

УДК 547.68 : 628.515

Лиа ПААЛЬМЕ, Мартин ВОЛЛЬ, Ууве КИРСО

АТМОСФЕРНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИБРЕЖНОГО РАЙОНА ФИНСКОГО ЗАЛИВА КАНЦЕРОГЕННЫМ БЕНЗ(А)ПИРЕНОМ

В атмосфере крупных промышленных городов обнаружены многие токсические вещества, в том числе и канцерогенные полиядерные арены (ПА) [1, 2]. В сухую погоду (без дождя и снега) эти различные по способности к окислению ПА могут перемещаться на те или иные расстояния и выпадать со снегом или с дождем довольно далеко от источников загрязнения. Так, теоретически известно, что «полет» фенантрена — самого стабильного к фотоокислению гомолога — может достигать 15 тыс. км, индикаторного ПА — бенз(а)пирена — 140 км, антрацена — только 300 м [2]. Эти предположения подтвердились экспериментами по изучению снегового покрова в Таллинне и по всей республике на содержание в нем ПА и минеральных примесей [3, 4]. В наших предыдущих публикациях по исследованию снегового покрова показано вредное воздействие сланцевого бассейна на состояние Чудского озера и его окрестностей [5, 6].

В данной работе представлены результаты изучения влияния промышленных и бытовых источников загрязнения Таллинна и предприятий сланцеперерабатывающей промышленности, расположенных в прибрежной зоне северо-востока Эстонии, на Балтийское море в целом и на Финский залив в частности. Для этого проведен анализ дождевых вод на содержание в них индикаторного ПА — БП.

Методика

Пробы дождевых вод объемом от 0,5 до 4,3 л отбирали на научно-исследовательском судне «Арнольд Веймер» в августе 1988 г. (16-й рейс) в районе от Суурупи до Силламяэ (см. табл. 1 и рисунок). Из дождевых вод БП экстрагировали *n*-гексаном и дальнейшие определения проводили по методике спектрально-флуоресцентного анализа [7].

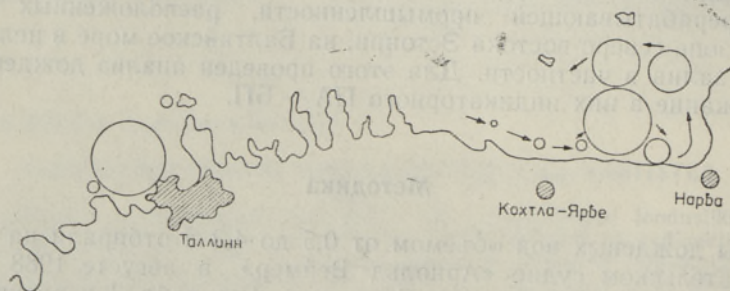
Результаты и обсуждение

В период отсутствия осадков в атмосфере накапливаются канцерогенные ПА, которые осаждаются с дождем. При этом, как и предполагалось, в первые часы дождя выпадают большие количества БП, чем в последующие. Концентрация БП в дождевых водах достигает 31,4 нг/л, что превышает предельно допустимую концентрацию для питьевой воды более чем в шесть раз, и нагрузка его выпадения составляет тоже 31,4 нг/м² (табл. 1). Скорость выведения канцерогенов зависит от интенсивности и продолжительности дождя, от размера капель и других показателей. В нашем случае интересно отметить, что выпадение БП продолжалось даже на 7-й час дождя, хотя и в меньшем количестве (нагрузка — 1,4 нг/м²). Суммарное количество БП, выпавшее за 7 ч дождя на поверхность Финского залива в прибрежной его части неподалеку от Таллинна (Какумяэ), составляло 130,4 нг/м², т. е. 1,30 г/га.

Интенсивность атмосферного загрязнения прибрежного района Балтийского моря канцерогенным БП

Место	Дата и время отбора проб		Количество дождевых вод, л	Концентрация БП, нг/л	Нагрузка выпадения БП, нг/м ²	Интенсивность выпадения БП, нг/м ² в сутки
Какумяэ, от 1 до 10 миль от берега	21/VIII	9.00—16.00	0,85	31,4	31,4	447
			3,00	22,5*	67,5	
			3,00	9,8	29,4	
			0,65	2,1	2,1	
Таллиннский залив (о-в Аэгна)	24/VIII	7.00—11.00	0,80	1,8	1,8	12
Суурупи	25—26/VIII	23.30— 2.00	0,50	1,7	1,7	17
Гогланд—о-ва Большой и Малый Тютерс—Силламяэ	31/VIII	8.30— 9.30	0,80	0,43	0,43	8
			1,65	0,79	1,30	16
			2,55	2,36	6,02	19
			3,60	2,16	7,78	125
Силламяэ—о-ва Большой и Малый Тютерс	1/IX	0.30— 1.30	2,30	1,46	3,36	80
			4,30	3,03	13,00	88

* Экстраполирован из результатов анализов.



Интенсивность осадения бенз(а)пирена в прибрежном районе Финского залива (16-й рейс научно-исследовательского судна «Арнольд Веймер», август 1988 г.). Радиус кругов, мм, соответствует интенсивности осадения бенз(а)пирена в сутки, нг/м².

С конца августа 1988 г. начался дождливый период, что обусловило значительное уменьшение показателей по выпадению БП в Таллиннском заливе, в районе Суурупи и особенно в прибрежной зоне северо-восточной части ЭССР. Однако в этом районе все-таки чувствовалось «дыхание» крупных сланцеперерабатывающих предприятий: несмотря на то, что дождь шел непрерывно, количество выпадающего БП увеличивалось по ходу следования судна мимо о-вов Большой и Малый Тютерс и при его возвращении обратно (рисунок). Ветер был восточного направления. Суммарное количество БП в этом районе после 21 ч дождя составило 40,31 нг/м².

При сравнении наших данных по выпадению канцерогенов с дождевыми осадками и показателей, полученных при исследовании снегового покрова в прибрежных районах, можно отметить хорошее совпадение. В Таллинне в районе Копли, т.е. недалеко от Какумяэ, интенсивность выпадения БП составляла в сутки 787 нг/м² [3], а в Какумяэ — 447 нг/м².

В районе сланцевого бассейна Тойла—Аа для БП получены показатели от 160 до 1010 нг/м² в сутки [4], в районе Утрия — 475 нг/м², Аа — 210 нг/м² [6], а в прибрежном районе Балтийского моря (о-ва Большой и Малый Тютерс —Силламяэ) — от 80 до 125 нг/м² (табл. 1).

Таблица 2

Относительные скорости фотоокисления некоторых полиядерных аренов на твердом носителе (Al₂O₃) по данным [8] и их относительные количества в снеговом покрове Таллинна (Копли) и пос. Аа Кохтла-Ярвского района [3, 6]

Полиядерный арен	Относительная скорость пре-вращения	Относительное количество	
		Копли	Аа
Антрацен	13,6	*	*
Бенз(а)антрацен	1,8	—	—
Хризен	1,1	2,2	16,8
Дибенз(аh)антрацен	0,9	—	3,6
Флуорен	0,7	—	—
Бенз(е)пирен	0,6	1,8	18,6
Пирен	0,6	2,1	8,6
Дибенз(ас)антрацен	0,5	—	—
Бенз(а)пирен	1,0	1,0	1,0

* Не определялось.

Все сказанное выше относится лишь к одному представителю соединений класса ПА — БП. Его доля в атмосфере Парижа в летнее время (в августе) не превышает 1,7%, а зимой (в январе) — 7,9% [1], в атмосфере Вашингтона — 6,8% [2], в снеговом покрове Таллинна (Копли) — 4,0% [3] и сланцевого бассейна (Аа) — 1,7% [4, 6] от идентифицированных ПА (табл. 2). Поэтому можно полагать, что суммарное количество углеводородов класса ПА, выпадающих из атмосферы в прибрежные части Балтийского моря в районе промышленных центров, в несколько раз выше приведенных в табл. 1. Кроме углеводородов антраценового ряда, скорость фотоокисления других ПА на твердом носителе (Al₂O₃) значительно меньше, чем БП (табл. 2). Следовательно, более стабильные к солнечному излучению гомологи могут накапливаться в атмосфере и на поверхности земли. Благодаря солнечной радиации можно ожидать изменения соотношения между гомологами ПА в летнее время по сравнению с зимним, т. е. в дождевых осадках и снеговом покрове. Это предположение подтверждается данными по Парижу, в атмосфере которого доля производных антрацена зимой выше, чем летом [1].

Выводы

Исследование дождевых осадков показало, что промышленные и бытовые отходы крупных городов и сланцеперерабатывающие предприятия загрязняют прибрежный район Финского залива канцерогенным БП. Нагрузка осаждения БП определяется не только расстоянием от источника, но и длительностью и интенсивностью дождя; последняя составляет от 8 до 447 нг/м² в сутки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muel, B., Saguem, S. Determination of 23 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of the Paris area and photolysis by sunlight // Intern. J. Anal. Chem., 1985, 19, 111—131.
2. Blau, L., Güsten, H. Quantum yields of the photodecomposition of polynuclear aromatic hydrocarbons adsorbed on silicagel // Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry. Columbus—Richland, 1982, 133—144.
3. Trapido, M., Jegorov, D., Rajur, K., Odinets, V. Tallinna lumekatte mikrokomponentide uurimine // Teesid «Kaasaegse ökoloogia probleemid». Tartu, 1988, 152—154.
4. Jegorov, D., Trapido, M., Rajur, K., Loosaar, J. Põlevkivienergeetika ja keskkond // Teesid «Kaasaegse ökoloogia probleemid». Tartu, 1988, 38—40.
5. Paalme, L., Voll, M., Urbas, E., Johannes, I., Palvadre, R., Kirso, U. Peipsi järve atmosfäärsest reostuskoormusest // Teesid «Kaasaegse ökoloogia probleemid». Tartu, 1988, 102—106.
6. Paalme, L., Voll, M., Urbas, E., Palvadre, R., Johannes, I., Kirso, U. Põlevkivirajooni mõjust Peipsi järvele atmosfääri kaudu // Eesti TA Toim. Keemia, 1990, 39, N 1, 18—27.
7. Федосеева Г. Е., Хесина А. Я. Использование квазилинейчатых спектров люминесценции для количественного определения ряда полициклических углеводородов // Ж. прикл. спектр., 1968, 9, № 2, 282—288.
8. Рохтла И., Паальме Л., Губергерц М. Фотоницированное разложение некоторых полициклических аренов, сорбированных на дисперсном твердом носителе // Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 204—207.

Институт химии
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
28/VII 1989

Lia PAALME, Martin VOLL, Uuve KIRSO

SOOME LAHE RANNIKULÄHEDASE PIIRKONNA ATMOSFÄÄRSEST SAASTUSEST KANTSEROGEENSE BENZO(a)PÜREENIGA

Uurimislaeva «Arnold Veimer» XVI reisi käigus uuriti sademetega (vihmaga) Läänemere pinnale langevat BaP kogust Suurupi ja Kakumäe lähistel (kuni 10 miili kaldast), Tallinna lähel Aegna saare juures ning Kirde-Eesti põlevkivirajooni mõjusfääris Goglandi—Tütarsaarte joonel. Kantserogeeni kontsentratsioon vihmavees sõltus suurte tööstuskeskuste olemasolust uuritavas piirkonnas, sademete kestusest ja intensiivsusest. Nii oli saju alguses BaP kontsentratsioon vihmavees 31,4 ng/l, mis ületab joogiveele lubatud piirkontsentratsiooni (5 ng/l) rohkem kui kuuekordselt. Kantserogeeni sadenemise intensiivsus (ng/m² ööpäevas) oli Tallinna lähistel vihmajärgu alguses keskmiselt 447 ja kestvas vihmajärgu põlevkivirajooni lähistel 80—125.

Lia PAALME, Martin VOLL, Uuve KIRSO

CARCINOGENIC BENZO(a)PYRENE ATMOSPHERIC POLLUTION ON THE COASTAL REGION OF THE GULF OF FINLAND

During the 16th expedition on board the Arnold Veimer research ship the BaP amount falling on the surface of the Baltic Sea with precipitation (rain) near Suurupi and Kakumäe (up to 10 miles from the shore), on the Bay of Tallinn near Aegna Island and in the oil-shale region in North-East Estonia on the line Gogland—the Tütarsaared Islands was investigated.

The carcinogen concentration in rain-water was greatly dependent upon the existence of big industrial centres in a given region and the duration of precipitation. At the beginning of rainfall the BaP concentration in rain-water was 31.4 ng/l that exceeded its maximum permissible concentration in drinking water (5 ng/l) more than six times. The intensity of carcinogens precipitation (ng/m² a day) near Tallinn averaged 447 ng/m² and with the continuing rainfall near the oil-shale region 80—125 ng/m².