

УДК 911.9:504.054:547.62

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

© 2017 г. М. Ю. Семенов^{1,*}, член-корреспондент РАН В. А. Снытко²,
И. И. Маринайте¹

Поступило 07.11.2016 г.

Оценено содержание полициклических ароматических углеводородов в воде оз. Байкал. Проанализированы литературные данные о составе полициклических ароматических углеводородов в выбросах промышленных и коммунально-бытовых предприятий и сырых нефтях. Выявлены антропогенные источники загрязнения воды озера. Сделан вывод о поступлении полициклических ароматических углеводородов в озеро в результате естественных выходов нефти.

DOI: 10.7868/S0869565217180190

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических соединений, состоящих из двух или более сконденсированных ароматических колец. ПАУ крайне устойчивы и обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. Они образуются в процессе термического разложения органического вещества или в результате его сгорания при недостатке кислорода. Повышение летних температур и усиление аридности климата Восточной Сибири приводят к возникновению новых источников ПАУ, а также к изменению условий миграции ПАУ в масштабах от локального до регионального. Байкал является важнейшим резервуаром питьевой воды в регионе, поэтому выявление источников и путей поступления растворенных ПАУ в озеро является актуальной задачей. В работах, посвящённых исследованию ПАУ в Байкале, этой проблеме уделяется недостаточно внимания. Предполагается, что источник, наиболее близкий к месту пробоотбора, является основным [1], хотя кажущаяся очевидной тесная связь между источником и рецептором может быть слабой или вовсе отсутствовать [2].

Для выявления источников составы ПАУ выбросов различных промышленных и коммунально-бытовых объектов [3–6] были проанализированы и сопоставлены с составом ПАУ воды оз. Байкал. Пробы воды отбирались в период с 25 мая по 5 июня 2015 г., вскоре после схода

льда. Отбор проб, экстракцию ПАУ и анализ экстрактов производили по стандартным методикам [2]. В экстрактах определяли фенантрен (Ф), антрацен (А), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)-антрацен (Б(а)), хризен (ХР), бенз(б)флуорантен (Б(б)ФЛ), бенз(к)флуорантен (Б(к)ФЛ), бенз(а)пирен (Б(а)П), бенз(е)пирен (Б(е)П), бенз(г, h, i)перилен (Б(ghi)ПЛ) и индено(1,2,3-с, d)пирен (И(1,2,3-с, d)П). Число источников ПАУ определялось методом главных компонент (МГК): оно должно быть на единицу больше числа главных компонент (ГК), объясняющих не менее 90% вариативности концентраций ПАУ в воде [2]. Для идентификации источников были построены диаграммы смешения в координатах вкладов пар изомеров ПАУ в их суммарную концентрацию. На диаграммы наносили точки проб воды и потенциальных источников. Подбор пар ПАУ и источников производился до тех пор, пока вокруг (или внутри) геометрической фигуры, ограниченной линиями, соединяющими точки источников, не оказывалось максимальное количество точек проб воды. Если точка лежит внутри фигуры, значит, все окружающие источники вносят вклад в ее загрязнение, а если за пределами, то вклад в ее загрязнение вносят только источники, ограничивающие прилежащую к точке сторону [2]. Чем ближе проба к источнику, тем больше его вклад.

Анализ данных о составе ПАУ различных источников проводился, в том числе, с применением МГК и корреляционных матриц, но наилучшим образом его результаты иллюстрирует диаграмма Пайпера (рис. 1), используемая обычно для классификации природных вод по химическому составу. В данном случае она отражает соотношение двух пар газообразных (А+Ф и ФЛ+П)

¹ Лимнологический институт Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

² Институт географии им. В.Б. Сочавы

Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

*E-mail: smu@mail.ru

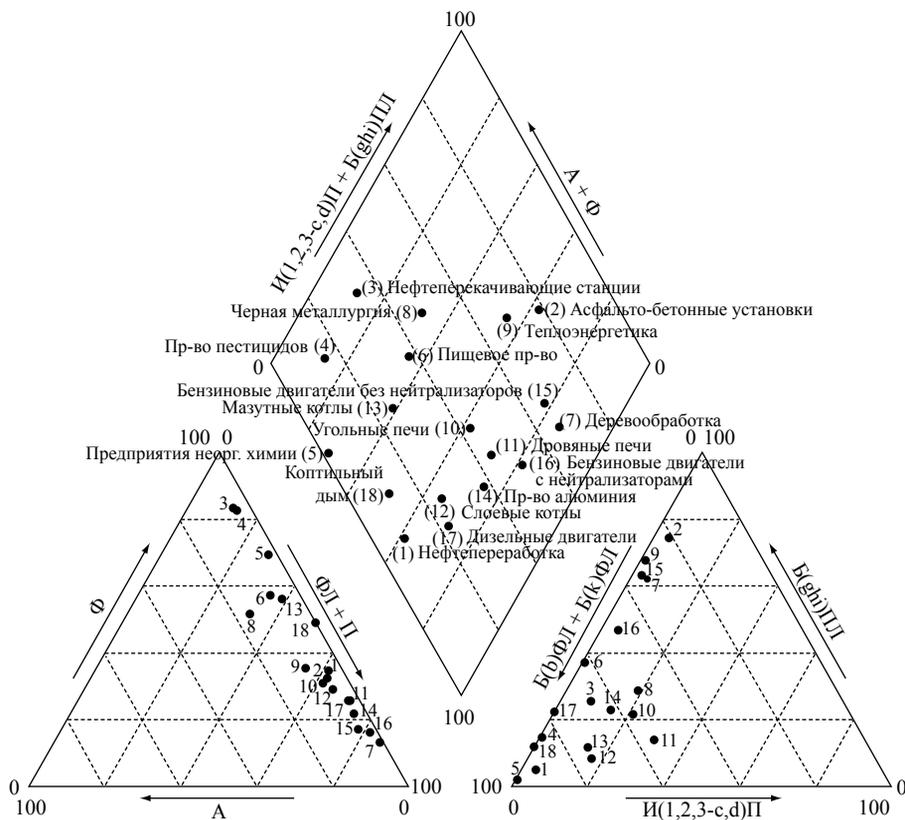


Рис. 1. Соотношение содержания легких и тяжелых ПАУ в выбросах различных источников.

и двух пар твердых (И(1,2,3-с, d)П+Б(ghi)ПЛ и Б(b)ФЛ+Б(k)ФЛ) ПАУ в источниках. Концентрации Б(а) и ХР, присутствующих как в газовой, так и в твердой фазе выбросов, оказались слишком низки и для “грубого” разделения источников не использовались.

Анализ показал индивидуальность источников, невозможность их группировки по виду используемого топлива и условность деления на пирогенные и петрогенные. Состав ПАУ испарений нефтеперекачивающих станций оказался сходен с составом выбросов предприятий черной металлургии, выбросы дровяных печей – с выбросами бензиновых двигателей, оснащенных нейтрализаторами, выхлоп дизельных двигателей близок к выбросам слоевых (угольных) котлов и т.д. Кроме того, стало очевидным, что поиск конкретных источников загрязнения нецелесообразен. В водосборном бассейне Байкала, имеющем площадь 570 000 км², находятся сотни населенных пунктов с промышленными предприятиями, котельными и домовыми печами на различном топливе, бензоколонками и т.д. Поэтому единым источником считалась группа источников одного типа, например мазутные котлы.

Согласно данным МГК, вариабельность состава ПАУ байкальской воды на 99% обусловлена двумя ГК и, соответственно, тремя источниками. Из имеющихся источников выбирали те, чьи аналоги находятся в водосборном бассейне озера. Для идентификации источников подошли только растворимые газообразные ПАУ (рис. 2а). В качестве возможных источников рассматривались предприятия нефтепереработки, теплоэнергетики, черной металлургии, угольные и дровяные печи, асфальто-бетонные установки, мазутные и слоевые котлы, нефтеперекачивающие станции. Предприятия теплоэнергетики и черной металлургии из числа источников были исключены, поскольку ни один треугольник с их участием не охватывает всего массива точек проб. Кроме того, авторы данных по “теплоэнергетике” не пояснили, какие именно источники были опробованы. Нефтепереработка, асфальто-бетонные установки, угольные печи и слоевые котлы образуют довольно тесную группу и могут трактоваться как единый источник. Приняв во внимание, что данные по двум из этих четырех источников получены в Башкирии [4], а также редкую встречаемость асфальто-бетонных установок и единый вид топлива для котлов и печей, мы назвали этот источник “нефтепереработка и сжигание угля”

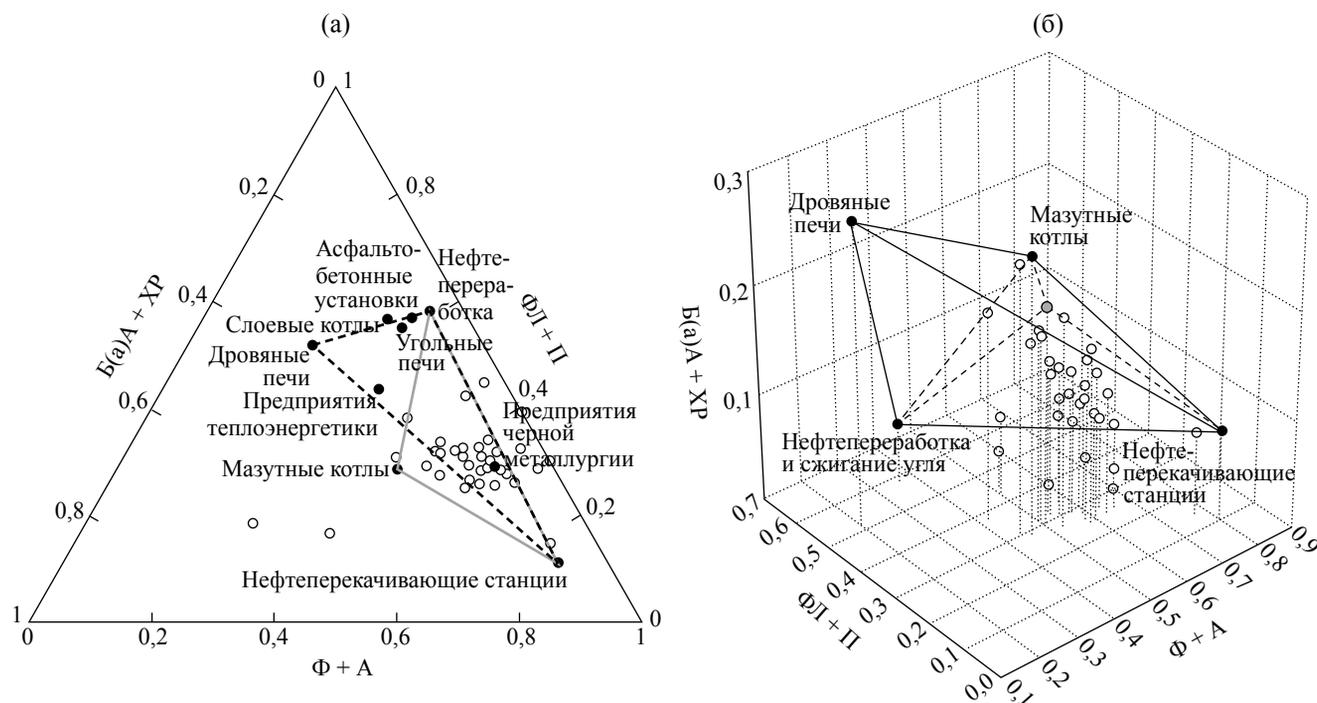


Рис. 2. Соотношение содержания легких ПАУ в воде оз. Байкал и выбросах возможных источников загрязнения.

и присвоили ему координаты нефтепереработки. Таким образом, у нас остались два набора из трех вероятных источников, общими для которых являлись “нефтепереработка” и “нефтеперекачивающие станции”. Дровяные печи далеко отстоят от массива точек, что указывает на их незначительное участие в загрязнении, а мазутные котлы – близко. Поэтому последние и были выбраны в качестве последнего, третьего источника. Кроме того, была проверена гипотеза о том, что дровяные печи являются четвертым источником загрязнения. Построенная нами трехмерная модель смешения эту гипотезу опровергла: все точки проб лежат за пределами области смешения, имеющей форму несимметричной четырехгранной пирамиды (рис. 2б). Для визуализации этого мы построили еще одну пирамиду, вершиной которой является одна из проб воды (серая точка) и грани которой пересекают плоскость общего основания двух пирамид. Отсутствие продуктов сжигания древесины в воде Байкала свидетельствует о незначительности влияния лесных пожаров на ее состав.

Для выявления возможных путей поступления ПАУ были составлены карты-схемы загрязнения поверхностного слоя воды тремя парами изомеров. Наиболее высокие концентрации летучих Φ и A (рис. 3), характерных для испарений нефтеперекачивающих станций. Их максимальные

значения приурочены к естественным нефтепроявлениям в Баргузинском заливе и к югу от оз. Ольхон, несколько меньшие – к акваториям близ городов Северобайкальск, Нижнеангарск, Байкальск и Слюдянка. Вероятно, в обоих случаях источниками Φ и A являются нефтепродукты, но в первом – это природная нефть, а во втором – горючесмазочные материалы, непосредственно слитые в озеро или его притоки или испарившиеся и впоследствии выпавшие с осадками. Испариться нефтепродукты могли как в непосредственной близости от Байкала, так и на удалении от него. Известно, что источники загрязнения байкальской воды ПАУ также являются источниками загрязнения ПАУ снежного покрова городов Ангарск и Иркутск (рис. 4). Улетучивание нефтепродуктов может происходить на автозаправочных станциях и производственных мощностях Ангарского нефтехимического комбината.

Возможность переноса ПАУ по долине Ангары подтверждается тем, что точки отбора проб снега в Иркутске расположены ближе к Ангарскому источнику по сравнению с пробами из самого Ангарска. Свидетельствуют об этом и литературные данные [7]. Прямых доказательств влияния байкальской нефти на состав ПАУ воды Байкала нет: данные о составе ПАУ байкальской нефти в литературе отсутствуют. Тем не менее для оценки этой возможности были

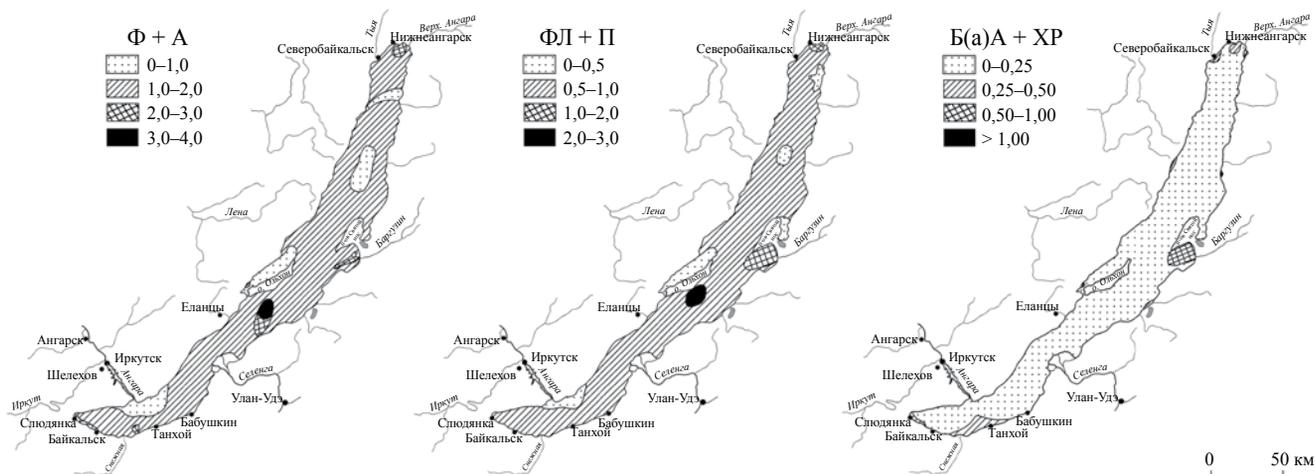


Рис. 3. Концентрации легких ПАУ в воде оз. Байкал, нг/л.

проанализированы имеющиеся данные о составах ПАУ нефти [8, 9]. Из рис. 4 видно, что составы ПАУ всех сортов нефти и ее производных, транспортируемых с помощью нефтеперекачивающих станций, сходны. С учетом того, что вблизи городов вода явно загрязнена горючесмазочными материалами, “нефтеперекачивающие станции” на рис. 2 и 4 мы можем заменить “нефтью и нефтепродуктами”. Благодаря меньшей растворимости ФЛ и П по сравнению с Ф и А их концентрации в байкальской воде примерно в 2 раза ниже (рис. 3б). Возможно, часть ФЛ и П, являющихся побочными

продуктами переработки нефти, эмитированы Ангарским нефтехимическим комбинатом. Основными же источниками ФЛ и П являются многочисленные ТЭЦ, работающие на угле и расположенные повсеместно, в том числе в долине Селенги. Уголь является основным видом топлива в Сибири, поэтому концентрация ФЛ и П одинакова почти по всей акватории озера. Места повышенных концентраций ФЛ и П являются результатом наложения фоновых концентраций (0,5–1,0 нг/л) на локальные природные (нефтепроявления) либо антропогенные (устья рек, выносящих выбросы ТЭЦ или угольных печей с водосборной территории) аномалии. Меньше всего в воде Байкала Б(а)А и ХР (рис. 3), образующихся в результате сжигания мазута в котлах ТЭЦ. Их присутствие обусловлено, главным образом, глобальным переносом субмикронных частиц сажи, поскольку в регионе доля потребления мазута в разы ниже, чем угля. Наибольшие концентрации Б(а)А и ХР отмечаются в местах наложения локальных и региональных атмосферных выпадений на глобальные фоновые. Наименьшие концентрации всех исследованных ПАУ наблюдаются у истока Ангары, где происходит интенсивное перемешивание загрязненного поверхностного слоя воды с глубинными.

Для уточнения и объяснения полученной картины загрязнения необходимы инвентаризация выбросов всех источников региона, а также анализ состава ПАУ байкальской нефти.

Исследование осуществлено в рамках государственного задания № 0345–2016–0008 с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования при поддержке Правительства Иркутской области и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14–45–04066.

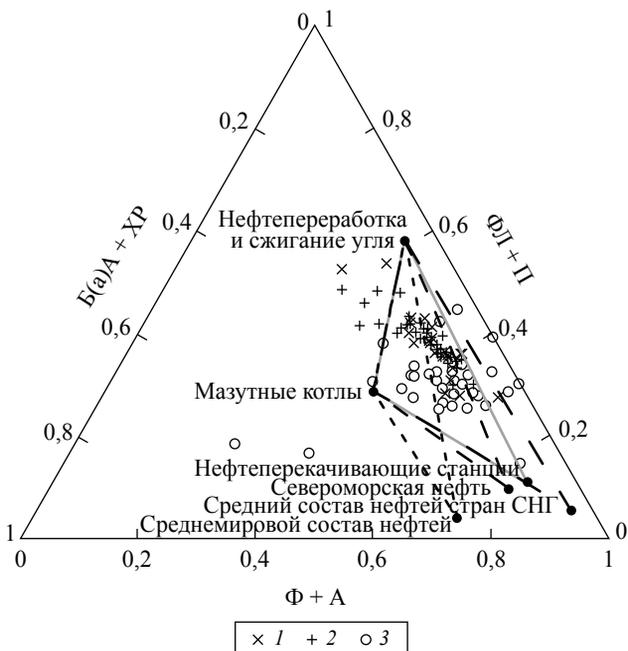


Рис. 4. Соотношение содержаний легких ПАУ в снеговом покрове городов Иркутск (1), Ангарск (2) и в воде оз. Байкал (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никаноров А.М., Резников С.А., Матвеев А.А., Аракелян В.С. // Метеорология и гидрология. 2012. № 7. С. 66–76.
2. Семенов М.Ю., Снытко В.А., Маринайте И.И. // ДАН. 2015. Т. 463. № 1. С. 94–98.
3. Белых Л.И., Малых Ю.М., Пензина Э.Э., Смагунова А.Н. // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15. № 10. С. 944–948.
4. Хатмуллина Р.М., Сафарова В.И., Сафаров А.М. // Безопасность жизнедеятельности. 2014. № 11. С. 34–37.
5. Пшенин В.Н. Транспорт: наука, техника, управление. М.: ВИНТИ, 1995. № 8. С. 27–44.
6. Ким И.Н., Ким Г.Н., Кривошеева Л.В., Хитрово И.А. // Изв. вузов. Пищевая технология. 1999. № 5/6. С. 98–102.
7. Снытко В.А., Афонина Т.Е. // География и природные ресурсы. 1993. № 2. С. 68–72.
8. Kerr J.M., Melton H.R., McMillen S.J., Magaw R.I., Naughton G., Little G.N. Conference Paper from the 1999 SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference Held in Austin, Texas, 1999. P. 359–368.
9. Aas E., Baussant T., Balk L., Liewenborg B., Andersen O.K. // Aquatic Toxicol. 2000. V. 51. P. 241–258.