

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ – ПОЧВА НА ТЕРРИТОРИИ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

Мамонтова¹ Е.А., Тарасова¹ Е.Н., Мамонтов¹ А.А., Левшина² С.И., Юрченко³ С.Г.

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: elenam@igc.irk.ru*

²*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск,
e-mail: levshina@ivep.as.khb.ru*

³*Тихоокеанский институт географии, г. Владивосток,
e-mail: yurchenko@tig.dvo.ru*

Группа стойких органических загрязнителей (СОЗ) объединяет соединения, способные к трансграничному переносу, длительно сохраняться в окружающей среде, накапливаться по пищевым цепям и токсичные для человека и других живых организмов (полихлорированные бифенилы (ПХБ), гексахлорбензол (ГХБ), хлорорганические пестициды (α -, β -, γ -гексахлорциклогексаны (ГХЦГ), ДДТ и его метаболиты и др.) и др. Поведение СОЗ в окружающей среде определяется их физико-химическими свойствами и свойствами окружающей среды, особенно температурой [Wania, Mackay, 1996]. Большинство СОЗ способны циркулировать между атмосферой, водой и почвой при обычной температуре окружающей среды. Положительные температуры благоприятствуют испарению с поверхности почвы, тогда, как минусовые температуры способствуют большей адсорбции СОЗ на частицах в воздухе и осаждению из атмосферы на поверхность почвы и воды. Считается, что СОЗ могут мигрировать в высокие широты серией относительно коротких прыжков (эффект «прыгающего кузнечика»), в соответствии с сезонными изменениями температур: зимой осаждаются, летом испаряются и перемещаются по направлению к высоким широтам [Wania, Mackay, 1996; Mackay et al., 2006]. Изменение климата может способствовать поступлению СОЗ в атмосферный воздух как в результате увеличения количества и интенсивности первичных источников (например, использование ДДТ против малярийных комаров в районах, где раньше они не наблюдались), так и в результате вторичного испарения из почв при повышении температуры. Значение имеют также частота экстремальных событий, изменения распространения и скорости ветров, количество осадков, таяние многолетней мерзлоты, ледников и полярных снегов, а также биотический транспорт при изменениях в путях миграций животных и птиц и при их проникновении на территории, где они раньше не встречались [Climate change and POPs, 2011]. Результаты моделирования будущих изменений климата на территории России показывают потепление климата страны, превышающее среднее глобальное потепление [Мелешко и др., 2008], причем наибольшие изменения коснутся северных территорий и Азиатской территории России (АТР). Температуры зимой в Арктике могут повыситься на 4-5⁰С, а летом на юге Сибири – на 2-3⁰С, сократится число дней с морозом [Мелешко и др., 2008], что будет способствовать вторичному поступлению СОЗ в атмосферный воздух с поверхности почв и мест хранения СОЗ, в том числе со свалок. Увеличение количества осадков зимой в Сибири приведет к увеличению речного стока и сильным наводнениям весной [Мелешко и др., 2008], что вызовет смыв накопленных СОЗ с частицами почв и включению их в пищевые цепи рек и затем северных морей.

Цель настоящего исследования – представить данные о распределении некоторых СОЗ в системе «атмосферный воздух - почва» на отдельных территориях Дальнего Востока в 2008-2011 гг.

Исследования проводились с использованием пассивных воздушных пробоотборников (ПВП) [Kuzmin et al., 2011; Мамонтова и др., 2012]. Метод подготовки картриджей и полиуретановой пены, а также пробоподготовки использованных картриджей представлено в [Kuzmin et al., 2011; Мамонтова и др., 2012]. В пробах определяли 28 конгенов ПХБ, p,p' -

ДДТ, *p,p'*-ДДД, *p,p'*-ДДЭ, ГХЦГ, ГХБ, ПБДЭ. Анализ проводился с использованием газового хроматографа HP 5890 series II с электрозахватным детектором. ПВП были установлены на периоды по 2 месяца летом 2008 и зимой 2008-2009 в г. Хабаровске, «Государственном природном заповеднике Большехцирский», в с. Славянка Хабаровского края, в г. Владивостоке и его пригороде, а также с осени 2010 по осень 2011 с периодичностью в 2 месяца в г. Хабаровске и в пригороде г. Владивостока. Для сравнения в статье приводятся данные по г. Иркутску для этого же времени исследования. При расчетах концентрации СОЗ в воздухе принималось, что скорость пробоотбора ПВП составляла 3.5 м³ в день [Shoëib, Harner, 2002].

В местах постановки ПВП летом 2008 года и в разные сезоны 2010-2011 гг были отобраны пробы почв. Описание мест, метода отбора проб почв и полученных результатов приведено в [Kuzmin et al., 2009; 2011]. Данные о содержании СОЗ в почвах использованы для определения направления потоков СОЗ в системе «почва - атмосферный воздух» на основании расчета доли фугитивности (фугитивность определяется как способность соединения переходить из одного компартмента в другой) по формуле [Maskau et al., 2006; Ruzickova et al., 2008]:

$$f_f = \frac{f_s}{(f_s + f_A)}, \text{ где } f_f - \text{доля фугитивности, } f_s - \text{фугитивность соединения в почве,}$$

f_A - фугитивность соединения в атмосферном воздухе. $f_f < 0,3$ - предполагает преобладание процессов осаждения на испарением, $f_f > 0,7$ - наоборот, преобладание испарения над осаждением и $f_f \approx 0.3 - 0.7$ - рассматривается как равновесие [Ruzickova et al., 2008].

Данные по среднемесячной температуре атмосферного воздуха в исследованных городах или ближайших к ним населенных пунктах взяты из [Кобышева и др., 2001]. Кроме того, использованы данные о предполагаемом изменении температуры воздуха до 2009 г. по [Оценочный доклад..., 2008]. Массовая доля органического углерода и плотность почв определялись по методам [Аринушкина, 1970].

ПХБ, ГХБ, *pp'*-ДДЭ и *pp'*-ДДТ были обнаружены во всех исследованных пробах атмосферного воздуха. ГХЦГ найден в большинстве проб. В отличии от ПХБ, ГХБ, ДДТ и ГХЦГ, полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) в атмосферном воздухе на всех исследованных территориях АТР не обнаруживаются или найдены в следовых количествах, тогда, как в других странах, особенно в Китае, они определены в достаточно больших концентрациях [Jaward et al., 2005]. Основным источником поступления ПБДЭ в окружающую среду в настоящее время является переработка отходов оргтехники, в состав пластика которой ПБДЭ входят как антипирены [Худолей и др., 2002]. В всех пробах концентрации СОЗ в атмосферном воздухе были значительно ниже ПДК и ОБУВ (ГН 1.2.1323-03).

Средние концентрации суммы ДДТ и его метаболитов, ГХЦГ и ПХБ в атмосферном воздухе на Дальнем Востоке России в 2008-2009 гг. [Kuzmin et al., 2011] были выше, чем в 2010-2011 гг. Подобное распределение данных СОЗ в атмосферном воздухе наблюдалось и на других территориях Азиатской части России. Кроме того, исследования СОЗ, проводимые в Российской Арктике, показали концентрации СОЗ в 2008 году выше, чем в предыдущий период исследования [Коноплев и др., 2008; Обзор..., 2010]. Исследования ПХБ в городах Китая весной 2008 года также выявили концентрации большие, чем в 2004 г [Hogarh et al., 2012]. С другой стороны, концентрации ГХБ в атмосферном воздухе Дальнего Востока России в 2010-2011 гг. были сравнимы с уровнями 2008-2009 гг. [Kuzmin et al., 2011]. Таким образом, вероятно, в 2008-2009 гг. наблюдалось повышение концентраций отдельных СОЗ на значительной территории Азиатского континента. Причина данного увеличения остается неясной.

В целом, полученные концентрации исследованных СОЗ в атмосферном воздухе Дальнего Востока России в 2008-2011 гг. находятся в пределах уровней СОЗ, найденных в

других странах мира при выполнении глобального проекта исследования атмосферного воздуха с использованием пассивного пробоотбора (GAPS) [Poza et al., 2006].

Сезонное распределение СОЗ в атмосферном воздухе. Наибольшие концентрации ДДТ и ПХБ были обнаружены в теплое время года в 2010-2011 гг. ГХЦГ и ГХБ менее подвержены сезонным колебаниям. Гомологический состав ПХБ также отличается. Зимой несколько больше доля пентаХБ, чем летом и меньше низкохлорированных гомологов ПХБ. ТетраХБ доминируют в течение всего года. Подобный гомологический состав ПХБ в атмосферном воздухе является результатом трансформации исходного состава технической смеси ПХБ – совола, в котором доминируют пентаХБ [Ivanov, Sendell, 1992], при процессах испарения, трансформации в атмосферном воздухе под действием ультрафиолета и т.п. Увеличение доли пентаХБ зимой предполагает более интенсивное поступление ПХБ в окружающую среду исследованных регионов зимой, возможно, при использовании ПХБ-содержащего электротехнического оборудования (трансформаторов и конденсаторов), которое еще продолжает использоваться или хранится на складах предприятий [Худолей и др., 2002], а также в результате процессов сжигания в отопительный период года. Другим фактором может быть активизация зимой процессов осаждения ПХБ, принесенных из прилегающих территорий.

При рассмотрении *направления потоков* ДДТ, ДДЭ, α -ГХЦГ, ПХБ №№ 28, 52, 101, 138, 153, 180 (номера ИЮПАК) в системе «почва - атмосферный воздух» получено, что на большинстве территорий летом преобладали процессы осаждения этих соединений ($f_f < 0.3$). Исключение составила территория Большехцирского заповедника в Хабаровском крае, где по данным 2008-2009 гг. происходило испарение ПХБ №№ 101, 153, 180. В этом же регионе отмечены одни из наибольших уровней ПХБ в почвах [Kuzmin et al., 2009]. Процессы испарения pp' -ДДЭ также происходили в 2008-2009 гг. в пригороде г. Владивостоке и в г. Хабаровске. По данным 2010-2011 гг. процессы осаждения отмечены также для ГХБ, ГХЦГ и ПХБ. В отличие от 2008-2009 гг., в 2010-2011 гг. происходило испарение как pp' -ДДЭ, так и pp' -ДДТ. Концентрации ДДТ и его метаболита ДДЭ в почвах в местах постановок в г. Хабаровске и в пригороде Владивостока в 2010-2011 гг. увеличились по сравнению с 2008 г., что предполагает значительное поступление ДДТ на территорию Дальнего Востока России в результате атмосферного переноса, возможно, с территории страны, где продолжают использовать ДДТ в настоящее время.

При рассмотрении возможного влияния увеличения температур окружающего воздуха в результате изменения климата установлено, что при сохранении концентраций СОЗ, определенных в почвах и атмосферном воздухе Дальнего Востока, произойдет изменение потоков распределения в системе «почва – атмосферный» воздух в сторону увеличения испарения отдельных СОЗ с поверхности почв.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ-ГФЕН № 07-05-92116 и РФФИ № 10-05-00663.

Литература

Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М: Изд-во Московского Университета, 1970. – 488 с.

Кобышева Н.В., Акентьева Е.М., Богданова Э.Г., Карпенко В.Н., Ключева М.В., Липовская В.И., Лугина К.М., Разова Е.Н., Семенов Ю.А., Стадник В.В., Хайруллин К.Ш. Климат России. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 656 с.

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. 38-44.

Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Кузьмин М.И., Борисов Б.З., Бульбан А.П., Юрченко С.Г., Лепская Е.В., Левшина С.И., Трегубов О.Д. Исследование

распределения стойких органических загрязнителей в атмосферном воздухе Азиатской территории России методом пассивного пробоотбора // География и природные ресурсы. 2012. № 3 (в печати).

Мелешко В.П., Катцов В.М., Мирвис В.М., Говоркова В.А., Павлова Т.В. Климат России в XXI веке. Часть 1. Новые свидетельства антропогенного изменения климата и современные возможности его расчета // *Метеорология и гидрология*. 2008. № 6. С. 5-19.

Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 год. Под ред. Ю.А. Израэля, Г.М. Черногаевой, В.И. Егорова, А.С. Зеленова, Ю.В. Пешкова. – М: Росгидромет, 2010. – 177 с.

Оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации. Том 2. Последствия изменения климата. – М.: Росгидромет, 2008. – 228 с.

Худолей В.В., Гусаров Е.Е., Клинский А.В., Ливанов Г.А., Старцев А.А. Стойкие органические загрязнители: Пути решения проблемы. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002. – 363 с.

Climate change and POPs: predicting the impacts. Report of UNEP/AMAP expert group. Secretariat of the Stockholm Convention, Geneva, 2011. – 62 p.

Hogarth J.N., Seike N., Kobara Y., Habib A., Nam J.O.J., Lee J.-S., Li Q., Liu X., Zhang G., Masunaga S. Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization // *Chemosphere*. 2012. Vol. 86. P. 718-726.

Ivanov V., Sandell E. Characterization of polychlorinated biphenyl isomers in Sovol and Trichlorodiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography - mass spectrometry techniques // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 2012–2017.

Jaward F.M., Zhang G., Jae Jak Nam, Sweetman A.j., Obbard J.P., Kobara Y., Jones K.C. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 8638-8645.

Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu., Borisov B.Z., Bulban A.P., Yurchenko S.G., Ivanov G., Lepskaya E.V., Levshina S.I., Tregubov O.D. PCBs and OCPs in soil sampled in some urban and rural areas of east Siberia, Far East and Yakutia, Russia // *Organohalogen Compounds*. 2009. V. 71. P. 1744-1749.

Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu., Borisov B.Z., Bulban A.P., Yurchenko S.G., Ivanov G., Lepskaya E.V., Levshina S.I., Tregubov O.D. POPs in air of some settlements of Asiatic Territory of Russia // *Organohalogen compounds*. 2011. V. 73. P. 1050-1053

Mackay D. Shiu W.Y., Ma K.-C., Lee S.C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Second edition. Taylor & Francis Group, 2006. – 4181 p.

Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K., Barrie L.A. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 4867-4873.

Ruzickova P., Klanova J., Curp P., Lammel G., Holoubek I. An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 179-185.

Shoeib M., Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 4142-4151.

Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. // *Environ.Sci.Technol.* 1996. V. 30. C. 390A-396A.