференции молодых ученых национальных гидрометслужб государств-участников СНГ, Москва, 2-3 октября 2006 г. – Москва, 2006. – С. 67.