

Ф.Я.Ровинский,
Т.А.Теплицкая,
Т.А.Алексеева

*ФОНОВЫЙ
МОНИТОРИНГ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ*



ЛЕНИНГРАД ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1988

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. Т. Н. Болотникова (Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина), д-р геогр. наук А. Н. Геннадиев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Книга посвящена фоновому мониторингу полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — соединений, являющихся неотъемлемым компонентом промышленных и антропогенных выбросов и обладающих канцерогенными, мутагенными и другими токсичными свойствами. Описываются структура и физико-химические свойства ПАУ, их трансформирующее влияние на биосферу, пути формирования фоновых концентраций. Обсуждаются результаты многолетних наблюдений за содержанием ПАУ в природных средах фоновых районов СССР. Приводятся аналогичные данные для фоновых районов стран—членов СЭВ и других регионов мира. Рассматриваются пространственные и временные закономерности изменения содержания этих загрязняющих веществ, тенденция их поведения в атмосфере фоновых районов. Описываются современные инструментальные методы анализа ПАУ. Обсуждаются проблемы и перспективы развития фонового мониторинга этих соединений.

Книга рассчитана на специалистов в области контроля загрязнения природной среды.

The publication "Background Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" deals with the problems of PAH background monitoring, the components of industrial and anthropogenic emissions, which produce carcinogenic, mutagenic and toxic effects. The molecular structure and physico-chemical properties, transforming abilities, mechanism of background concentration formation are discussed. The results of many-year observations on the PAH content in the background territories of the USSR as well as the territories of the CMEA member countries and other regions are presented. Spatial and temporal distribution of this pollutants and PAH dynamics in the background atmosphere is considered. The contemporary instrumental analytical methods are described. The problems and prospects of PAH background monitoring development are under discussion.

The book is meant for specialists in environmental pollution control.

Список сокращений

- БЗ — биосферный заповедник
ГСМОС — Глобальная система мониторинга окружающей среды
ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография
ГХМС — хроматомасс-спектрометрия
ГЖХ — газожидкостная хроматография
БХ — бумажная хроматография
КХ — колоночная хроматография
ТСХ — тонкослойная хроматография
ТС — тонкоструктурная спектрофлуориметрия
СФАК — спектрофлуориметрический автоматизированный комплекс
КЛ — квазилинейчатая люминесценция
ЭСП — электронные спектры поглощения
ПАУ — полициклические ароматические углеводороды
АНТ — антрацен
А — антрацен
1,12-БПЛ — 1,12-бензперилен
1,2-БП — 1,2-бензпирен
3,4-БП — 3,4-бензпирен
3,4-БФЛ — 3,4-бензфлуорантен
10,11-БФЛ — 10,11-бензфлуорантен
11,12-БФЛ — 11,12-бензфлуорантен
1,2-3,4-ДБА — 1,2-3,4-добензантрацен
1,2-5,6-ДБА — 1,2-5,6-добензантрацен
1,2-7,8-ДБА — 1,2-7,8-добензантрацен
1,2-3,4-ДБП — 1,2-3,4-добензпирен
1,2-4,5-ДБП — 1,2-4,5-добензпирен
3,4-8,9-ДБП — 3,4-8,9-добензпирен
3,4-9,10-ДБП — 3,4-9,10-добензпирен
ДФ — дифенил
К — коронен
1-МП — 1-метилпирен
20-МХ — 20-метилхолантрен
Н — нафталин
ОФП — 2,3-орто-фениленпирен
ПЛ — перилен
П — пирен
ПЦ — пицен
Т — тетрафен
ТФ — трифенилен
Ф — фенантрен
ФЛ — флуорантен
ФН — флуорен
ХР — хризен

Предисловие

В настоящее время биосфера Земли испытывает постоянно возрастающее антропогенное воздействие. Для того чтобы контролировать негативные процессы, протекающие в окружающей среде в результате такого воздействия, а также препятствовать, насколько возможно, их развитию, требуются разнообразная и систематическая информация о состоянии биосферы и прогноз ее состояния. Указанным целям служит комплексный фоновый мониторинг состояния природной среды. Значительное внимание при этом уделяется мониторингу различных веществ антропогенного происхождения.

Программа комплексного фонового мониторинга построена таким образом, чтобы обеспечить возможность наблюдения за всеми известными к настоящему времени крупномасштабными эффектами воздействия загрязняющих веществ на геофизические и экологические системы. Комплексный мониторинг ориентирован на выявление антропогенного влияния на климат, озоновый слой, электрические параметры атмосферы, закисление и загрязнение в экосистемах суши и природных вод, а также на выявление тенденций загрязнения атмосферы, почв, вод, флоры и фауны в масштабе континентов, полушарий и всей планеты.

Актуальность создания международной глобальной системы мониторинга окружающей среды (ГСМОС) давно уже общепризнана. Об этом шла речь на ряде международных симпозиумов по комплексному глобальному мониторингу состояния биосферы (СССР, Рига, 1978 г.; СССР, Тбилиси, 1981 г.; СССР, Таллин, 1983 г.; СССР, Минск, 1983 г.; СССР, Ташкент, 1985 г.), а также на многочисленных встречах экспертов в рамках различных международных организаций.

Действующая в СССР система комплексного фонового мониторинга является конкретным вкладом в создание ГСМОС. Эта система является частью Общегосударственной службы наблюдений и контроля за уровнем загрязнения природной среды (ОГСНК). Рассматриваемая система находится в тесной связи с другими системами ОГСНК: мониторингом источников загрязнения, мониторингом загрязнения воздуха в городах, почв, вод суши и морей. Таким образом, территориально фоновый мониторинг охватывает пространство за пределами импактных, урбанизированных зон, т. е. большую часть территории страны. Существенная особенность комплексного мониторинга заключается в том, что его программа предусматривает получение, наряду с информацией о фоновом загрязнении природных сред, информации о состоянии экосистем суши, пресных и морских водоемов.

Ответственной стадией является определение мест размещения станций сети комплексного мониторинга. Для этой цели были использованы принципы физико-географического и ботанико-географического районирования территории СССР. На этой основе выделено около 30 природных зон, в каждой из которых должна быть по крайней мере одна станция комплексного мониторинга. Совокупность этих станций составит единую сеть. Окончательным критерием выбора места расположения станции в каждой зоне является наличие заповедника, в том числе биосферного, заказника или научного стационара. В настоящее время в СССР работает 12 станций комплексного фонового мониторинга и к 2000 г. запланировано открыть еще 12—14 таких станций. Расположение сети станций комплексного мониторинга показано на рис. 1.1.

Программа работы станций комплексного мониторинга предусматривает осуществление мониторинга как фонового загрязнения природных сред, так и ответных откликов биологических систем. В абиотическую часть программы входят систематические измерения приоритетных загрязняющих веществ в сопряженных природных средах: атмосфере, атмосферных осадках, почве, поверхностных водах, донных отложениях, а также в растительных и животных организмах. К числу приоритетных веществ относятся двуокись серы, окислы азота, озон, сульфаты, пыль (атмосфера); свинец, ртуть, кадмий, мышьяк, хлорорганические пестициды, 3,4-бензпирен (3,4-БП) (все среды и представители биоты).

К группе приоритетных загрязняющих веществ относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), включая широко распространенный 3,4-БП. ПАУ опасны тем, что обладая трансформирующей активностью, они могут способствовать возникновению канцерогенных, тератогенных или мутагенных изменений в организмах. В зависимости от условий воздействия они могут вызывать мутагенез, тератогенез, ингибирование роста, ускорение старения, токсикогенез и нарушение работы иммунологических систем, что приводит как к нарушению индивидуального развития и изменению генофонда, так и к нежелательным отклонениям в ценозах [9, 86].

Для получения информации о состоянии биосферы необходим систематический контроль за содержанием химических трансформеров и, в частности, ПАУ в различных объектах природной среды.

Изучение распределения ПАУ в воздухе и других природных средах проводилось в СССР в течение 1976—1985 гг. в ходе режимных и экспедиционных наблюдений. В программу режимных наблюдений входило измерение содержания очень распространенных углеводородов — канцерогенного 3,4-бензпирена и сопутствующего ему неканцерогенного, но более стабильного 1,12-бензперилена. Выборочные измерения включали определение большего набора ПАУ — в основном 17 приоритетных соединений.

Программа фонового мониторинга ПАУ предусматривает определение уровней содержания этих соединений и тенденции их

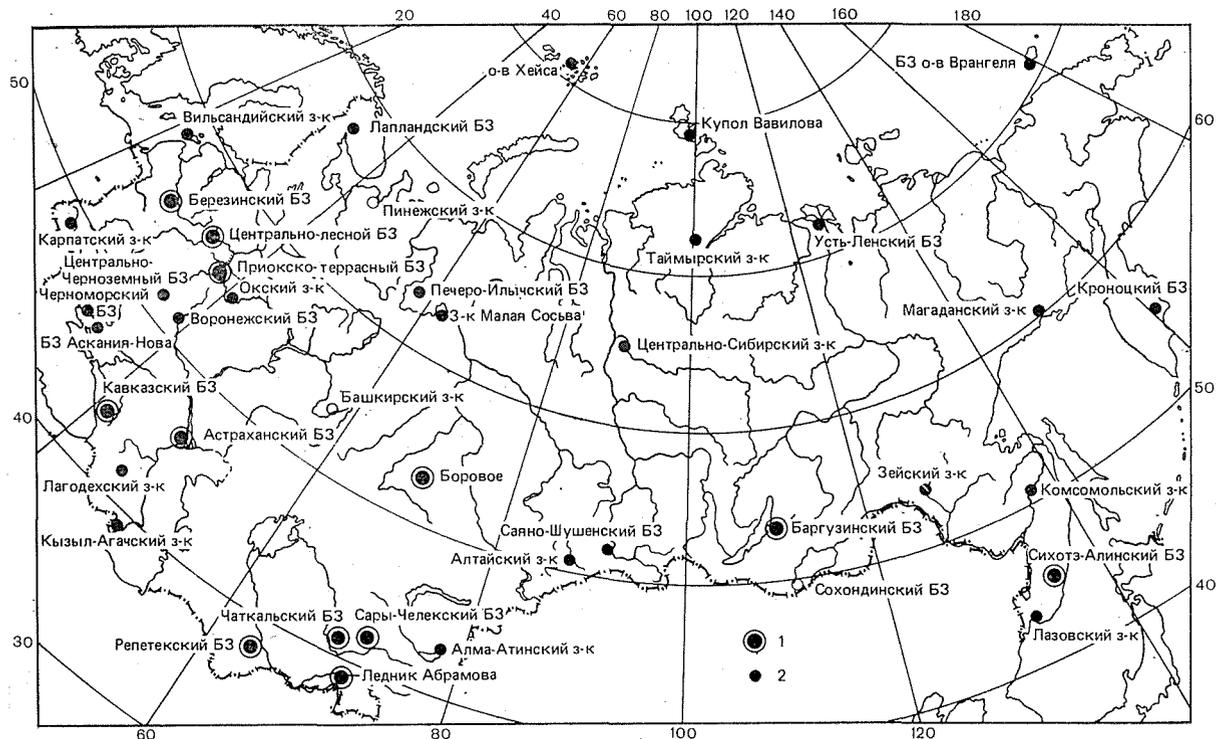


Рис. 1.1. Расположение сети станций комплексного мониторинга.

1 — действующие станции комплексного мониторинга, 2 — планируемые станции комплексного мониторинга.

изменения в различных природных средах районов, удаленных от источников локального загрязнения, а также выявление закономерностей сезонных колебаний содержания ПАУ и их пространственного распределения.

Особенности фоновый мониторинга требуют рассмотрения вклада не только антропогенных источников поступления ПАУ, но и природных геохимических процессов. В связи с этим необходимо было выделить ПАУ, характерные для антропогенных проявлений, и преимущественно природного происхождения. Необходимость изучения динамики изменения концентраций ПАУ и их накопления определяет рассмотрение проблемы стабильности этих соединений, а также химических превращений и биологической деградации в воздухе, водах, почвах и растительности.

В рамках фоновый мониторинга возникла также необходимость сравнительной оценки возможностей современных наиболее распространенных инструментальных методов количественного анализа ПАУ и разработки варианта высокочувствительного селективного метода массового анализа с использованием техники ЭВМ.

Настоящая книга — результат десятилетнего сотрудничества Лаборатории мониторинга природной среды и климата Госкомгидромета СССР и АН СССР с географическим факультетом Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

ПАУ и их воздействие на организмы

1.1. Структура и физико-химические свойства ПАУ

1.1.1. Химическая структура и номенклатура полициклических углеводов

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой высокомолекулярные органические соединения, основным элементом структуры которых является бензольное кольцо (рис. 1.2). Помимо незамещенных ПАУ, существует большое количество полициклических структур, содержащих функциональную группу либо в бензольном кольце, либо в боковой цепи. К ним относятся галоген-, amino-, сульфо-, нитропроизводные, а также спирты, альдегиды, эфиры, кетоны, кислоты, хиноны и другие соединения ароматического ряда (табл. 1.1). На рис. 1.3 приведены структурные формулы некоторых гетероциклических поликонденсированных соединений, являющихся структурными аналогами ПАУ.

Согласно используемому в настоящей работе принципу аннелирования (присоединения) бензольных колец [52], все незамещенные структуры ПАУ можно рассматривать как производные молекул простейших поликонденсированных соединений — нафталина и дифенила, дающих начало двум большим группам ПАУ — соответственно *ката*-аннелированным и *пери*-конденсированным углеводородам.

В группе *ката*-аннелированных углеводородов можно выделить две серии соединений. Первая серия — это углеводороды, образованные путем линейного аннелирования бензольных колец. Они были названы аценами. К аценам относятся нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен и т. п. (см. рис. 1.2). В дальнейшем в настоящей работе будут упоминаться только нафталин, антрацен и их производные. Тетрацен, пентацен, гексацен являются очень нестойкими структурами и в природных объектах не обнаружены. Вторая серия — это углеводороды, образованные путем углового (ангулярного) аннелирования бензольных колец к нафталиновой, антраценовой, тетраценовой и т. п. структурам. Простейшим углеводородом этой серии является фенантрен, поэтому вся серия была названа фенами. Нами будут рассматриваться только фенантрен, тетрафен, пентафен, а также хризен и пицен. К этой серии углеводов можно отнести и упоминаемые в настоящей работе

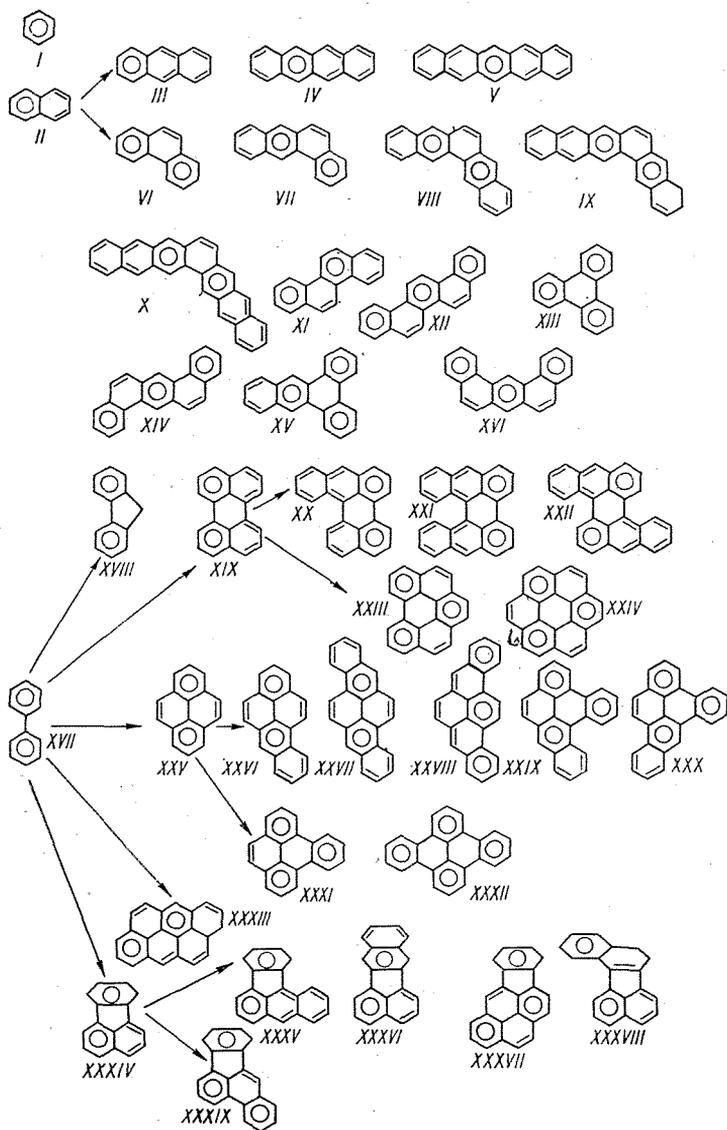


Рис. 1.2. Незамещенные ПАУ.

I — бензол, II — нафталин, III — антрацен, IV — тетрацен, V — пентацен, VI — фенантрен, VII — тетрафен, VIII — пентафен, IX — гексафен, X — гептафен, XI — хризен, XII — пицен, XIII — трифенилен, XIV — 1,2-5,6-добензантрацен, XV — 1,2-3,4-добензантрацен, XVI — 1,2-7,8-добензантрацен, XVII — дифенил, XVIII — флуорен, XIX — перилен, XX — 1,2-бензперилен, XXI — 1,2-11,12-добензперилен, XXII — 1,2-7,8-добензперилен, XXIII — 1,12-бензперилен, XXIV — коронен, XXV — пирен, XXVI — 3,4-бензпирен, XXVII — 3,4-8,9-добензпирен, XXVIII — 3,4-9,10-добензпирен, XXIX — 1,2-3,4-добензпирен, XXX — 1,2-4,5-добензпирен, XXXI — 1,2-бензпирен, XXXII — 1,2-6,7-добензпирен, XXXIII — антантрен, XXXIV — флуорантен, XXXV — 2,3-бензфлуорантен, XXXVI — 11,12-бензфлуорантен, XXXVII — 2,3-орто-фениленилпирен, XXXVIII — 10,11-бензфлуорантен, XXXIX — 3,4-бензфлуорантен.

Таблица 1.1

Замещенные производные ПАУ

Производные	Заместитель	Замещение	
		в бензольном ядре	в боковой цепи
Алкилпроизводные Галогенпроизводные Нитропроизводные Сульфопроизводные Аминопроизводные: первичные вторичные третичные Фенолы Ароматические спирты Оксипроизводные Ароматические альдегиды Ароматические кетоны Ароматические кислоты Фенолокислоты Оксикислоты	Алкильный радикал Атом галогена Нитрогруппа Сульфогруппа Аминогруппа Гидроксильная группа Гидроксильная группа Атом кислорода Атом кислорода Альдегидная группа Кетогруппа Карбоксильная группа Карбоксильная и гидроксильная группы	$Ar-C_nH_{2n+1}$ $ArHal$ $ArNO_2$ $ArSO_3H$ $ArNH_2$ $(Ar)_2NH$ $(Ar)_3N$ $ArOH$ $Ar=O$ $O=Ar=O$ $ArCHO$ $(Ar)_2CO$ $Ar-COOH$ $HOOC-Ar-$ $-OH$	$Ar-RHal$ $Ar-ROH$ $Ar-RCOOH$ $Ar-R-COOH$ $\quad $ $\quad OH$

Примечание. Ar — ароматический радикал, R — алифатический радикал.

трифенилен, а также бензолги аценов ангулярного строения (см. рис. 1.2).

Принципы построения аценов и фенов повторяются в более конденсированных системах и могут комбинироваться. Из группы *peri*-конденсированных ПАУ, имеющих компактное строение, в этой работе будут рассмотрены серии углеводородов, состоящие из одних шестичленных колец, и серии углеводородов, состоящие из пяти- и шестичленных колец. К первой серии относятся углеводороды ряда дифенила (дифенил, флуорен), перилена (перилен, 1,12-бензперилен, коронен), пирена (пирен, бенз- и дибензпирены), антантрена (антантрен). Ко второй серии относятся углеводороды ряда флуорантена, включая сам флуорантен, его бензолги и 2,3-орто-фениленпирен (см. рис. 1.2).

В 1957 г. Международным союзом по аналитической химии была предложена буквенная система обозначения положений в структуре ПАУ. Эта система, как отмечено в монографии Э. Клара, «весьма полезна для гетероциклических соединений. Введение ее преследовало цель упростить систему нумерации, но особого успеха не принесло» [52, т. I, с. 29]. Однако в работах последних лет она применяется все чаще наравне с системой

Клара: бенз[а]пирен (3,4-бензпирен), бенз[а]атрацен (тетрафен), бенз [ghi] перилен (1,12 — бензперилен), индено [1, 2-3 cd] пирен (2,3-орто-фениленпирен), дибенз [b, def] хризен (3,4—8,9-дибензпирен) и т. п.

В настоящей работе использовалась номенклатура с цифровой системой обозначения, а также наименования ПАУ, принятые в монографии Э. Клара [52].

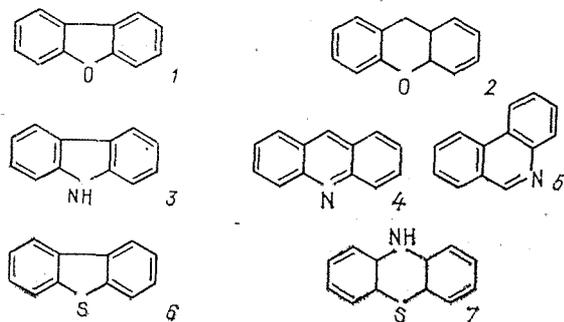


Рис. 1.3. Гетероциклические структурные аналоги ПАУ.

1 — дифениленоксид, 2 — ксантен, 3 — карбазол, 4 — акридин, 5 — фенантретин, 6 — дифениленсульфид, 7 — фентиазин.

1.1.2. Стабильность молекулярных структур ПАУ

Основным структурным элементом молекул полициклических ароматических углеводородов является бензол. Из ряда предложенных формул для молекулярной структуры бензола была принята формула с тремя двойными углерод — углеродными связями ($C=C$). Однако рентгеноструктурные исследования показали, что расстояния между центрами всех шести атомов углерода одинаковы и равны 1,40 Å, т. е. имеют промежуточное значение между длинами простой (1,54 Å) и двойной углерод — углеродной связи (1,34 Å). По современным представлениям, в молекуле бензола нет простых и двойных связей.

Согласно теории резонанса, молекула бензола содержит шесть одинаковых гибридных связей, каждая из которых обладает наполовину характером простой связи и наполовину — двойной. Выравнивание углерод-углеродных связей происходит за счет перекрывания электронных облаков, перпендикулярных плоскости молекулы и связывающих соседние атомы углерода, и образования благодаря этому электронного секстета, общего для всех атомов бензольного кольца.

Поэтому ароматическое ядро изображают в виде шестиугольника с кругом внутри и называют бензоидной структурой.

Все вышеизложенное позволяет при рассмотрении молекулярной структуры ПАУ предсказать некоторые их свойства, например степень стабильности.

Углеводороды, состоящие только из бензоидных колец, должны быть наиболее стабильными среди изомеров с одинаковым числом колец. Действительно, наибольшей стабильностью обладают бензол, дифенил и углеводороды с завершенной бензоидной структурой — трифенилен и 1,2-6,7-добензпирен (см. рис. 1.2). В нафталине одно бензоидное кольцо приходится на два кольца, в антраcene одно бензоидное кольцо приходится на три кольца.

Следовательно, нафталин менее стабилен, чем бензол, дифенил и трифенилен, но более стабилен, чем антрацен. Фенантрен при том же числе колец, что и у антрацена, имеет уже два бензоидных кольца. Поэтому он стабильнее антрацена. По тем же соображениям реакционная способность фенов ниже, чем аценов с тем же числом колец, т. е. фены более стабильны, чем ацены.

Стабильность фенантрена намного превосходит стабильность антрацена. Это следует, в частности, и из того, что энергия ароматизации фенантрена на 7—12 ккал/моль больше энергии ароматизации антрацена, тогда как энергия ароматизации одного из самых стабильных углеводородов — трифенилена только на 6—7 ккал/моль выше энергии ароматизации одного из самых нестабильных ПАУ — тетрацена. Такое сравнение показывает, насколько выше стабильность трициклического фенантрена по сравнению с трициклическим антраценом.

Но кроме двух бензоидных секстетов фенантрен имеет одну фиксированную в положении 9,10 двойную связь, которая, несмотря на сопряжение с соседними ароматическими кольцами, обладает большой реакционной способностью, близкой к олефиновой. Благодаря ей фенантрен вступает в несвойственные для ароматических углеводородов реакции присоединения, например, галогенирования с образованием относительно стабильных соединений.

Наличие реакционноспособной двойной связи в достаточно стабильной молекуле фенантрена можно, очевидно, использовать и в генетическом аспекте. Обнаружение наряду с алкилзамещенными фенантрена его галогенпроизводных в положении 9,10, которые могут явиться продуктами только реакций присоединения, может указывать на вторичное образование производных из незамещенного фенантрена.

При рассмотрении ряда аценов — бензол, нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен наблюдается делокализация одного ароматического секстета по всей молекуле. С увеличением числа колец, приходящихся на ароматический секстет, снижается стабильность системы, увеличивается ее реакционная способность. В приведенном выше ряду аценов самым стабильным является бензол и самым нестабильным — пентацен.

Принцип ангулярного аннелирования придает существенно большую стабильность, например, ди- и трибензантраценам по сравнению с самим антраценом. Так, стабильность 1,2-3,4-добензантрацена и 1,2-5,6-добензантрацена значительно выше стабильности антрацена.

В ряду фенов стабильность уменьшается от трициклического фенантрена к более высоко циклическому углеводороду гентафену. Однако нестабильность, характерная, например, для тетрацена (4 кольца), в ряду фенов проявляется при большем числе колец (7 колец). Стабильность гептафена существенно меньше стабильности фенантрена, но соответствует приблизительно стабильности тетрацена.

Аналогичные закономерности проявляются и в группе *пери*-конденсированных углеводородов. Первый член этой группы — дифенил относится к самым стабильным ароматическим структурам и является самым стабильным углеводородом *пери*-конденсированных ПАУ. Перилен и его бензольные аналоги состоят из двух аценовых систем (нафталиновые и антраценовые), соединенных простыми связями. Делокализация ароматического секстета, свойственная каждой из этих систем, аналогична наблюдаемой в серии аценов. Углеводороды XX—XXII (см. рис. 1.2) достаточно нестабильны по сравнению с периленом. Перилен менее стабилен, чем дифенил. Переход к 1,12-бензперилену и коронену увеличивает стабильность структуры. В этом случае новые ароматические секстеты создают бензоидное сопряжение между двумя аценовыми системами. В ряду: перилен, 1,12-бензперилен, коронен самым нестабильным углеводородом является перилен и самым стабильным — 1,12-бензперилен. Стабильность коронена ниже стабильности 1,12-бензперилена.

В ряду пирена стабильность возрастает с переходом от пирена к 1,2-бензпирену и далее к 1,2-6,7-добензпирену. Стабильность 3,4-бензпирена существенно ниже стабильности 1,2-6,7-добензпирена, 1,2-бензпирена и пирена. Дибензпирены, имеющие бензольные кольца в положении 1,2-(или 6,7-), т. е. 1,2-3,4 — ДБП и 1,2-4,5-ДБП, более стабильны, чем 3,4-бензпирен, но менее стабильны, чем 1,2-бензпирен. Руководствуясь этими же соображениями, 3,4-8,9-добензпирен должен быть менее стабилен, чем 3,4-бензпирен, а 3,4-9,10-добензпирен более стабилен, чем 3,4-8,9-ДБП и, в какой-то степени, 3,4-бензпирен, но менее стабилен, чем пирен. Переход от пирена к антантрону ведет к уменьшению стабильности молекул.

В серии углеводородов ряда флуорантена наблюдаются те же закономерности, что у аценов и фенов в зависимости от способа аннелирования бензольных колец. Поэтому флуорантен менее стабилен, чем 3,4-бензфлуорантен, но более стабилен, чем 2,3-бензфлуорантен, 11,12-бензфлуорантен и 2,3-*о*-фениленпирен, который является самым нестабильным соединением в этом ряду (см. рис. 1.2).

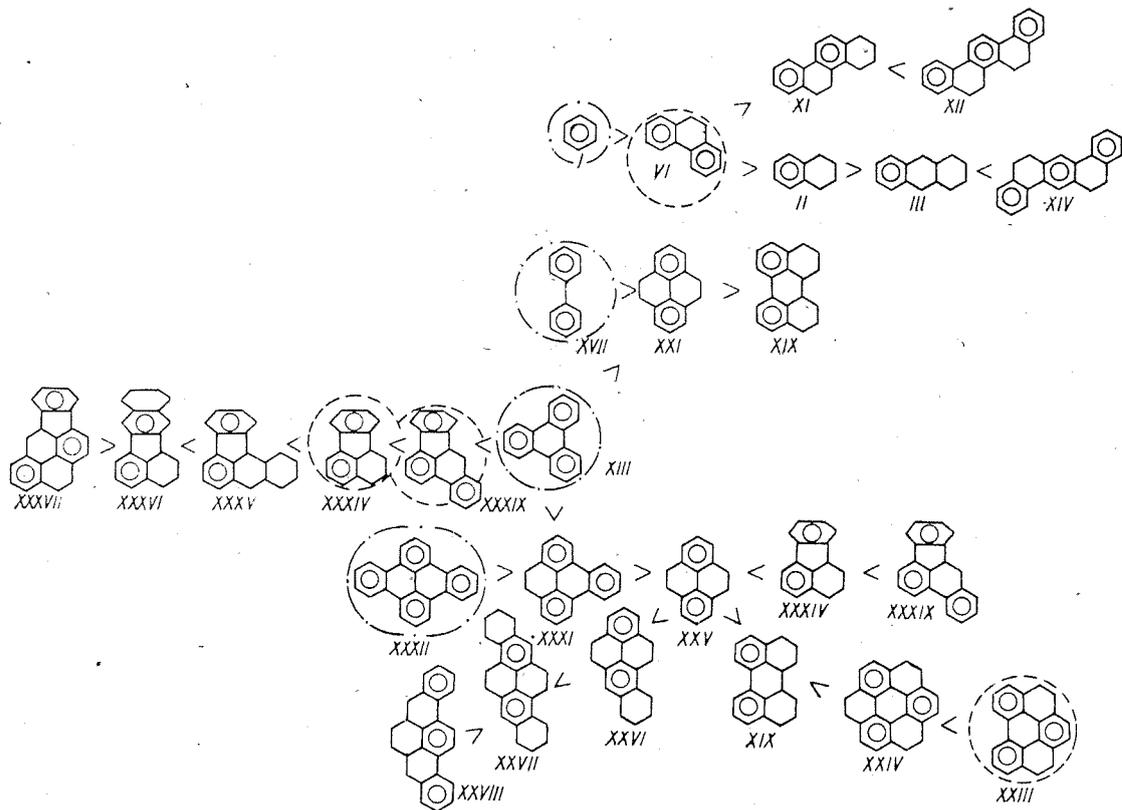


Рис. 1.4. Шкала относительной стабильности ПАУ.

Усл. обозначения см. рис. 1.2.

Резюмируя все изложенное выше, можно сделать вывод, что шкала относительной стабильности ПАУ выглядит так, как показано на рис. 1.4. В этой шкале наиболее стабильными структурами являются бензол, дифенил, трифенилен, 1,2-6,7-дибензпирен (обведены штрихпунктирной линией), затем фенантрен, 3,4-бензфлуорантен и флуорантен, а также 1,12-бензперилен (обведены штриховой линией). Структура пирена по стабильности уступает трифенилену, флуорантену, фенантрону и своим бензолагам — 1,2-бензпирену и 1,2-6,7-дибензпирену. Но пирен более стабилен, чем 3,4-бензпирен, 3,4-8,9- и 3,4-9,10-дибензпирены и перилен.

1.1.3. Физические и химические свойства ПАУ

ПАУ — кристаллические соединения (за исключением ряда производных нафталина) с высокой температурой плавления и кипения (табл. 1.2). Растворимость ПАУ в воде невелика и значительно изменяется от одного углеводорода к другому. Растворимость их в органических растворителях уменьшается с увеличением молекулярного веса. Оба параметра зависят от взаимного расположения конденсированных бензольных колец в молекуле. Растворимость пирена в воде примерно в тысячу раз выше, чем растворимость 3,4-БП, которая в ряду изученных ПАУ минимальна и составляет 0,11 мкг/л. Солевой состав не оказывает заметного влияния на растворимость ПАУ (см. табл. 1.2).

Таблица 1.2

Физико-химические характеристики ПАУ [55, 302]

Углеводород	Относительная молекулярная масса	Температура, ... °С		Растворимость, мкг/л	
		плавления	кипения	пресная вода	соленая вода
Нафталин	128	80	218	31 700	
Аценафтилен	152	92		16 100	
Аценафтен	154	96		3 930	
Флуорен	166	116	293	1 980	
Фенантрен	178	100	340	1 290	
Антрацен	178	218	340	73	
Флуорантен	202	110		260	
Пирен	202	156	399	95,8	78,9
Трифенилен	228	196			
Тетрафен	228	158	396	0,91	0,63
Хризен	228	255			
1,2-Бензпирен	252	178	456	0,99	1,83
3,4-Бензпирен	252	177	456	0,11	0,13
1,12-Бензперилен	276	273	511	0,18	0,21
1,2-5,6-Дибензантрацен	278	262	465	31,38	21,13
1,2-3,4-Дибензантрацен	278	205	465	22,72	27,84
1,2-7,8-Дибензантрацен	278	196	465	8,72	10,54

Растворимость ПАУ в воде растет в присутствии бензола, нефти и нефтепродуктов, детергентов и др. Чем больше этих веществ находится в стоках и водоемах, тем больше токсичных и канцерогенных ПАУ может находиться в воде в растворенном состоянии.

Для ароматических углеводородов характерны реакции электрофильного замещения. В реакции присоединения они практически не вступают, что легко объясняется вышеописанными особенностями их электронного строения.

В результате реакций нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования и т. д., протекающих по механизму электрофильного замещения, образуются соответственно нитро-, сульфо-, галогенпроизводные, алкилзамещенные ПАУ и ароматические кетоны (см. табл. 1.1).

В особых, достаточно сложных, условиях ароматические углеводороды могут вступать в реакцию присоединения. Например, присоединение к бензольному кольцу галогенов может происходить под действием ультрафиолетового облучения ($C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$), а присоединение водорода с образованием циклопарафиновых углеводородов происходит в присутствии катализаторов при повышенной температуре ($C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$).

Ароматические углеводороды окисляются с образованием хинонов и карбоновых кислот. В реакции замещения, окисления и присоединения более легко вступают менее стабильные углеводороды. Поэтому ацены или углеводороды, содержащие аценовые структуры, более реакционноспособны, чем фены с тем же числом колец, или углеводороды, содержащие феновые структуры. Некоторые ПАУ, в том числе канцерогенные, разрушаются под действием сильных концентрированных кислот, токов высокой частоты, ультразвука, ультрафиолетового излучения. ПАУ обладают магнитными свойствами. Диамагнитная анизотропия увеличивается пропорционально числу колец в молекуле углеводорода. ПАУ являются полупроводниками. Увеличение проводимости ароматических углеводородов происходит под действием облучения, высокого напряжения и при повышении температуры [52].

1.2. Превращение ПАУ в природных средах под влиянием естественных факторов

Практически во всех природных объектах ПАУ могут подвергаться различным химическим превращениям и биологической деградации.

Химические превращения включают фотоокисление, взаимодействие с оксидантами, термические реакции и т. д. Химическое разложение, особенно фотоокисление, является основным путем превращения ПАУ в атмосфере; фотоокисление может иметь существенное значение и для разложения ПАУ в водной среде.

Биологическая деградация связана с участием ПАУ в метаболизме микроорганизмов, а также растительных и животных организмов. Для микроорганизмов ПАУ являются источником энергии. Для растительных и животных организмов ПАУ, участвуя в обменных процессах, в ряде случаев являются исходными соединениями для синтеза биополимеров [102]. Биологическая деградация ПАУ является основным механизмом самоочищения почв, водных сред, растительных и животных организмов.

Помимо химического и биологического превращения существуют еще и физические процессы, приводящие к удалению ПАУ из одной природной среды и переходу их в другую, например вымывание, выветривание и т. д. Такие процессы особенно характерны для атмосферных и почвенных условий.

1.2.1. Превращение ПАУ в атмосфере

Превращение ПАУ в атмосфере происходит главным образом в результате химических реакций, преимущественно окисления и фотоокисления. Продукты этих реакций, в свою очередь, могут обладать сильными канцерогенными и мутагенными свойствами.

Кроме химического превращения большую роль в выведении ПАУ из атмосферы играют и физические процессы. Основные механизмы этих процессов следующие: 1) коагуляция частиц — носителей ПАУ с более крупными частицами промышленного и атмосферного аэрозоля; 2) конденсация, если частица способна стать ядром конденсации; 3) броуновская диффузия на облачные элементы (капли тумана или облака); 4) вымывание осадками; 5) осаждение на поверхность почвы или растительности при нисходящих потоках воздуха [50].

Вероятно, определенную роль в выведении ПАУ из атмосферы играет и биологическая деградация этих молекул — участие ПАУ в метаболизме микроорганизмов и растений. Однако этот вопрос изучен пока еще далеко недостаточно.

Фотоокислению адсорбированных ПАУ посвящено много работ. Однако из-за экспериментальных трудностей практически все исследования проводились в лабораторных условиях, которые нельзя считать полностью адекватными реальной атмосфере.

ПАУ интенсивно поглощают УФ-излучение (300—420 нм), присутствующее в большом количестве в солнечной радиации, и способны быстро фотоокисляться. В атмосфере большинство ПАУ адсорбируются на рассеянных частицах диаметром 0,1—2 мкм. Есть сведения о деструкции ПАУ, адсорбированных на саже и промышленных частицах. Реакционная способность адсорбированных на воздушных частицах ПАУ значительно выше, чем тех же углеводородов в водной среде.

В городском воздухе ПАУ связаны главным образом с аэрозольными сажевыми частицами субмикронного размера. Такие частицы имеют время жизни в атмосфере, исчисляемое скорее неделями, чем часами или днями, и в отсутствие солнечного облучения

фотохимическая деструкция этих соединений происходит медленно. При этих условиях становится возможным дальний перенос аэрозолей без значительного химического превращения.

3,4-БП довольно быстро окисляется в воздухе на солнечном свете и много быстрее в присутствии даже небольшого количества озона. По данным работы [245], более 50 % первоначально присутствующего в частицах сажи 3,4-БП разрушается через 40 мин после начала освещения.

Под действием УФ-излучения 3,4-бензпирен, антрацен, тетрафен и пирен, адсорбированные на угле, окислялись до карбонильных соединений. 3,4-БП в мелкодисперсной фазе на поверхности

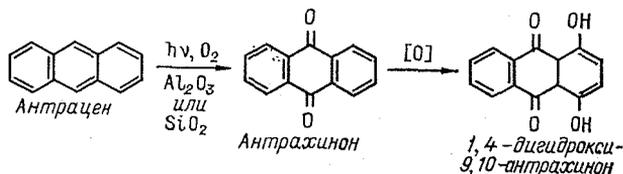


Рис. 1.5. Окисление антрацена, адсорбированного на SiO_2 или Al_2O_3 [252].

стекла чрезвычайно фоточувствителен, в то время как 3,4- и 11,12-бензфлуорантены более стойки к фотолизу. Условия в этих экспериментах не были близки к атмосферным [245].

Фоточувствительность адсорбированных ПАУ сильно зависит от природы адсорбирующей поверхности. Например, 3,4-бензпирен, пирен и антрацен являются очень стойкими, будучи адсорбированы на летучей золе, но эффективно фотолизуются в растворе, а 3,4-БП и антрацен — на активированном алюминии. Фенантрен и флуорантен устойчивы по отношению к солнечной радиации и в растворе, и будучи адсорбированы на летучей золе.

Существует много примеров, когда ПАУ, адсорбированные на силикагеле или окиси алюминия (тонкослойная хроматография), быстро окисляются. Например, антрацен переходит сначала в 9,10-антрахинон, а затем в 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинон (рис. 1.5). В тех же условиях при дневном свете или УФ-излучении окисляются нафтацен, тетрафен, дибензантрацены, пирен, 3,4-бензпирен, 1,12-бензперилен, коронен. Фенантрен и хризен в этих условиях оказались инертными. Коронен после четырехчасового облучения в сильно окисляющем искусственном смоге разлагается только на 16 %.

В работе [89] описаны модельные эксперименты по фоторазложению ПАУ, сорбированных на окиси алюминия, под действием УФ-излучения ртутно-кварцевой лампы. В результате 20-минутного облучения произошло разложение 84,5 % антрацена; 70,7 % тетрафена; 52,0 % 3,4-БП; 51,5 % хризена; 33,6 % пирена; 33,5 % 1,2-бензпирена и 27,2 % 1,2-3,4-дибензантрацена. Таким образом, самыми неустойчивыми ПАУ в данном эксперименте оказались антрацен, тетрафен, 3,4-БП и хризен, а самым стабильным — 1,2-

3,4-дибензантрацен. Полученный результат хорошо согласуется с описанными в п. 1.1.2 закономерностями изменения стабильности в ряду ПАУ. Среди продуктов разложения 3,4-БП качественно были идентифицированы 3,6- и 6,12-хиноны.

Авторами работы [256] из загрязненного воздуха были выделены и идентифицированы хиноны — продукты фотоокисления антрацена, пирена, тетрафена, 3,4-БП и дибензпирена; определены концентрации хинонов и их сезонные колебания. Общая концентрация хинонов максимальна зимой и минимальна летом.

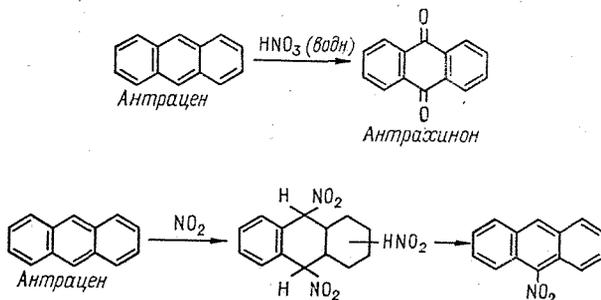


Рис. 1.6. Окисление антрацена разбавленным раствором HNO_3 и нитрование окислами азота [252].

Термические реакции ПАУ в реальной атмосфере пока не изучены. Наблюдения за нефотохимическим разложением некоторых ПАУ в лабораторных условиях показали, что разложение адсорбированных ПАУ происходит главным образом в термических реакциях. Некоторые ПАУ, адсорбированные из газовой фазы на угольной саже, достаточно интенсивно разлагаются в отсутствие освещения. Вероятно, некоторое разрушение происходит также и во время процесса адсорбции, характеризующегося повышением температуры [245]. Все это может отражаться на уменьшении концентрации ПАУ во время отбора их на фильтры и, в какой-то степени, во время хранения фильтров при комнатной температуре (медленное разрушение).

Окислы азота NO_x или диспергированная в воздухе азотная кислота могут вступать в реакции замещения или окисления с ПАУ с образованием соответственно нитропроизводных и антрахинона (рис. 1.6) [245, 252].

В атмосфере нитропроизводные ПАУ обнаружены в очень низких концентрациях, что сильно затрудняет изучение взаимодействия ПАУ с окислами азота в реальных природных условиях. Однако, присутствие даже малых количеств нитропроизводных может создавать угрозу загрязнения окружающей среды, поскольку многие нитро-ПАУ являются сильными прямыми канцерогенами. Кроме того, возможна адсорбция на частицах твердых носителей нитро-ПАУ с высокими локальными концентрациями. Взаимодействие ПАУ с окислами азота изучалось в модельных экспериментах.

Исследования в искусственной атмосфере показали, что при действии NO_2 с концентрацией порядка млн^{-1} на 3,4-БП образуются нитропроизводные — 6-нитро-3,4-БП, 1-нитро-3,4-БП, 3-нитро-3,4-БП, которые относятся к прямодействующим мутагенам (по тесту Эймса)¹. Нитрование 3,4-БП при концентрациях NO_2 порядка млн^{-1} усиливается при концентрациях HNO_3 порядка млрд^{-1} . Еще один пример — перилен; сам он не мутаген, а 3-нитроперилен — прямой активный мутаген [130].

Рядом авторов было показано, что в условиях реальной атмосферы реакции образования нитросоединений будут снижать кан-

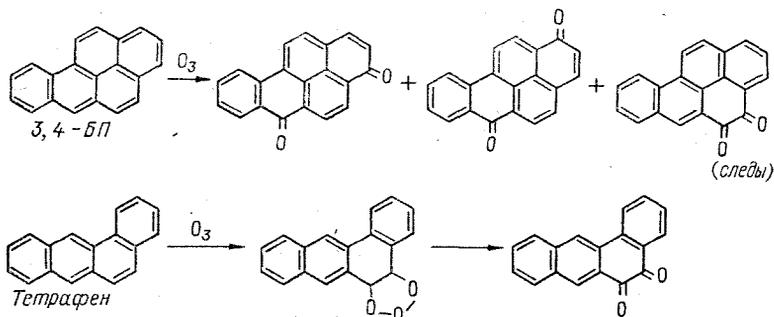


Рис. 1.7. Окисление 3,4-бензпирена и тетрафена [252].

церогенную активность загрязненного воздуха, поскольку образующиеся, например, 6-нитро-3,4-БП, 7-нитротетрафен и нитрохризен неканцерогенны в отличие от 3,4-БП, тетрафена и хризена. Был сделан вывод, что даже при отсутствии фотодеструкции ПАУ на аэрозолях, в загрязненной атмосфере существуют химические пути превращения 3,4-БП в неканцерогенное 6-нитропроизводное.

Другие исследователи показали, что, напротив, образуется не только слабый прямой мутаген 6-нитро-3,4-БП, но и 1- и 3-нитро-3,4-БП, которые являются сильными и прямодействующими мутагенами.

Выход реакции нитрования ПАУ зависит от концентрации NO_2 в атмосфере, которая изменяется от 1 млн^{-1} до 10 млн^{-1} . Например, при 3-часовой экспозиции пирена, адсорбированного на саже, выход монопроизводных составляет при концентрации NO_2 2 млн^{-1} 60 %, а при 10 млн^{-1} — 90 %. Нитрование адсорбированных ПАУ сильно зависит от температуры, причем максимальный выход наблюдается при температуре около 50°C [245].

Под действием озона ПАУ легко окисляются с образованием хинонов или дикарбоновых кислот, чему предшествует разрыв двойной связи фенантренового типа (рис. 1.7). Возможно также

¹ Мутагенная активность всей суммы ПАУ, присутствующей в образце, определяется по тесту мутагенности (*Salmonella/mamalian microsome mutagenicity test*) [36].

окисление в боковых цепях и более сложное внутримолекулярное окисление.

3,4-БП при экспозиции в течение 4 ч и концентрации озона 190—210 млрд⁻¹ разлагается на 50 % в темноте и почти на 80 % на свету [263]. Основным продуктом взаимодействия 3,4-БП с озоном является 3,4-БП-4,5-оксид, считающийся сильным мутагеном [245].

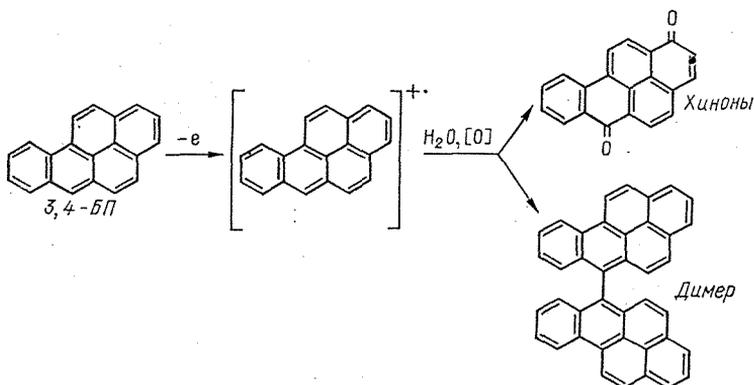


Рис. 1.8. Одноэлектронное окисление 3,4-бензпирена [252].

Оксиды серы SO₂, SO₃ или разбавленная серная кислота могут взаимодействовать с адсорбированными ПАУ. Сульфирование пирена концентрированной серной кислотой легко происходит при комнатной температуре с образованием смеси дисульфокислот. Концентрации H₂SO₄ в аэрозолях могут достигать значений, достаточных для сульфирования менее стабильных ПАУ; SO₂ реагирует с ароматическими соединениями в табачном дыме в темноте и при освещении. Продуктами реакций ПАУ с SO₂, SO₃ и H₂SO₄ обычно являются сульфиновые и сульфоновые кислоты. Сульфирование адсорбированных пирена и 3,4-БП усиливается под действием УФ-излучения [197, 245].

Одноэлектронное окисление ПАУ проходит достаточно легко с образованием сначала катион-радикалов, затем хинонов и димеров исходных молекул (рис. 1.8). Многие ПАУ окисляются сильными кислотами с образованием катион-радикалов, особенно в присутствии кислорода и на свету. Катион-радикалы образуются и в ходе фотолитических реакций [245], например, ПАУ, адсорбированных на окиси алюминия или силикагеле. В этих условиях в присутствии воды и кислорода 3,4-БП образует хиноны и димер, а в присутствии пиридина — сложную молекулярную систему, представленную на рис. 1.9.

В результате реакций ПАУ с перекисями образуются различные замещенные производные ПАУ или происходит более глубокое окисление. 3,4-БП реагирует с бензоилпероксидом с образованием 6-бензоилоксипроизводных (рис. 1.10). Окисление 1,2-5,6-ДБА

пербензойной кислотой дает 7-кетон и 5,6-эпоксид. Окисление более сильной пироцетиновой кислотой приводит к образованию 7,14-хинона, дикарбоновых кислот и 5,6-хинона [245, 246].

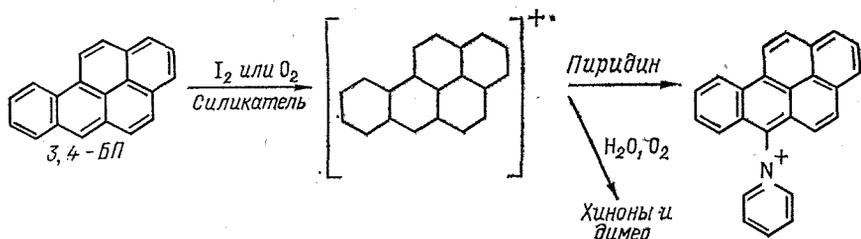


Рис. 1.9. Образование катион-радикала из 3,4-бензпирена, адсорбированного на силикагеле или окиси алюминия [252].

ПАУ также легко реагируют с радикалами, атомарным кислородом и другими сильными оксидантами. В результате химических реакций ПАУ с различными оксидантами могут образоваться мутагены и канцерогены. Таким образом, присутствие некоторых мутагенов в окружающей среде может быть следствием взаимодействия 3,4-БП и других ПАУ с O_3 , NO_2 , пероксиацетилнитратами и свободными радикалами, присутствующими в загрязнен-

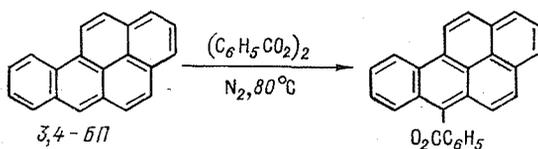


Рис. 1.10. Реакция 3,4-бензпирена с бензоилпероксидом [252].

ном атмосферном воздухе. Показано также, что мутагенные фракции, полученные из выхлопов дизельных двигателей, содержат гидроокиси, кетоны, хиноны, карбоксальдегиды, ангидриды кислот и дигидрооксипроизводные ПАУ [245].

Разложение некоторых ПАУ происходит во время отбора пробы с образованием, например, 1-нитропирена, 10-нитротетрафена, нитро-3,4-БП, а также полициклических кетонов, альдегидов и хинонов. В городской атмосфере при отборе проб в течение 24 ч концентрация таких биологически высокоактивных ПАУ, как 3,4-БП и производные тетрафена, в результате реакции нитрования снижается соответственно на 20 и 12%. Кроме того, при газохроматографическом разделении смеси нитро-ПАУ для последующего масс-спектрометрического анализа происходит их преобразование: например, 1-нитропирен разлагается, образуя 1-аминопирен [245].

В работе [246] авторы попытались оценить относительную стабильность 13 ПАУ в реальной городской атмосфере. Стабильность индивидуальных ПАУ оценивалась по максимальной и ми-

нимальной суточным концентрациям. Для избежания артефактов, связанных с техникой отбора проб, было максимально сокращено время отбора проб. Вводилась также поправка, исключаяющая влияние рассеяния ПАУ в результате наложения потоков воздуха при изменении метеорологических условий. Таким образом, стабильность ПАУ определялась в основном двумя процессами:

атмосферными химическими реакциями (фотоокисление, термические реакции, взаимодействие с оксидантами и т. п.);

сублимацией ПАУ при сдвиге равновесия в аэрозолях между газообразной и твердой фазами.

Получены следующие ряды способности ПАУ к превращению в реальной атмосфере:

Зима $3,4\text{-БП} > \text{К} = \text{Т} > 1,2\text{-}5,6\text{-ДБА} > \text{А} = \text{П} = \text{ОФП} = 11,12\text{-БФЛ} =$
 $= 3,4\text{-БФЛ} = 1,12\text{-БПЛ} > \text{ХР} = 1,2\text{-БП} > \text{ФЛ};$

Лето $3,4\text{-БП} > 1,2\text{-}5,6\text{-ДБА} > 1,12\text{-БПЛ} > \text{ОФП} > \text{А} = \text{ХР} = \text{Т} = \text{К} =$
 $= 11,12\text{-БФЛ} = 3,4\text{-БФЛ} > 1,2\text{-БП} > \text{П} > \text{ФЛ}.$

Следовательно, в реальной атмосфере, по данным работы [246], самым реакционноспособным из 13 ПАУ является 3,4-БП, а самым инертным — флуорантен. По стабильности к флуорантену приближается 1,2-БП. Зимой достаточно стабильными являются также хризен, 1,12-БПЛ, 3,4-бензфлуорантен, 11,12-бензфлуорантен, 2,3-орто-фениленпирен и антрацен. Летом достаточно стабильны пирен, 3,4-бензфлуорантен, 11,12-бензфлуорантен, коронен, тетрафен, хризен, антрацен. У трех углеводородов из этой серии — пирена, тетрафена и коронена — поведение в реальной атмосфере одинаково зимой и летом.

Авторы работы [246] сравнивают эти результаты с результатами модельных экспериментов. Так, способность ПАУ к превращению в темноте в присутствии O_3 изменяется следующим образом: $3,4\text{-БП} > \text{А} > 1,2\text{-}5,6\text{-ДБА} > \text{Т} > 1,2\text{-БП} > \text{П} > 11,12\text{-БФЛ} >$
 $> 3,4\text{-БФЛ}.$ Для ПАУ, сорбированных на саже, при содержании NO_x в воздухе 10 млн^{-1} (модельные эксперименты): $3,4\text{-БП} >$
 $> 1,12\text{-БПЛ} > \text{Т} > \text{П} > 1,2\text{-БП} > \text{ХР} > \text{ФЛ} > \text{К}.$

Таким образом, в реальной атмосфере и в модельных экспериментах ряды стабильности ПАУ в основных чертах совпадают. Однако следует обратить внимание, что в модельных опытах при окислении сорбированных ПАУ окислами азота стабильность коронена резко возрастает, и в этих условиях он становится наиболее стабильным из восьми изученных ПАУ, тогда как в реальной атмосфере коронен занимает второе место после 3,4-БП, т. е. относился скорее к разряду легко разлагающихся.

При рассмотрении устойчивости ПАУ в атмосфере необходимо учитывать как химические, так и физические процессы. В работе [239] сравниваются профили содержания ПАУ в дождевой воде и твердом атмосферном аэрозоле (рис. 1.11). Установлено, что максимум содержания в дождевой воде по сравнению с твердой атмосферной фазой сдвинут в сторону более легких соединений. Профиль содержания ПАУ в дождевой воде следующий: $\text{Ф} <$

$\langle \text{ФЛ} \rangle \langle \text{П} \rangle \langle \text{ХР} \rangle 1,12\text{-БПЛ} \rangle \text{К}$, т. е. самое высокое содержание наблюдается для флуорантена, а самое низкое — для коронена. Фенантрена в дождевой воде меньше, чем флуорантена, но не больше, чем пирена; в твердой фазе максимум содержания приходится на хризен, а минимумы — на 1,12-БПЛ и коронен: $\text{Ф} > \text{ФЛ} < \text{П} < \text{ХР} > 1,12\text{-БПЛ} > \text{К}$.

В атмосфере более 90 % ПАУ находится в адсорбированном состоянии. Небольшая часть ПАУ находится в газообразной фазе,

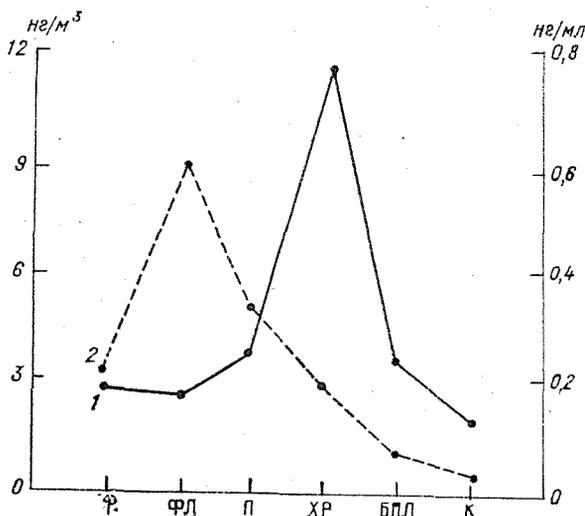


Рис. 1.11. Профили содержания ПАУ в дождевой воде (2) и атмосферном аэрозоле (1) в городе (февраль 1981 г.) [239].

в основном легкие соединения с высокой летучестью. Именно эти ПАУ сильнее вымываются осадками. Более тяжелые ПАУ, обладающие низкой летучестью, сохраняются в атмосфере в адсорбированном состоянии.

Помимо химических и физических процессов, приводящих к выведению ПАУ из атмосферы, возможна и их биологическая деградация растениями. Такая деградация ПАУ представляет интерес при рассмотрении почвенных процессов и, в какой-то степени, при рассмотрении процессов деградации в водах.

Данные о содержании ПАУ в растениях говорят о том, что основная масса этих углеводородов поглощается растениями из атмосферы и почвы. На это указывает также и факт их широкого распространения в тканях растений, произрастающих на территориях городов и промышленных центров (см. ниже п. 4.3.2).

В работе [104] путем метки молекул 3,4-БП атомами углерода ^{14}C показано, что ряд растений может усваивать 3,4-БП корнями и листьями и часть его превращать в соединения с открытой

цепью. Атомы углерода ^{14}C обнаруживаются в молекулах различных метаболитов растительной клетки, в том числе в биополимерах, а также в выделяющемся углекислом газе. Основная масса атомов ^{14}C включается в состав низкомолекулярных метаболитов, главным образом, органических кислот [23]. В ходе деградации подвергаются расщеплению кольцо А и кольцо Е молекулы

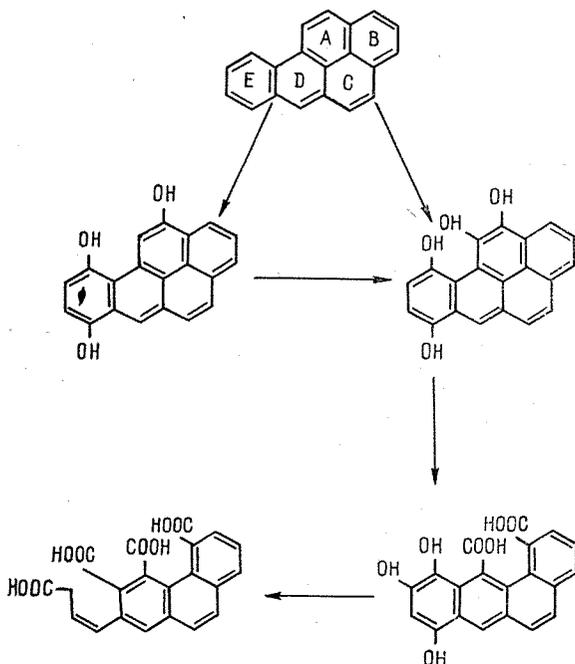


Рис. 1.12. Гипотетическая схема расщепления молекулы 3,4-бензпирена, меченной атомами углерода ^{14}C в различных положениях [104].

3,4-БП. В этой же работе предложена возможная схема расщепления молекулы 3,4-БП в растениях (рис. 1.12). Аналогично происходит усвоение и деградация в травянистых растениях молекул тетрафена [23].

Результаты опытов над большим числом растений дают основание предполагать, что способность к усвоению и превращению углеводов является общим свойством высших растений.

Участие ПАУ в метаболизме растений начинается с адсорбции этих молекул белками. Между этими молекулами образуются слабые связи, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, которые легко разрушаются. Продукты гидроксирования аренов — фенолы адсорбируются на белках более прочно, между ними образуются водородные связи. Продукты дальнейшего окисления аренов — хиноны способны связываться с белками необратимо за счет образо-

вания ковалентных связей. Таким образом «углеродный скелет экзогенного углеводорода участвует в общем метаболизме клетки» [102, с. 138], способствуя образованию биополимеров.

1.2.2. Превращения ПАУ в природных и техногенно измененных водах

Важным путем выведения ПАУ из водной среды является биологическая деградация. Первостепенная роль в процессах биологического самоочищения водоемов принадлежит микробиальному населению. Например, в качестве основного естественного процесса самоочищения Мирового океана от нефтепродуктов обычно рассматривается деградация этих соединений нефтеокисляющими бактериями.

Окисление микроорганизмами ароматических углеводородов является аэробным процессом, т. е. требует наличия молекулярного кислорода. В настоящее время считают, что энзиматическому расщеплению ароматического ядра предшествует дигидроксилирование. Подавляющее большинство микроорганизмов расщепляет ароматическое кольцо именно через образование *орто*-диоксипроизводных [102].

Многочисленные исследования посвящены изучению механизмов участия нафталина в метаболизме микроорганизмов. В продуктах метаболизма, возникающих на первых этапах окисления нафталина, обнаружен *транс*-1,2-дигидро-1,2-диоксинафталин, который может подвергаться неэнзиматическому окислению с образованием 1,2-нафтохинона. 1,2-диоксинафталин может окисляться с расщеплением в ароматическом ядре связей C_1-C_9 или C_1-C_2 . Антрацен и фенантрен потребляются многими микроорганизмами. Так, например, псевдомонады окисляют фенантрен в 1-окси-2-нафтойную кислоту, а антрацен — в 3-окси-2-нафтойную кислоту.

Высокоциклические ПАУ, как и низкомолекулярные аналоги, являются для микроорганизмов единственным источником углерода. Механизмы метаболизма с их участием пока мало исследованы. Очевидно, они подчиняются закономерностям, характерным для низших ароматических углеводородов [102].

В работе [181] выделено семь типов нефтеразлагающих бактерий, которые окисляют коронен и пирен. Коронен разрушается одними типами бактерий, пирен — другими. В модельных экспериментах [178] изучалась способность микроорганизмов, обитающих в поверхностных водах, к разложению антрацена и 3,4-БП. Результаты анализов продуктов реакции указывают на образование гидроксильных производных. В работе [56] описана деструкция 3,4-БП под действием собственной микрофлоры речной воды. Через два дня после начала эксперимента под действием микроорганизмов разрушалось 60 % первоначального количества 3,4-БП, а через две недели — свыше 90 %. Учитывая, что численность микроорганизмов на изученном участке реки значительна (20—

60 тыс./мл), можно предположить, что роль собственной микрофлоры реки в процессах ее самоочищения весьма существенна.

Было установлено также, что деструкция 3,4-БП под действием микроорганизмов происходит не только в воде, но и в донных отложениях. Изучение стабильности 3,4-БП в донных отложениях показало, что его деструкция здесь происходит более медленно, чем в воде: через 6 мес. от начала экспозиции осталось 35 % исходного количества 3,4-БП [56].

Около 40 % штаммов, содержащихся в морской воде, способны разрушить 50 % 3,4-БП при его первоначальной концентрации 10^4 нг/л [41]. По данным работы [30], микробное окисление 3,4-БП в слое 0... 30 м Балтийского моря составляет 6,4 т/год, а в подповерхностном микрослое Мирового океана — около 400 т/год [38], т. е. примерно 8 % общего поступления 3,4-БП из естественных и антропогенных источников.

В работе [68] показано, что микрофлора сточных вод, загрязненных ПАУ, способна разрушать до 40 % ПАУ, в частности 3,4-БП. Установлена прямая зависимость между степенью загрязнения сточных вод углеводородами и способностью микрофлоры разрушать 3,4-БП.

Определенную роль в процессе деградации ПАУ в воде могут играть и водные растения, поглощая и метаболизируя эти соединения. В работах [115, 251] было изучено влияние морских водорослей, типичных для Балтийского моря, на процесс окисления 3,4-БП в модельных системах. Установлено, что все исследуемые типы водорослей (зеленые, харовые, бурые) способны аккумулировать 3,4-БП, причем за 5 дней зеленые и харовые аккумулируют 40—60 % исходного количества 3,4-БП, а бурые — до 89... 99 %. В отсутствие бурых водорослей некоторое количество 3,4-БП может подвергаться другим видам превращения (например, фотоокислению). В присутствии этих водорослей 3,4-БП в основном аккумулируется ими. Однако бурые водоросли почти не включают этот углеводород в метаболизм. Даже через 10 дней в биомассе этих водорослей определяется 89 % 3,4-БП. Зеленые и харовые водоросли активно изменяют структуру 3,4-БП. Через 5—6 дней разложению подвергается 40—60 % углеводорода с образованием диолов, хинонов, фенолов.

Наряду с ПАУ, одним из основных загрязнителей водоемов являются фенолы. В работе [218] изучали влияние фенолов на деградацию 3,4-БП. Деградация 3,4-БП в присутствии кислорода воздуха при наличии фенолов может быть сильно ингибирована ферментами — о-дифенол-оксидазой и пероксидазой H_2O_2 . Вероятно, продукты окисления фенолов, такие как катехол и бензохинон, являются активными ингибиторами ферментативного окисления 3,4-БП. Показано, что оксидоредуктаза растений играет важную роль в процессе самоочищения окружающей среды. Этот фермент способен катализировать окисление фенолов и 3,4-БП.

Загрязняющие водоемы канцерогенные соединения сосредоточены в основном в поверхностном микрослое. Поэтому в процессе

самоочищения вод очень велика роль и фотоокисления углеводов под действием солнечного УФ-излучения [24].

В работе [74] показано, что фотохимическое окисление нефтяной пленки под действием солнечного света способно обеспечить процесс превращения ПАУ не менее эффективный, чем микробиологическое окисление. Авторы нашли, что скорость фотохимического окисления алкилароматической фракции составляет $(1..4) \cdot 10^{-7}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$. Скорость микробиологического окисления неароматических углеводов и нефти при концентрации штаммов 10^5 см $^{-3}$ составляет $5 \cdot 10^{-7}.. 5 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$. В открытых водах, находящихся под влиянием постоянно действующих источников загрязнения, концентрация клеток составляет $10.. 10^3$ см $^{-3}$. Таким образом, простые оценки показывают, что скорость фотохимического превращения ПАУ сравнима со скоростью микробиологического окисления неароматических углеводов нефти. Лишь в чрезвычайно загрязненных районах, где концентрация нефтеокисляющих бактерий достигает $10^5.. 10^9$ см $^{-3}$, основным путем разложения ПАУ является микробиологическая деструкция.

В исследованиях ряда авторов показана высокая потенциальная возможность фотохимического окисления 3,4-БП. Установлено, что в натурных условиях деструкция 3,4-БП под действием солнечной радиации зависит не только от интенсивности последней, но и от состава и свойств (цветности, мутности, температуры) воды и содержания кислорода [54]. В модельных экспериментах показано также, что деструкция 3,4-БП под действием солнечной радиации происходит главным образом в поверхностном слое (53 % в час) и в значительно меньшей степени — на глубине 30 см (5,6 % в час). За 4 ч экспозиции разрушалось 86,7 и 41,7 % соответственно [56].

По данным работы [24] при фотохимическом превращении 3,4-БП наряду с образованием незначительных и быстро исчезающих количеств гидро- и гидроксипроизводных, происходит накопление хинонов 3,4-БП, которые затем образуют более крупные молекулы, не обладающие бластомогенными свойствами.

Нафталин и его производные, флуорантен и фенантрен фотолизируются медленно, причем значительно более эффективно в воде, чем в углеводородных растворителях [24, 245].

В ходе многих реакций фотоокисления ПАУ в растворе образуются внутренние перекиси, фотолиз или пиролиз которых приводит, например, к разрыву алкильных цепей и кольца. Когда (по соображениям стереометрии) внутренние перекиси не могут образоваться, то образуются дионы (рис. 1.13).

Большая часть растворяющихся в воде бициклических и трициклических ПАУ не является канцерогенами, но под действием УФ-излучения они переходят в соединения, остротоксичные для различных водных организмов.

Сделана попытка выявить наиболее общие закономерности механизма фотоокисления различных типов ПАУ [115]. Для ПАУ

ациеновой структуры (нафталины, антрацены, тетрацены) характерно фотоокисление при взаимодействии с активированным — синглетным — кислородом. Для ПАУ пиреновой структуры наиболее вероятен процесс одноэлектронного окисления арена в активированном, триплетном состоянии. В общем случае необходимо учитывать оба параллельных процесса.

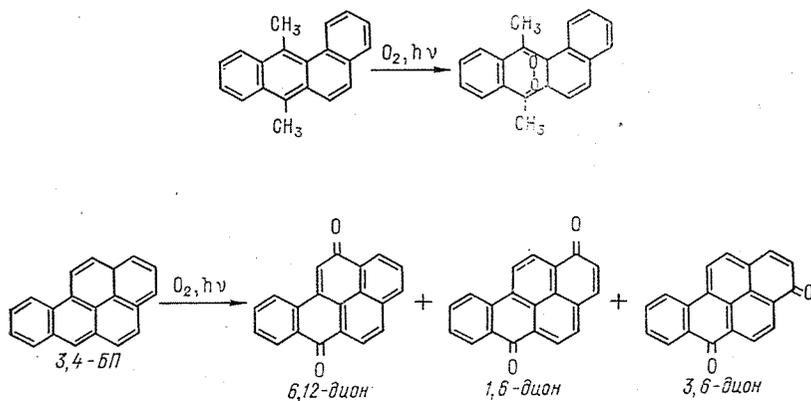


Рис. 1.13. Фотоокисление 7,12-диметилтетрафена и 3,4-бензпирена [252].

1.2.3. Превращение ПАУ в почвах

ПАУ, поступающие в почву, с одной стороны подвергаются разрушению в ходе биологических и химических процессов, а также фотохимической деструкции в поверхностном слое, а с другой — удаляются из почвы в результате вымывания водой.

Возможность накопления ПАУ в клетках почвенных бактерий была показана еще в 40-е годы [112]. А в 60—70-е годы было установлено, что в почве, загрязненной 3,4-БП, присутствуют бактерии, способные не только накапливать, но и разрушать 3,4-БП.

Описанные в работе [65] эксперименты показали, что за 10 суток наиболее активные культуры микроорганизмов метаболизируют 70—80 % исходного количества 3,4-БП, а собственная микрофлора почвы — не более 50 %.

Микроорганизмы почвы способны окислять в значительных количествах не только 3,4-БП, но и другие ПАУ. Было показано, что микроорганизмы почвы могут разрушить такое количество ПАУ, к которому они «привыкли». Так, если почва сильно загрязнена и содержит большое количество ПАУ, то ее микрофлора способна разрушить до 70—80 % их исходного количества. Резкое увеличение содержания загрязняющих ПАУ в такого типа почве приведет скорее не к увеличению, а к уменьшению содержания метаболитованных структур. При искусственном загрязнении почв фоновых районов значительными количествами 3,4-БП (30 000 мкг/кг) заметного уменьшения его содержания вследствие

метаболизма бактериями не происходит [112]. Авторы работы [65] считают, что в почве с большим содержанием углеводов создаются более выгодные условия для усиления процессов метаболизма. Рост активности микробиоценоза особенно выражен в первые 14 суток после внесения вещества.

Механизмы окисления ПАУ в микроорганизмах описаны в предыдущем параграфе. Общей закономерностью такого окисления является участие в нем молекулярного кислорода. Для большого числа микроорганизмов углеводороды, возможно, являются единственным источником углерода и энергии [102].

В работе [112] показано, что превращение 3,4-БП в результате жизнедеятельности почвенных бактерий ведет к существенному снижению канцерогенной активности выделенной из почвы фракции по сравнению с исходным 3,4-БП. Предполагается, что в этом случае метаболитами 3,4-БП являются продукты окисления этого углеводорода неспецифическими оксидазами почвенных бактерий.

Наиболее эффективное разложение 3,4-БП наблюдается в кислых почвах. В почве с $pH=4,5$ в первые 10 суток разрушается от 95 до 99 % внесенного 3,4-БП, тогда как в почве с $pH=7,2$ — только от 18 до 80 %. В дальнейшем (наблюдения до 90 суток) скорость деструкции существенно замедляется [98]. В модельных лабораторных экспериментах через 90 суток после внесения 1000 нг/г 3,4-БП в почву с $pH=4,5$ и $pH=7,5$ осталось соответственно 61,7 нг/г и 279,7 нг/г 3,4-БП. Такая зависимость свидетельствует о существовании не только микробного, но и химического разложения 3,4-БП в почвах.

В отличие от модельных лабораторных экспериментов, процесс разложения 3,4-БП в природных условиях протекает медленно. Так, например, при внесении в дерново-подзолистую почву Подмосковья ($pH=4,5$) 200 нг/г 3,4-БП только через 17 месяцев остается фоновый уровень, характерный для этого района (9 нг/г). При внесении большего количества 3,4-БП (500... 2500 нг/г) для уменьшения содержания 3,4-БП до фонового уровня этого срока оказалось недостаточно. Остаточные количества 3,4-БП сохраняются в почве длительное время и поэтому при наличии постоянных источников загрязнения происходит накопление этого углеводорода. Исходя из вышесказанного, накопление будет происходить быстрее и уровень загрязнения 3,4-БП будет выше в нейтральных и щелочных почвах [98].

В процессе самоочищения почв, кроме описанных выше микробиологического и химического превращений, зависящих и от pH почвы, существенную роль могут играть и другие факторы, например метаболизм в растениях и беспозвоночных, ферментативная активность, водопроницаемость, газообмен и сорбционная способность почв. В южных районах самоочищение почв от многих загрязняющих веществ осуществляется быстрее, чем в северных [86, с. 48]. В частности, самоочищение от 3,4-БП свойственно почвам автономных ландшафтов южной тайги, в которых проис-

ходит кислое выщелачивание; концентрируют 3,4-БП и выходят его из миграционных потоков и дерново-карбонатные почвы [75].

1.3. ПАУ — трансформирующие агенты биосферы

В области охраны окружающей среды изучению ПАУ придается особо важное значение ввиду их химической устойчивости и высокой токсичности. Токсичность в данном случае понимается как собирательный термин. Одни и те же ПАУ в некоторых условиях обладают канцерогенной активностью и вызывают опухолевые изменения организма (онкогенез), в других условиях вызывают уродства (тератогенез), отравления (токсигенез), мутации (мутагенез), стимулируют или подавляют иммунную систему. Поэтому в работе [91] предложено считать ПАУ химическими трансформерами биосферы. Одни свойства ПАУ отразятся на судьбе ныне живущих организмов, другие — на судьбе будущих поколений.

1.3.1. Канцерогенная и мутагенная активность ПАУ

Канцерогенность — один из главных показателей опасности химических соединений. Канцерогенными свойствами могут обладать представители различных групп химических соединений: среди неорганических — асбесты, металлы; среди органических — ПАУ, N-нитрозосоединения, циклические (ароматические) амины, митокины [52, 101, 112]. Количество агентов, вызывающих профессиональный рак у человека, относительно мало — порядка 20, считая все ПАУ за один трансформирующий агент, как и все асбесты [233].

Отечественная школа канцерогенеза ПАУ была создана Л. М. Шабаром [112], и его идеи получили дальнейшее развитие в многочисленных трудах учеников и последователей.

По данным работ в табл. 1.3 приведен ряд канцерогенных ПАУ и их производных, встречающихся в различных техногенных продуктах [52, 252].

Канцерогенные ПАУ с сильным бластомогенным эффектом вызывают опухоли у 80—100 % подопытных животных в сравнительно короткие сроки. Слабые канцерогены индуцируют опухоли у животных в 20—30 % случаев за существенно более длительные сроки. Их канцерогенная активность по отношению к человеку не доказана, но их следует считать потенциально опасными [112].

Из обычного набора 13—16 незамещенных ПАУ, содержащихся в воздухе и других природных средах, наибольшей активностью обладают 3,4-БП и 1,2-5,6-дибензантрацен, которые вызывают опухоли не только подкожных тканей на месте введения, но также в легких новорожденных мышей или при инстилляциях в трахею взрослым мышам или хомячкам [258].

В работе [127] при исследовании восьми ПАУ установлена относительная степень их канцерогенной активности:

Таблица 1.3

**Канцерогенные ПАУ и их аналоги, идентифицированные
в техногенных продуктах**

Соединение	Степень канцерогенной активности
Полициклические ароматические углеводороды	
Бензол	±
Нафталин	±
Антрацен	±
9,10-Диметилантрацен	±
3,4-Бензфенантрен и алкилпроизводные	+ ((++))
Хризен и алкилпроизводные	± ((++))
Тетрафен	±
Метил (4', 3-, 4-, 6-, 7-, 8-) тетрафены	±
Метил (5-, 9-, 10-) тетрафены	++
Диметил (9, 10-, 1',9-) тетрафены	++++
20-Метилхалантрен	++++
1,2-5,6-Дибензантрацен	++++
1,2-3,4- и 1,2-7,8-Дибензантрацены	±
3-Метилпирен	±
3,4-Бензпирен	++++
Метил (1-, 5-) и 5-окси-3,4-бензпирены	++++
Диметил (1',6-, 3',6-, 3',10-) и 5-метокси-3,4-бензпирены	++
5-Хлор-3,4-бензпирен	±
8-Окси-3,4-бензпирен	±
2,3-Бензфлуорантен	++
3,4-Бензфлуорантен	++
3,4-9,10-Дибензпирен	++++
3,4-8,9-Дибензпирен	++++
1,2-3,4-Дибензпирен	±
1,12-Бензпериллен	±
2,3-о-фениленпирен	±
Полициклические соединения	
R-1,2-Бензакридины и RR ₁ -1,2-бензакридины	++
R-3,4-Бензакридины и RR ₁ -3,4-бензакридины	+
1,2-5,6-Дибензакридин	++
1,2-7,8-Дибензакридины и R-1,2-7,8-дибензакридины	++
3,4-5,6-Дибензакридины	±
Полициклические гибридные структуры	
1,2- и 2,3-Бензфлуорены	±
Полициклические гибридные N-гетероциклы	
1,2, 2,3- и 3,4-бензкарбазолы	±
1,2-5,6-Дибензкарбазол	±
3,4-5,6-Дибензкарбазол	++++
1,2-7,8-Дибензкарбазол	±
Полициклические ароматические карбонильные соединения	
Бензантрон	±

Примечание. R, R₁ — алкильные радикалы; ± — сомнительный канцероген, + — слабый канцероген, +++ и +++++ — сильные канцерогены.

3,4БП > антрацен > 2,3-бензфлуорантен > ортофениленпирен > 11,12-бензфлуорантен и 10,11-бензфлуорантен; в случае 1,2-бензпирена и 1,12-бензперилена канцерогенные свойства не обнаружены. Антрацен в этом ряду занимает второе место, в других работах антрацен рассматривается или как сомнительный канцероген, или как углеводород с большим латентным периодом воздействия [252].

По данным работ [52, 252, 27], значительной канцерогенной активностью обладают определенным образом замещенные 4-6-циклические ПАУ. Особый интерес представляют некоторые метильные и диметильные производные ПАУ и среди них — 9,10-диметил- и 1', 9-диметилтетрафены и 20-метилхолоантрен — соединения с еще более высокой, чем у 3,4-БП, активностью. Только в отдельных работах они были идентифицированы в атмосферном воздухе. Широко представленные в антропогенных выбросах и в техногенно измененных природных объектах алкилзамещенные пирена — 1- и 3-метилпирены обладают невысокой канцерогенной и мутагенной активностью.

Метильные группы, введенные в ароматическое ядро в определенные положения, могут увеличивать канцерогенную активность. Хризен не канцерогенен, а его метильные гомологи слабо (иногда высоко) активны. Фенантрен сам по себе не канцерогенен, однако его 1,2,3,4-метильное производное уже слабо активно. При замене двух метильных групп в этом соединении бензольным кольцом получается обладающий большей активностью 1,2-диметилхризен или еще более активный 9,10-диметилтетрафен. Возрастание канцерогенной активности наблюдается и при переходе 3,4-бензфенантрена к его 2-метильному производному, антантрена — к его 6-метильному и 2,6-диметильному производным [52].

Введение метильных групп иногда приводит и к уменьшению канцерогенной активности исходного углеводорода. Так, метильная группа в положении 5 уменьшает активность очень сильных канцерогенов 3,4-8,9- и 3,4-9,10-дибензпиренов, а введение двух метильных групп приводит к исчезновению их канцерогенных свойств. Сильным канцерогеном является 9,10-диметил-1,2-5,6-дибензантрацен [52].

Из ПАУ с пятичленным кольцом (флуорантены, циклопентапирены, метиленовые производные ПАУ), достаточно широко представленных в различных природных средах, заметной канцерогенной активностью обладает лишь 3,4-бензфлуорантен. Бензфлуорантены и ортофениленпирен достаточно широко распространены в техногенно измененных природных объектах. В отработанных газах двигателей внутреннего сгорания, воздухе туннелей и гаражей были идентифицированы мутагенный углеводород циклопента(cd)пирен и большая гамма метиленовых производных ПАУ, являющихся характерными для этих объектов и обладающих достаточно высокой канцерогенной активностью [189, 194]. В выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания [127] ПАУ

с тремя и более кольцами в структуре обеспечивают 85 % канцерогенности.

Канцерогенной активностью обладают также гетероциклические аналоги ПАУ, ряд соединений в группе бензакридинов (сами они не канцерогенны, а их метильные гомологи весьма активны) и другие азотсодержащие соединения (дибензкарбазолы). Для проявления канцерогенной активности важно как положение гетероатома в кольце, так и положение заместителей (если они имеются). Так, алкилпроизводные 1,2-бензакридина являются более эффективными канцерогенами, чем производные 3,4-бензакридина. Активны также и некоторые серусодержащие аналоги ПАУ.

Гетеропроизводные полициклические арены (в основном, азотсодержащие) также представляют определенную опасность для здоровья людей, хотя их патогенные свойства пока недостаточно хорошо изучены. В частности, нитроарены являются загрязняющими веществами с потенциальным канцерогенным эффектом для человека и часто способствуют усилению мутагенной активности [166, 197, 241, 262, 297]. К ним относятся и производные акридина и карбазола, не уступающие по канцерогенной активности незамещенным ПАУ.

Типичный нитроарен — 1-нитропирен потенциально токсичное, мутагенное и канцерогенное соединение [119, 152, 180, 189]. Он попадает в окружающую среду при сжигании топлива различных типов, например каменного угля, а также содержится в отработанных газах дизельных двигателей. В атмосферном воздухе его содержание изменяется в пределах 25... 2000 млн⁻¹. В работе [180] оценивалось его время жизни. В пробах, находившихся в темноте при различных температурах в течение четырех недель, разложение 1-нитропирена не произошло. В пробах, подвергавшихся воздействию света, через четыре недели сохранилось 72 % исходного количества. Продуктами распада 1-нитропирена были полициклические ароматические фенолы и хиноны, и они обладают существенно меньшей мутагенностью.

2-Нитрофлуорен — продукт нитрования ПАУ окислами азота может образовываться в окружающей среде (в частности, в городской атмосфере). Изучение метаболитов этого соединения с помощью газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии показало, что они представлены в основном гидроксильрованным 2-ацетиламинофлуореном, хорошо изученным канцерогеном [184].

Канцерогенная активность ПАУ и их аналогов тесно связана со свойством этих соединений вызывать мутации на генетическом уровне. По одним данным, совпадение канцерогенных и мутагенных свойств химических соединений, в том числе и ПАУ, наблюдается в 85—93 % случаев [171], по другим — в 60 % [36].

Главная опасность мутагенного эффекта — способность канцерогенных веществ взаимодействовать с макромолекулярными соединениями в клетке (в основном, с ДНК) [225] и, следовательно, повышать мутации в соматических и в половых клетках, что приводит к генетической патологии у потомства и увеличивает

частоту развития рака у ныне живущего поколения [207]. Помимо этого, накопление мутагенов в среде создает опасность увеличения темпа мутаций и других организмов, что может вызвать ускоренные их эволюции, особенно нежелательное и опасное в случае патогенных организмов [36].

По данным испытаний [270], наиболее активными мутагенными соединениями явились дионы, 3,4-БП, 3,4-9,10-дибензпирен, бензфенантрен, тетрафен, 3-метилхолантрен, 3,6- и 6,12-бензпиренхиноны. В работе [297] была оценена ярко выраженная мутагенная активность 17-ти нитро-ПАУ в выхлопных газах автомобилей (в выхлопных газах дизельных двигателей было идентифицировано 120 индивидуальных компонентов нитро-ПАУ). Изучены структурные особенности мутагенных нитропроизводных ПАУ: нитросоединения с нитрогруппой, ориентированной вдоль длинной оси симметрии молекулы, потенциально более мутагенны, чем вещества с ориентацией нитрогруппы вдоль короткой оси.

В атмосферных аэрозолях городской и пригородной зон в шт. Мичиган (США) концентрация нитросоединений не превышала 3 % наиболее полярной фракции, на долю которой приходится половина общей мутагенной активности, и которая содержит ПАУ и их нитро- и динитропроизводные; наибольшей мутагенной активностью обладали 1-нитропирен и 1,6- и 1,8-динитропирены [166].

В шт. Нью-Джерси (США из всех нитро-ПАУ, нитро-3,4-БП был обнаружен только в пробах городского атмосферного аэрозоля, а пирен, нитропирен и 3,4-БП — в пробах, взятых в сельскохозяйственных районах. Концентрации нитро-ПАУ в пробах аэрозоля в шт. Калифорния (США) составляли: 1-нитропирена — 0,008... 0,03 нг/м³, 2-нитропирена — 0,003... 0,02 нг/м³, 2-нитрофлуорена — 0,07... 0,3 нг/м³ [172]. В пробах аэрозоля, взятых в окрестностях Копенгагена, концентрации составляли: 1-нитропирена — 0,009 нг/м³, 9-нитроантрацена — 0,03 нг/м³, 10-нитротетрафена — 0,014 нг/м³ [244]. В перечисленных выше работах содержатся данные о мутагенной активности исследованных соединений.

Присутствие мутагенных нитро-ПАУ изучалось также в пробах сточных вод на бензозаправочных станциях. Содержание 1-нитропирена изменялось в пределах 4... 25 600 нг/л, т. е. на его долю приходилось 0,3... 60 % суммарной мутагенной активности неполярных фракций. В отработанном машинном масле содержание 1-нитропирена и динитропиренов составляло 138 и 2 нг/мл, соответственно, что обуславливало 0,5 и 2,7 % мутагенной активности этих образцов [241].

Би-, три- и тетрациклические ароматические амины и их алкилпроизводные были идентифицированы в различных природных средах. Представительными соединениями здесь можно считать 2-аминопирен, 6-амино-3,4-БП и аминоперилен [204, 222]; 1-аминопирен является метаболитом 1-нитропирена [119].

Азааналоги ПАУ, содержащие атом азота в бензольном кольце, обнаружены методом сочетания капиллярной газовой хроматогра-

фии и масс-спектрометрии в водной среде, в продуктах переработки каменного угля, в аэрозолях воздуха, современных морских отложениях [132, 145, 174, 175, 204, 222, 273, 275]. Все эти соединения ранее были выделены из каменноугольной смолы. Многие из них, в том числе алкилбензакридины и дибензакридины, с большой вероятностью являются канцерогенами [247].

Тиофеновые производные широко представлены в природных и антропогенно измененных средах. Они идентифицированы в сырой нефти, смазочных маслах, в каменноугольной смоле и продуктах ее переработки, в табачном дыме, а также в выбросах промышленных предприятий. Большинству тиофенпроизводных ПАУ свойственна мутагенная активность, которая колеблется от слабой до умеренной [160, 242].

Сведений о биологическом воздействии полициклических ароматических кетонов очень мало. Эти соединения достаточно распространены в атмосфере; изучение их мутагенности позволило сделать вывод об их биологической активности [264].

Еще один класс соединений — хиноны, как синтетические, так и природные — широко распространены в окружающей среде (красители, витамины, антибиотики). Хиноны образуются также в организме из фенолов и их аналогов в процессе метаболизма. Некоторые хиноны, как было показано, являются мутагенами и, следовательно, потенциальными канцерогенами [281].

В число хиноновых метаболитов 3,4-БП входят соответствующие диолы и промежуточные полихиноновые радикалы. На воздухе 3,4-бензпиреновые диолы очень быстро окисляются до дионов с выделением перекиси водорода. Показано [223], что при совместном инкубировании с ДНК 3,4-бензпирендиолы индуцируют ее разрушение (фрагментацию); подтверждается гипотеза о роли 3,4-бензпирендиолов в токсическом поражении клеток и, вероятно, в канцерогенезе.

Органические мутагены всегда присутствовали в атмосфере (и океане), но в данное время концентрация этих веществ даже в наименее загрязненной окружающей среде в два раза, а в городах — в 15—30 раз выше естественного фона. Непрерывное воздействие этих загрязняющих веществ даже в низких концентрациях могут снижать биологический порог человеческого организма и увеличивать количество случаев заболевания злокачественными новообразованиями. Сравнение результатов мутагенного воздействия природных органических веществ и слабой природной радиации помогает лучше понять природу химических веществ и их роль в этих процессах [277].

Пробы атмосферного аэрозоля из промышленных центров шт. Калифорния (США), отобранные в дневное и ночное время, анализировались с помощью теста Эймса. Мутагенность проб воздуха строго коррелировала с концентрациями свинца в мелких частицах; основным источником таких частиц являются двигатели внутреннего сгорания. В зимние месяцы в сельской местности основную массу мутагенных соединений составляют ПАУ, обра-

зующиеся при отоплении домов [282]. Показано, что высокой мутагенной активностью обладает ряд органических веществ в городской атмосфере, особенно в летний период [122], и мутагенная активность воздушных проб возрастает по мере приближения к автострадам [240].

В отличие от индустриальных центров, где загрязнение связано с первичными выбросами, в районах, удаленных от этих источников, загрязнение в большинстве случаев связано с продуктами превращения компонентов первичных выбросов. Показано, что воздействие солнечного УФ-излучения и/или малых количеств окислителей (O_3 , NO_2) способно как увеличивать, так и уменьшать мутагенную активность атмосферных загрязняющих веществ [288].

Сопутствующие углеводородам соединения могут являться канцерогенами или коканцерогенами (соединения, усиливающие канцерогенное действие углеводородов). Например, тяжелые металлы являются канцерогенами, фенолы — коканцерогенами. Еще один пример подобного синергизма — совместное действие 3,4-БП и двуокиси серы, а также 3,4-БП и ряда неканцерогенных ПАУ [252]. Ряд соединений в атмосфере может способствовать проявлению канцерогенных свойств ПАУ (например, эпоксиды) [7]. Совместное мутагенное действие некоторых ПАУ изучено в работе [214]. Иногда часть соединений может выступать в качестве ингибиторов (соединения, понижающие активность), и тогда они способствуют уменьшению степени канцерогенного, воздействия ПАУ. Например, если ПАУ адсорбированы углем или сажей, то смесь становится неактивной (малоактивной). Сажа особенно сильно адсорбирует ПАУ и, когда 3,4-БП добавляют в мелкодисперсную фракцию неканцерогенной сажи, получающаяся смесь также оказывается неканцерогенной. Поскольку большая часть 3,4-БП адсорбирована частицами, то это приводит к некоторому его обезвреживанию [258].

Проведенные к настоящему времени исследования полностью согласуются с теорией, согласно которой действие канцерогенов сопровождается повреждением ДНК [123].

В работе [101] рассмотрен механизм биологического действия ряда канцерогенов с различной химической структурой: ПАУ, нитрозоамины, производные гидразина, ароматические амины, амиды и пр. Последовательность развития онкологического процесса в организме включает в себя метаболизм канцерогенов, взаимодействие образовавшихся метаболитов с макромолекулами клетки, репарация ДНК; изучается зависимость особенностей этого процесса от генетически обусловленного состояния ферментной системы в клетках.

В работе [293] было показано, что если 3,4-БП и 6-нитробензпирен взаимодействуют с ДНК и РНК с одинаковой специфичной активностью, то 6- NO_2 -3,4-БП имеет большее сродство к белкам, чем 3,4-БП; метаболитами нитропроизводных ПАУ являются дигидродиольные соединения.

1.3.2. Нормирование уровней концентрации ПАУ в природных средах

Биологическая активность ПАУ зависит как от индивидуальных особенностей поражаемого организма, действующей концентрации и длительности воздействия, так и от экологической обстановки, способствующей или препятствующей патологическому изменению. Интенсивность трансформирующего воздействия загрязняющих веществ определяется также физико-географическими, климатическими и погодными условиями обитания организмов и т. п., так что проблема регламентации нагрузки трансформирующих соединений является достаточно многопрофильной.

В определении допустимой нагрузки загрязняющих веществ на объекты биосферы в последние годы наметились два подхода: санитарно-гигиенический и экологический. Целью первого подхода является определение допустимой нагрузки загрязняющих веществ, в первую очередь, на отдельный человеческий организм и на население в целом. Целью второго подхода является нормирование воздействия на экосистемы.

Санитарно-гигиенический подход к нормированию нагрузки базируется на основном принципе отечественной гигиены — необходимости установления безвредных концентраций в качестве предельно допустимых (ПДК). Безвредными считаются концентрации, которые не приведут к появлению бластомогенной реакции в течение естественной продолжительности жизни человека.

Прогнозирование вероятности возникновения опухоли ведется с помощью наблюдений за животными, а расчет ПДК в соответствующих объектах природной среды проводится экстраполяцией допустимой дозы канцерогена с животных на человека.

В работах [19, 49, 67] было показано, что бластомогенный эффект при длительном введении малых доз 3,4-БП подопытным животным был более выраженным по сравнению с эффектом, наблюдаемым при кратковременном воздействии суммарной дозы канцерогена. Динамика роста кумулятивного риска свидетельствует о значительно большей опасности хронического воздействия по сравнению с кратковременным. Обоснование дифференцированного по времени ПДК 3,4-БП (среднесуточные) в атмосферном воздухе было дано в работе тех же авторов.

На основании результатов исследований онкологов и гигиенистов (Шабад, Янышева, Дикун, Ильницкий и др.), в нашей стране установлены следующие ПДК для 3,4-БП: 1 нг/м³ (среднесуточная) — для воздуха населенных мест; 20 нг/г — для воздушно-сухой почвы; 5 нг/л — для поверхностных вод [19, 45, 49, 84, 112, 113].

Однако в последнее время авторами работы [67] выдвинуты новые санитарно-гигиенические подходы к дифференцированным во времени ПДК 3,4-БП в атмосферном воздухе. Рекомендовано действующую в настоящее время среднесуточную ПДК 3,4-БП (1 нг/м³) перевести в категорию среднегодовой ПДК. В таком случае среднесуточная ПДК 3,4-БП предполагается равной 5 нг/м³

при допустимой вероятности появления этой концентрации в 9 % случаев, что обеспечивает соблюдение среднегодовой ПДК на уровне 1 нг/м³.

Чем меньше предельно допустимая концентрация вещества, загрязняющего биосферу, тем большую опасность оно представляет. Сравнение значений ПДК 3,4-БП в воздухе рабочей зоны и в водоемах с соответствующими ПДК других органических веществ (табл. 1.4) свидетельствует о том, что из приведенных органических веществ 3,4-БП является наиболее опасным. Авторы работ [121, 288] считают, что генотоксические канцерогены, к которым относят и 3,4-БП, не имеют порогового уровня. Канцерогенность 3,4-БП, например, описывалась беспороговыми, прямолинейными зависимостями, пропорциональными дозе этого вещества.

Таблица 1.4

Предельно допустимые концентрации ароматических органических веществ в воздухе рабочей зоны (ПДК_{р.з}) и водоемах (ПДК_{в.в}) [15]

Соединение	ПДК _{р.з} нг/м ³	ПДК _{в.в} нг/л
3,4-Бензпирен	$1,5 \cdot 10^2$	5
Акридин	$1 \cdot 10^4$	—
p-Бензохинон	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$
1,4-Нафтохинон	$1 \cdot 10^5$	—
Пирен	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^9$
Антрахинон	$5 \cdot 10^6$	—
1-Метилнафталин	$2 \cdot 10^7$	—
2-Метилнафталин	$2 \cdot 10^7$	—
Нафталин	$2 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^4$
2-Изопропилнафталин	$5 \cdot 10^7$	—
Тетралин	$1 \cdot 10^8$	—
Бензантрон	—	$5 \cdot 10^4$
α -Нафтохинон	—	$1 \cdot 10^5$
Фенантрен	—	$4 \cdot 10^5$
Нефть и нефтепродукты	—	$3 \cdot 10^5$
Нефть многосернистая	—	$1 \cdot 10^5$

Экологические подходы к определению допустимых нагрузок описаны в работе Израэля [39]. В этом случае следует учитывать не влияние вредных воздействий на отдельный организм, а реакцию экосистемы в целом, реакцию биогеоценоза на воздействие загрязняющих веществ и повреждающих факторов. При определении допустимой экологической нагрузки самым главным критерием должна быть стабильность системы. Для каждой экосистемы должны быть собственные критерии качества природной среды, зависящие от экологических возможностей региона, от экологического резерва данной системы. С помощью таких подходов к экологическому нормированию даются рекомендации по возможным экологическим нагрузкам для некоторых пестицидов, соединений руты, криптона-85.

Источники поступления ПАУ в окружающую среду

2.1. Антропогенные источники ПАУ

2.1.1. Образование ПАУ в пиролитических процессах

Основные источники образования ПАУ связаны с различными технологическими процессами, причем больше половины эмиссии приходится на производство энергии и на промышленные выбросы предприятий, работающих на угле. В крупных городах заметный вклад в общее содержание ПАУ дают выхлопные газы.

Существует мнение, что ПАУ, загрязняющие среду, возникают в результате свободнорадикальных реакций из метана, других простых замещенных и незамещенных углеводородов, пептидов, липидов, углеводов, лигнина, терпенов, никотина, пигментов листьев. Было предложено несколько теорий пиросинтеза углеводородов, где в качестве промежуточных соединений выступают этилен, ацетилен и 1,3-бутадиен. Одной из них является хорошо известный механизм Беджера, который заключается в димеризации 1,3-бутадиена, сопровождающейся циклизацией и дегидрогенизацией. Первый этап образования ПАУ — термическая деструкция топлива с образованием относительно простых осколков молекул свободнорадикального типа; второй этап — рекомбинация радикалов с образованием ПАУ [7].

Считается, что пиролитическое образование ПАУ происходит в основном при относительно высоких температурах (650—900 °С) и недостатке кислорода в пламени. Но образование 3,4-БП наблюдалось и при низкотемпературном пиролизе древесины (в реторте и трубчатом аппарате) в относительно узком температурном интервале с максимальным выходом при 300—350 °С. Образование 3,4-БП при низкотемпературном пиролизе древесины предположительно происходит по ионному механизму [26].

Состав и строение ПАУ, получающихся в результате различных пиролитических процессов, зависит от природы исходного материала и от температуры. Полициклические ароматические соединения, образующиеся при горении, в основном лишены боковых заместителей. При понижении температуры количество образующихся замещенных ПАУ возрастает.

Алкилзамещенные ПАУ, в частности, 1-, 3-метилпирены, также образуются при пиролитических процессах, хотя содержание структур с более сложными боковыми цепями очень мало. Сажа, обра-

зующаяся при лесных пожарах, отличается от сажи из антропогенных источников высоким содержанием алкилированных ПАУ вследствие более низкой температуры горения древесины [144]. Сгорание табака также дает уникально высокое содержание алкилированных ПАУ, образующихся в результате пиролитических реакций инденов и изопрена; температура горения табака в сигаретах достигает 860 °С, но пиролиз осуществляется в основном при более низкой температуре, когда горячие газы проходят через органический материал [258].

Более 200 ПАУ (незамещенные ароматические и алкилзамещенные углеводороды, азот-, кислород- и серосодержащие соединения) найдено в окружающей среде, в первую очередь, в продуктах сгорания органического сырья.

По данным достаточно подробной инвентаризации источников ПАУ, проведенной для оценки величины поступления 3,4-БП в природную среду, глобальная эмиссия этого углеводорода составила около 5000 т в год [285], причем 72 % приходится на промышленность и 27 % — на все виды открытого сжигания. Что касается глобальной эмиссии 3,4-БП, то 61 % приходится на сжигание угля, 20 % — на производство кокса, 4 % — на сжигание древесины, 8 % — на открытое сжигание леса и сельскохозяйственных культур, 1 % — на выбросы от транспорта и лишь 0,09 % и 0,06 % — на сжигание нефти и газа соответственно; причем для каждой конкретной страны эти соотношения могут существенно изменяться.

Так, например, по данным 1971—1973 гг., в США на сжигание угля в промышленных и бытовых целях и производство кокса приходилось 87 % эмиссии 3,4-БП; на сжигание древесины сельскохозяйственных отходов — 4 %, на транспорт — 2,8 %, на сжигание нефти и газа — менее десятых долей процента (табл. 2.1).

Сравнение ежегодной эмиссии 3,4-БП в США в 1968 и 1972 гг. показывает ее определенное снижение [258] (табл. 2.2).

Снижение эмиссии ПАУ в эти годы произошло в меньшей степени за счет уменьшения использования угля и в гораздо большей степени за счет мер, ограничивающих промышленные выбросы и, особенно, открытое сжигание.

По данным работ [66, 80, 94, 189, 192, 199, 235, 252, 259, 267] определены отношения концентраций различных ПАУ в главных источниках эмиссии (табл. 2.3—2.5). Содержание фенантрена при горении дерева и угля выше содержания антрацена примерно втрое ($F/A \approx 3$); относительное содержание пирена и флуорантена изменяется от 0,6 до 1,1 практически для всех исследованных источников, кроме двигателей автомобилей, в выхлопных газах которых это отношение доходит до 1,5... 1,7; отношение концентраций 1,2-БП и 3,4-БП изменяется в не очень широких пределах — 0,4... 2,5. В сажах печей после сжигания брикетов бурого угля отношение концентраций существенно превышало обычный уровень для следующих ПАУ: Ф/3,4-БП, П/3,4-БП, ФЛ/3,4-БП, ХР/3,4-БП, ФЛ/1,12-БПЛ, П/1,12-БПЛ. А в сажах печей после топки отходами древесины отношения тех же ПАУ были более

Таблица 2.1

Эмиссия 3,4-БП из главных источников в США
(1971—1973 гг.) [137]

Источник	Эмиссия 3,4-БП	
	т/год	проц. общей эмиссии
Предприятия по переработке угля (в том числе отходов)	310	34,7
Печи, отапливаемые углем вручную	300	33,6
Предприятия по производству кокса	170	19,0
Средства передвижения	25	2,8
Печи, отапливаемые деревом	25	2,8
Двигатели внутреннего сгорания	11	1,2
Шины (износ)	11	1,2
Предприятия лесной и сельскохозяйственной продукции (сжигание отходов)	11	1,2
Отходы (сжигание)	10	1,1
Угольные печи мелких производств	7	0,8
Закрытое сжигание (домашнее, городское)	3	0,3
Другие источники (паровые двигатели на угле, производство асфальта, сжигание нефти и природного газа, дизельные двигатели)	4	0,5
<i>Итого</i>	894	100,0

Таблица 2.2

Эмиссия 3,4-БП в США (т/год) [258]

Сжигаемый материал	1968 г.	1972 г.
Уголь (печи, промышленность, открытое горение, производство кокса)	700—850	550—700
Нефть и природный газ	41	32
Другие материалы (открытое и закрытое сжигание)	261	50
<i>Итого</i>	1000—1150	640—780

низкими [66]. В продуктах открытого сжигания содержание флуорантена и пирена в 5—6 раз выше, чем 1,12-БПЛ. Отношение концентраций пирена и 3,4-БП сильно изменяется в зависимости от природы процесса: в сажах печей домашнего отопления это отношение составляет 0,3... 0,8, повышаясь в ряде случаев до 6... 16, при каталитическом крекинге доходит до 23; в выбросах тепловых электростанций — до 1000 [236, 252]. Это же отношение в выхлопных газах дизельных грузовых автомобилей доходит до 50, грузовых автомобилей, работающих на бензине — до 90, легковых автомобилей — 4... 24 [80, 189, 192, 252, 259]. Отношение 1,12-БПЛ/3,4-БП при каталитическом крекинге достигает 3, при

Таблица 2.3

Относительное содержание ПАУ в источниках эмиссии и некоторых природных средах [198]

Объекты исследований	Ф/А	Ф/С ₁ -Ф	4,5-метилен-Ф/С ₁ -Ф
Автомобильные выхлопы	—	—	—
Продукты сжигания древесины	3	3	1
Продукты сжигания угля	3	—	0,3
Сырая нефть	—	0,1	0,01—0,03
Современные отложения (загрязненные)	3—11	0,7—1,6	0,06—0,4
Современные отложения (фоновые)	13—26	0,8—1,3	0,02—0,3
Городской воздух	9—16	1—2,1	0,2
Городская пыль	6	—	0,3

Объекты исследований	П/ФЛ	Т/(ХР+ТФ)	1,2-БП/3,4-БП
Автомобильные выхлопы	1,7	0,3	13
Продукты сжигания древесины	1	1	0,4
Продукты сжигания угля	0,7	1	0,8
Сырая нефть	0,7—1,7	0,06—0,2	0,2—3,3
Современные отложения (загрязненные)	0,7—1,1	0,6—0,9	0,9—1,7
Современные отложения (фоновые)	0,6—0,8	0,2—0,8	1—4,2
Городской воздух	0,7—1,4	0,3—0,4	1,2—2
Городская пыль	0,7	—	1,4

Примечание. 4,5-метилен-Ф—4,5-метиленфенантрен; С₁-Ф — монометилзамещенные производные фенантрена.

Таблица 2.4

Отношение концентраций ПАУ в различных источниках эмиссии

ПАУ/3,4-БП	Сажа (сжигание древесины)	Сажа (сжигание бурого угля)	Выхлопные газы		
Ф/3,4-БП	1,8	10,6	8,1	—	—
П/3,4-БП	1,3	11	10,6	10,9—14,8	12,4—17,4
ФЛ/3,4-БП	1,8	17,7	8,6	8,6—10,9	8,9—9,2
Т/3,4-БП	0,5	1,6	0,7	0,9—1	—
ХР/3,4-БП	4,9	21	5,5	5,6	4,3—6,8
1,2-БП/3,4-БП	2,5	3,1	10,6	1,2	0,9—1
3,4-БФЛ/3,4-БП	0,9	2,8	1,6	1,7—1,8	1,1—1,4
ПЛ/3,4-БП	0,5	0,6	0,2	0,3—0,4	0,1
1,12-БПЛ/3,4-БП	0,9	1,7	2,2	1,6—1,8	1,8—2,3
ОФП/3,4-БП	—	—	0,8	0,6—0,8	0,6—0,8
1,2-5,6-ДБА/3,4-БП	0,3	1,2	0,7	0,5—0,6	—
К/3,4-БП	0,3	1,3	1,3	0,9—1,2	1—1,1
3,4-9,10-ДБП/3,4-БП	0,3	1,2	0,9	—	—

Таблица 2.5

Отношение концентраций ПАУ, образующихся в ходе различных процессов

ПАУ/ПАУ	Сжигание древесины (сажа)	Сжигание бурого угля (сажа)	Переработка угля (сажа)	Производство каменно-угольной смолы	Домашнее отопление углем	Открытое сжигание	Выброс выхлопных газов		
Ф/Л	1,5	1	0,9	1,3	0,6	—	0,3	2,1	0,6
Ф/ФЛ	1	0,6	1,1	1	1	—	0,4	3,2	1
Ф/1,12-БПЛ	2,1	6,2	—	3,7	2,5	—	0,5	9,1	2,5
П/ФЛ	0,7	0,6	1,2	0,8	0,7	1,1	1,5	1,5	1,6
П/1,12-БПЛ	1,4	6,4	—	—	3,3	6,5	2,1	4,3	2,5
Т/ФЛ	0,2	0,1	—	—	—	—	—	—	—
ФЛ/1,12-БПЛ	2	10,3	—	—	4,8	5,9	1,5	2,9	2,5
3,4-БФЛ/ФЛ	0,5	0,2	—	—	—	—	—	—	—
3,4-БФЛ/1,12-БПЛ	1	1,6	—	—	—	—	—	—	—
ХР/ФЛ	2,7	1,2	—	—	—	—	—	0,3	—

различных видах сжигания — 1, а в выхлопных газах легковых автомобилей — 5.

Среди ПАУ, образующихся в процессах сгорания, обычно идентифицируют большое число различных незамещенных ПАУ — фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензпирены, дибензпирены. Но присутствуют также и алкилпроизводные этих ПАУ, содержащие один, два, иногда три атома углерода в боковой цепи, относительное содержание которых сравнительно низкое (см. табл. 2.3). Например, содержание монометилзамещенных производных пирена в несколько раз меньше, чем незамещенного пирена. Углеводороды с более высокой степенью замещения возможно и присутствуют, но их содержание быстро уменьшается с ростом числа атомов углерода в боковой цепи, поэтому они трудно идентифицируются.

В выхлопных газах автомобильных двигателей было определено большое число ПАУ, их замещенных производных и гомологов (до 150) [189, 192]. Отношение содержания пирена и флуорантена в газах составляет 1... 1,7, т. е. примерно такое же, как в продуктах горения, а содержание пирена в 2—90 раз больше, чем 3,4-БП, причем для легковых автомобилей это отношение может достигать 25, для дизелей и для грузовиков с бензиновым двигателем — 50. Содержание 1,12-БПЛ, коронена и тетрафена также превышает в ряде случаев содержание 3,4-БП в 2—5 раз. Содержание 1,2-БП и флуорантена превышает содержание 3,4-БП более чем в 10 раз. Эти соотношения справедливы для проб воздуха, взятых на автострадах и в гаражах.

Согласно данным, приведенным в табл. 2.3—2.5, относительное содержание ПАУ при переходе от одного источника к другому существенно не изменяется. В ряде случаев отношения П/3,4-БП,

1,2-БП/3,4-БП в случае процессов, связанных с переработкой угля, а также в выхлопных газах грузовых автомобилей, резко увеличиваются по сравнению с процессами пиролиза древесины. Отношение ХР/3,4-БП для процессов сжигания угля в четыре раза выше, чем для сжигания древесины. При термической обработке угля отношение ФЛ/1,12-БПЛ в 2—4 раза выше, чем при переработке древесины и в выхлопных газах автомобилей.

Анализ данных об относительном содержании ПАУ показал, что, очевидно, можно выявить индикаторы специфических источников выбросов, но представления об индикаторе для суммы различных источников с учетом процессов превращения ПАУ во время пребывания их в атмосфере еще настолько фрагментарны, что мониторинг оценки вклада различных источников эмиссии ПАУ в фоновое загрязнение является очень непростым делом.

Перенос ПАУ на большие расстояния происходит главным образом через атмосферу. В литературе имеется много данных о дальнейшем переносе двуокиси серы и других загрязнителей, например, органических примесей [229]. Поэтому изучение переноса ПАУ на большие расстояния представляет особый интерес, тем более, что в атмосферных аэрозолях в фоновых районах определены прямодействующие мутагены, относящиеся к классу ПАУ.

Перенос ПАУ с загрязненными воздушными массами из одной европейской страны в другую неоднократно исследовался. Анализ траектории частиц над южной Норвегией (фоновая станция Биркенес) показал, что максимальные концентрации ПАУ наблюдались при переносе загрязненных веществ из Англии, Шотландии и из других индустриально развитых стран. Подобные исследования были проведены на фоновой станции Рервик (Швеция) [141], а также на региональных станциях Бельгии и Нидерландов, где совместный учет промышленного потенциала района и направления преобладающего ветра давали представление об изменении уровней загрязнения воздуха канцерогенными углеводородами [148].

2.1.2. Уровни содержания ПАУ в городской атмосфере

На фоне других органических загрязняющих веществ в городской атмосфере ПАУ присутствуют в достаточно малых концентрациях, но они вносят существенный вклад в канцерогенную и мутагенную активность атмосферного воздуха. На основе данных работы [273] в табл. 2.6 представлен примерный состав загрязняющих веществ в городской атмосфере.

Концентрации ПАУ в воздухе городов изменяются в широком диапазоне — примерно от 0,1 до 100 и более $\text{нг}/\text{м}^3$. В США средний уровень 3,4-БП (данные по 131 городу [273]) составлял $6 \text{ нг}/\text{м}^3$, причем в восточных штатах с более развитой промышленностью и широким использованием угля (американский угольный пояс) в некоторых районах содержание 3,4-БП выше, чем в городах западных штатов. В густонаселенных европейских городах

Таблица 2.6

Усредненный состав загрязняющих веществ в городской атмосфере [273]

Соединение	Концентрация, нг/м ³	Соединение	Концентрация, нг/м ³
Оксись углерода	$8 \cdot 10^6$	н-Алканы (C ₁₄ ...C ₃₀)	$5 \cdot 10^2$
Метан	$1 \cdot 10^6$	Цинк	$2,3 \cdot 10^2$
Этилен	$1 \cdot 10^5$	н-Трикозан	$8 \cdot 10^1$
Бензол	$1 \cdot 10^5$	Марганец	$7 \cdot 10^1$
Двуокись серы	$8 \cdot 10^4$	Медь	$6 \cdot 10^1$
Формальдегид	$7 \cdot 10^4$	Титан	$3 \cdot 10^1$
Двуокись азота	$6 \cdot 10^4$	Никель	$3 \cdot 10^1$
Фенолы	$2 \cdot 10^4$	Мышьяк	$2 \cdot 10^1$
Аммиак	$2 \cdot 10^4$	Олово	$2 \cdot 10^1$
Оксислители (типа озона)	$2 \cdot 10^4$	Ванадий	$2 \cdot 10^1$
Акролеин	$1 \cdot 10^4$	Хром	$1 \cdot 10^1$
Сульфаты	$1 \cdot 10^4$	3,4-Бензпирен	6,0
Алифатические углеводороды	$3 \cdot 10^3$		
Нитраты	$2 \cdot 10^3$		
Железо	$2 \cdot 10^3$		
Свинец	$8 \cdot 10^2$		

высокие уровни 3,4-БП определяются значительной плотностью размещения промышленных предприятий. Что касается развивающихся стран, здесь высокое содержание ПАУ объясняется несовершенством технологии производства энергии и очистки промышленных отходов.

В последнее время большое внимание уделяется изучению качества воздуха в Арктике [168, 249, 267, 269]. Концентрации ПАУ в аэрозолях воздуха г. Фэрбанкса (США, шт. Аляска) оказались близкими по значениям к концентрациям ПАУ в воздухе городов с умеренным климатом: зимние концентрации суммы 1,2- и 3,4-БП составили $4,9 \text{ нг/м}^3$. Уровни ПАУ коррелировали с периодами инверсий, а относительное их содержание указывало на транспортные средства, как на главный источник загрязнения [168].

Концентрации 3,4-БП были повсеместно выше в зимние месяцы, что связано с увеличенным потреблением топлива и меньшим вымыванием ПАУ осадками. В зимние месяцы средние концентрации 3,4-БП в городах США составляли 2... 31 (в среднем 14,3) нг/м^3 , в летние месяцы — 0,25... 6,4 (в среднем 2,6) нг/м^3 . Повышенные концентрации коронена и 1,12-БПЛ указывают на значительный вклад выхлопных газов автотранспорта [137, 188].

Уровни 3,4-БП в воздухе не зависят от территории города. Как и следует ожидать, более высокие концентрации наблюдаются в районах, где размещены предприятия тяжелой промышленности. Во многих больших городах выявлены сравнительно низкие уровни 3,4-БП, среди них Лос-Анджелес, где основными источниками ПАУ

являются транспорт и промышленные предприятия по переработке нефти [188].

С переходом от одного промышленного района к другому наблюдается неравномерное изменение содержания некоторых ПАУ. В частности, отношение концентраций 3,4-БП и любого ПАУ зависит от местоположения точки наблюдений и источников ПАУ и не всегда 3,4-БП может быть использован в качестве индикатора всей группы ПАУ в различных городских районах. Данные двух обширных исследований приведены в табл. 2.7, откуда видно, что 3,4-БП составляет намного меньшую часть суммарной концентрации ПАУ в Лос-Анджелесе, где преобладающим источником выбросов является автомобильный транспорт, чем в Бирмингеме, где доминируют источники, связанные с сжиганием угля.

Таблица 2.7

Средние концентрации ПАУ (нг/м³) в воздухе двух городов [188, 258]

ПАУ	Лос-Анджелес *	Бирмингем **
Пирен	0,45	5,1
Флуорантен	0,31	5,5
Тетрафен	0,18	7,6
Хризен	0,60	9,6
1,2-Бензпирен	0,90	9,8
3,4-Бензпирен	0,46	12,3
Перилен	0,10	1,2
Антрацен	0,23	0,8
1,12-Бензперилен	3,27	10,3
Коронен	2,13	2,4

* Среднее геометрическое значение, 39 пунктов наблюдений.

** Среднее геометрическое значение, 10 пунктов наблюдений.

Как видно из табл. 2.7, в Лос-Анджелесе содержание тетрафена и 3,4-БП в воздухе соответственно в 40 и 30 раз меньше, чем в Бирмингеме. Содержание флуорантена и хризена меньше в 15 раз, пирена, 1,2-бензпирена и перилена — в 10 раз, содержание коронена практически одинаково. Показательными в данном случае могут быть отношения концентраций коронена к тетрафену, 3,4-БП, флуорантену, хризену, пирену. Приведенный пример показывает, что при наличии источников, обусловленных сжиганием угля, отношения К/Т, К/3,4-БП, К/ФЛ, К/ХР, К/П существенно меньше 1; если нет такого влияния, то это отношение для тетрафена больше 10, а для флуорантена, 3,4-БП, пирена и хризена составляет от 4 до 7 (табл. 2.8, 2.9). Приведенные отношения концентраций ПАУ получены на основе данных, приведенных в работах [51, 94, 137, 141, 179, 187, 188, 255, 258, 259, 267].

Отношение концентраций ПАУ в аэрозолях городского воздуха

ПАУ/ПАУ	Будапешт, ВНР		Цюрих, Швейцария	Города Бельгии	
Ф/П	1,4	0,5	0,1	0,1	—
Ф/ФЛ	2	1	0,1	0,1	—
Ф/1,12-БПЛ	2,5	1,2	—	—	—
П/ФЛ	1,4	2	1,4	1,3	0,7
П/1,12-БПЛ	1,7	2,4	—	—	0,4
Т/ФЛ	1,4	7,9	—	—	—
ФЛ/1,12-БПЛ	1,2	1,2	—	—	0,6
3,4-БФЛ/ФЛ	0,7	—	—	0,7	—
3,4-БФЛ/1,12-БПЛ	0,9	—	—	—	—
ХР/ФЛ	2,6	6,8	—	—	—
К/Т	—	—	—	—	—
К/ФЛ	—	—	—	—	—
К/ХР	—	—	—	—	—
К/П	—	—	—	—	—

Бирмингем, США	Лос-Анджелес, США	Города США	Район Великих озер, США	Фэрбанкс, США
—	—	—	0,5	0,3
—	—	—	—	0,4
—	—	—	—	0,5
0,9	1,5	0,9	—	1,5
0,5	0,1	1,6	—	1,9
1,4	0,7	1	—	—
0,5	0,1	1,4	—	1,3
—	1,7	0,4	—	—
—	0,2	0,6	—	—
1,7	1,9	0,1	—	1,7
0,3	12	—	—	—
0,4	7	—	—	—
0,25	3,5	—	—	—
0,5	5	—	—	—

Таблица 2.9 .

Отношение концентраций ПАУ в аэрозолях городского воздуха

ПАУ/3,4-БП	Будапешт, ВНР		Цюрих, Швейцария	Города Бельгии
Ф/3,4-БП	5,3	0,4	0,1	0,8
П/3,4-БП	3,6	0,8	0,4	10
ФЛ/3,4-БП	2,6	0,4	0,3	7,6
Т/3,4-БП	3,6	3,1	—	—
ХР/3,4-БП	7	2,7	—	—
1,2-БП/3,4-БП	2,1	0,6	1,1	4,6
3,4-БФЛ/3,4-БП	2	—	—	5,4
ПЛ/3,4-БП	0,4	0,4	0,2	—
1,12-БПЛ/3,4-БП	2,2	0,3	—	—
ОФП/3,4-БП	—	—	—	1,2
1,2-5,6-ДБА/3,4-БП	1,2	—	—	—
1,2-3,4-ДБА/3,4-БП	0,2	—	—	—
К/3,4-БП	0,8	0,4	—	0,6
3,4-9,10-ДБП/3,4-БП	0,4	—	—	0,6

Бирмингем, США	Лос-Андже- лес, США	Города США	Район Вели- ких озер, США	Торонто, Канада
—	—	—	0,6	—
0,4	0,9	0,8	1,1	—
0,4	0,7	0,7	—	—
0,6	0,4	0,7	0,5	0,7
0,8	1,3	0,1	—	—
0,8	1,9	0,8	—	—
—	1,2	0,3	—	0,8
0,1	0,2	0,7	0,6	0,3
0,8	7,1	0,5	—	0,4
—	—	0,1	—	—
—	—	0,02	—	—
—	—	—	—	—
0,2	4,6	0,3	—	—
—	—	0,8	—	0,4

Высокие значения отношений 1,12-БПЛ/3,4-БП и К/3,4-БП в летние месяцы могут служить признаком загрязнения воздуха выхлопными газами. Особенно хорошо эта связь проявляется в городах с высоким уровнем автомобильного движения и небольшим числом промышленных предприятий, например, в Лос-Анджелесе (1,12-БПЛ/3,4-БП=7; К/3,4-БП=5; К/Т=12), где отношения ПАУ могут выступать в качестве индикатора транспортного источника [137, 138].

Для других городов США было также отмечено, что отношения К/3,4-БП и 1,12-БПЛ/3,4-БП увеличиваются в летние месяцы, что вызвано большим вкладом выхлопов автотранспорта в общее загрязнение воздуха [258]. Для зимних и летних месяцев были определены следующие отношения:

	<i>Зима</i>	<i>Лето</i>
П/3,4-БП	0,6... 1,1	0,1... 0,5
1,12-БПЛ/3,4-БП	0,7... 3,3	1,2... 10,0
К/3,4-БП	0,1... 2,0	0,3... 5,0

Отношение концентраций фенантрена и антрацена в городской атмосфере обычно составляет около 1, но может достигать и больших значений — 9... 16 (см. табл. 2.3). Отношение концентраций П/ФЛ составляет 0,7... 1,4, такое же отношение отмечается и в продуктах сгорания. Отношение концентраций 1,2-БП и 3,4-БП, а также фенантрена и его алкильных производных составляет 1—2 [198].

В городских районах с интенсивным автомобильным движением могут быть выделены и другие характерные углеводороды: хризен, 3,4-бензфенантрен и высокоактивный канцероген и мутаген циклопента(cd) пирен. Еще один углеводород — бензнафто-тиофен был определен в качестве характерного углеводорода в воздухе туннелей, что не удивительно, поскольку выхлопные газы дизельных двигателей содержат тиофены [195, 294].

Для городской уличной пыли определены следующие отношения: Ф/А = 6, П/ФЛ = 0,7, 1,2-БП/3,4-БП = 1,4 (см. табл. 2.3). Было обнаружено, что в выпадениях вблизи завода по выплавке алюминия содержание тетрафена в 30 раз выше, чем 3,4-БП, а пирена — в 17 раз выше, чем флуорантена [51].

Аэрозоли, с которыми ассоциированы ПАУ, имеют субмикронные размеры, а их распределение по размерам зависит от времени года, места (города или сельская местность) и локальных выбросов [252]. Было показано, что мелкодисперсная фракция (до 5 мкм), проникающая в дыхательные пути человека, содержит около 80 % всего 3,4-БП; на долю более крупнодисперсной фракции (5—30 мкм), не способной проникать в легкие, приходится не более 20 % 3,4-БП. Подробные исследования показали, что более 75 % 3,4-БП (и некоторых других ПАУ) в городских аэрозолях связаны с частицами диаметром менее 2,3 мкм. Изучение сезонного хода показало, что в летнее время 95 % ПАУ

связано с частицами диаметром менее 3 мкм, а в зимнее время 70... 80 % ПАУ — с частицами менее 1 мкм [258]. 75 % 3,4-БП и 85 % коронена были связаны с частицами диаметром менее 0,26 мкм, а максимум распределения приходится на частицы аэрозолей диаметром 0,07... 0,12 мкм [234].

Одна из проблем — возможность потерь ПАУ во время отбора пробы. ПАУ частично переходят в газообразную фазу при движении воздуха через фильтр уже при комнатной температуре. При повышении температуры воздуха степень летучести ПАУ возрастает следующим образом: 1,12-БПЛ, 1,2-БП, антрацен, 3,4-БП, пирен, флуорантен [254].

Потеря углеводов за счет испарения соединений может являться источником ошибок при измерении концентрации ПАУ в воздухе. При отборе проб воздуха на фильтр из стекловолокна, за которым располагается твердый объемный сорбент [148, 154], все идентифицированные соединения были найдены и в газовой фазе; содержание антрацена и фенантрена (совместное определение) было выше в газовой фазе по сравнению с аэрозольной в 37 раз, их метильных гомологов — в 11 раз, флуорантена и пирена — в 4 и 2 раза соответственно. Содержание бензфлуоренов в той и другой фазе было примерно одинаковым. Содержание хризена и тетрафена в газовой фазе составляло 30 % аэрозольной фазы, 1,2- и 3,4-бензпиренов и перилена — 13 %, 3,4- и 1,12-бензфлуорантенов — 10 %. В работе [6] определено, что газовая компонента 3,4-БП составляет порядка 10 % аэрозольной. Значения приведенных соотношений могут изменяться в зависимости от условий отбора пробы.

Для получения более полного представления о концентрациях ПАУ в воздухе необходимо вводить поправочные коэффициенты, учитывающие потери ПАУ при отборе за счет их летучести.

2.2. Природные источники ПАУ

Формирование фоновых концентраций ПАУ может быть связано не только с переносом загрязняющих веществ от промышленных и бытовых источников. Определенный вклад могут внести и естественные процессы.

К геохимическим источникам природных ПАУ могут быть отнесены вулканические выбросы, углеводородные аномалии в тектонически активных зонах, эндогенные геологические образования, выходы гидротермальных источников и проявлений, углеводородные потоки от газонефтяных и рудных месторождений, естественное образование некоторых углеводородных структур в древних и современных отложениях.

Как было показано в п. 2.1, хорошо известным путем образования ароматических углеводородов является высокотемпературное воздействие на органическое сырье (нефти, угли, торф, сланцы, растительный материал и т. д.). При высоких температу-

рах образуются незамещенные ПАУ. При средних температурах (сжигание дерева и т. п.) помимо незамещенных ПАУ образуются замещенные аналоги, в основном с короткими алкильными боковыми цепями. Высокотемпературный и среднетемпературный пиролиз органических веществ является основным источником получения антропогенных ПАУ.

Что касается природных процессов, приводящих к образованию ПАУ, то они, с одной стороны, могут быть связаны с абиогенным синтезом (без участия биомассы) в зоне высоких (порядка 1000 °С) и средних (порядка 400—500 °С) температур, а с другой стороны — с относительно низкотемпературным преобразованием органических веществ при 100—150 °С и ниже.

Абиогенный синтез при высоких и средних температурах приводит к образованию ПАУ, структура которых практически ничем не отличается от ПАУ из антропогенных источников, в то время как низкотемпературное преобразование органических веществ приводит к образованию целого ряда алкил- и арилзамещенных ароматических углеводородов с большим числом заместителей в ароматическом кольце, часто с длинными боковыми цепями. Для того, чтобы при таких низких температурах произошло разложение органического вещества и образование ПАУ, обычно требуется большое время, иногда исчисляемое геологическими периодами.

2.2.1. Абиогенный природный синтез ПАУ

Вопрос о возможности существования органических соединений в межзвездном пространстве давно привлекал внимание исследователей. В частности, еще в конце XIX в. было показано наличие органических соединений в метеоритах. В 60-е годы нашего века было установлено, что в эти соединения входят алифатические, нафтоновые, ароматические углеводороды, ароматические, жирные и аминокислоты, фенолы, углеводы. Затем в метеоритах были определены достаточно распространенные в природных объектах ПАУ — 3,4-БП, 1,12-БПЛ, коронен, антрацен и показано их абиогенное образование из CO, CO₂, H₂, CH₄ и др. [93].

В одной из недавних работ [133] при хроматомасс-спектрометрическом анализе бензол-метанольных экстрактов образцов Марчиссонского метеорита с использованием кварцевых капиллярных колонок идентифицировано 39 ПАУ, включая 9 гетероциклических производных, а также структурные изомеры нескольких алкиллированных ПАУ, в том числе метилпирен и метилфенантрен. Внеземное происхождение идентифицированных органических соединений в условиях солнечной туманности или в дометеоритных образованиях, как считают авторы работы, подтверждается образованием аналогичных соединений в пиролитических реакциях при 1000 °С, что примерно соответствует температуре конденсации облаковидного материала; не исключена, по их мнению, более простая модель абиогенного синтеза гетероциклических соединений из молекулярных предшественников алифатической природы.

Вулканические выбросы, углеводородные потоки в тектонически активных зонах, гидротермальные проявления также сопровождаются достаточно высокотемпературным воздействием (не менее 450—500 °С) на простейшие соединения углерода и приводят обычно к образованию незамещенных ароматических структур, а также одно-двухзамещенных алкильных производных. Это молекулы пирена, 3,4-БП, 1,12-БПЛ, коронена, алкилнафталинов, алкилфенантронов, алкилпиренов и т. д. Так, при исследовании пеплов и бомб вулканов Тятя (о-в Кунашир), Алайд (Курильские о-ва), Толбачик (п-ов Камчатка) были обнаружены пирен, флуорантен, 3,4-БП (от 0,1 до 6,1 нг/г), 1,12-БПЛ, нафтобензпирен, коронен, аценафтеновая структура [83]. Результаты исследования пеплов вулкана Гекла (о-в Исландия) приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Содержание ПАУ (нг/г) в образцах пепла вулкана Гекла (Исландия)*

Соединение	Диапазон концентраций
Нафталины	26,2—613
2,3-бензфлуорен	1,3—16,6
Фенантрен	1,3—30,5
Флуорантен	34,9
Пирен	1,7—26,2
3-Метилпирен	0,9—11,8
Производные пирена	0,4—7,0
3,4-Бензпирен	0,02—0,06
1,12-Бензперилен	0,9
Антрацен	0,06
Перилен	0,04
Тетрафен	0,09—0,9
1,2-5,6-Дибензантрацен	0,02—0,1

* Из коллекции Е. К. Мархинина.

Для количественной оценки вклада вулканических выбросов в общее содержание ПАУ в атмосфере использованы данные, приведенные в работе [59]. Средняя ежегодная интенсивность вулканической деятельности только на островных дугах (без учета подводных вулканов) оценивается в $4,8 \cdot 10^9$ т твердого материала (80 % которого состоит из пепла) и $1,68 \cdot 10^8$ т газов, освободившихся из магмы в процессе извержения. Интенсивность выброса твердых силикатных продуктов по самым заниженным оценкам может достигать $6 \cdot 10^9$ т/год. Так, например, только во время одного из последних извержений вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) в 1975—1976 гг. было вынесено на поверхность Земли и в атмосферу $4,26 \cdot 10^9$ т твердых продуктов извержения и $1,06 \cdot 10^8$ т вулканических газов.

Концентрация 3,4-БП в пепловых выбросах вулканов Тятя и Толбачик [79, 83] изменяется в диапазоне 0,1... 6,1 нг/г. Простые расчеты в данном случае дают вклад 3,4-БП только от вулканических выбросов твердого пирокластического материала не менее 40 т/год.

Информацией о содержании 3,4-БП в газовых вулканических выбросах мы не располагаем. Поэтому, несмотря на то, что масса вулканических газов составляет в среднем 3,5% массы пирокластического материала, простая экстраполяция в данном случае вряд ли уместна. Во всяком случае, не вызывает сомнения, что количество ежегодно поступающего в атмосферу вулканического 3,4-БП может существенно превышать 40 т.

В то же время установлено, что уровень 3,4-БП в почве и растительности районов с активной вулканической деятельностью, как правило, не превышает обычного фоновое содержание этого углеводорода, наблюдающегося в других районах СССР (5—10 нг/г сухого вещества) [46]. Авторами последней работы был сделан вывод, что вулканическая деятельность не играет сколько-нибудь существенной роли в загрязнении окружающей среды ПАУ и формировании фонового уровня канцерогенных ПАУ. Однако этот вопрос, по нашему мнению, требует дальнейшего исследования.

В работе [25] показано, что в глубинных магматических и постмагматических образованиях, включая гидротермы, имеются все условия для эффективного развития процессов образования ПАУ: исходный материал, температура, давление, катализаторы. Исходным субстратом могут являться газовые компоненты глубинных магматических потоков. Поликонденсированные ПАУ в этих природных объектах могут образовываться в результате синтеза на основе метана, этана, этилена, ацетилену при 400—450 °С и каталитических превращений легких углеводородов, приводящих к постепенному усложнению и укрупнению молекул. Методами люминесцентной спектроскопии в этих объектах были обнаружены 1,12-БПЛ, 3,4-БП, нафтобензпирен, коронен, а в дальнейшем — нафталины, фенантрены, пирены, бензпирены и т. д. [73, 81]. Содержание абиогенных ПАУ в каждом случае свое, но, как правило, не превышает 10⁻²% в органическом веществе [25].

Те же самые углеводороды, с преобладанием перилена, были обнаружены в донных отложениях Тихого, Индийского и Атлантического океанов вблизи выхода на поверхность глубинных разломов в районах с повышенной тектонической активностью, что объясняется, по-видимому, происходящими здесь процессами дегазации недр, сопровождающимися выносом вещества и энергии. В таких районах могут активно идти процессы новообразования ПАУ [71, 106].

В то же время эмиссии ПАУ из таких природных источников, как углеводородные потоки в тектонически активных зонах Земли, в настоящее время изучены недостаточно и не могут быть количественно оценены. Малый объем проведенных исследований не дает возможности говорить о каком-то существенном вкладе

этих источников в глобальную атмосферную эмиссию ПАУ. Имеющаяся информация свидетельствует о том, что подобные природные источники могут скорее всего влиять на содержание 3,4-БП и других ПАУ в современных отложениях (почвы, породы, донные отложения) в районах их проявления. Такое же местное влияние на содержание 3,4-БП и других ПАУ могут оказывать выходы гидротермальных источников на поверхность [25]. Вклад гидротермальных источников может быть оценен количественно в какой-то степени по отношению к 3,4-БП. При дебите источника 200 л/с поступление 3,4-БП в основном не превышает 100 г в год, а в глобальном масштабе — 1 т в год (из расчета, что на планете не более 10 000 таких источников).

Выход на поверхность или в отложения, близкие к поверхности, таких гидротермальных проявлений, как ртутные, часто сопровождаются образованием различных органоминеральных ассоциаций, представляющих собой природные кристаллы ароматических углеводородов. Кристаллические органические минералы — кертисит и карпатит — являются примесью многих эндогенных месторождений различных генетических типов, особенно ртутных. Обильные выделения органоминералов известны на месторождениях Калифорнии (США), Испании, Северной Африки, Югославии, в нашей стране — в Закарпатье, на Кавказе, в Средней Азии, на Чукотке, расположенных в молодых вулканических областях. Очевидно, подвижность органических соединений в этих условиях стимулировалась прогревом пород, вызванным магматическими телами [142].

При использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения специфических групп ПАУ, хромато-масс-спектрометрии и метода ЯМР в органоминералах было идентифицировано более 100 ПАУ и их серо- и азотсодержащих производных. Более 20-ти индивидуальных компонентов было идентифицировано сравнением со стандартами [142, 156, 186]. Среди многочисленных ПАУ в органоминералах в качестве основных соединений были определены пицен, коронен, хризен. Тонкоструктурная люминесцентная спектроскопия позволила обнаружить в составе органоминералов следующие ПАУ: в карпатите — коронен и 1,12-бензперилен, в кертисите — пицен и нафтобензпирен; в качестве сопутствующих соединений — пирены, бензпирены, бензфлуорены и т. д. [2]. Причем органоминералы кертисит и карпатит представляют собой кристаллическую модификацию пицена и коронена соответственно.

Органоминеральные формы могут возникать и в других геохимических процессах, но заметного вклада в атмосферный перенос ПАУ они не вносят, хотя и приводят к существенному повышению содержания ПАУ в современных отложениях в местах своего распространения.

2.2.2. Термокаталитические процессы образования ПАУ в осадочных отложениях

В осадочных породах содержание природных ПАУ значительно возрастает и достигает иногда единиц процентов органического вещества [58]. Обогащение углеводородными компонентами органического вещества осадочных горных пород является результатом ряда процессов: химического превращения биомассы, преобразования легких соединений, эпигенетичных этим толщам, миграции углеводородных компонентов из газонефтяных залежей.

Превращение захороненной биомассы в осадочных горных породах ряда регионов является доминирующим процессом, и образование ПАУ здесь происходит в основном на термокаталитической стадии преобразования органического вещества при температурах 80... 200°C [78]. Тем более, что сами горные породы, обогащенные разнообразными органическими и неорганическими веществами, являются катализаторами таких термокаталитических превращений. В этих породах определено большое число незамещенных ПАУ, в том числе и канцерогенных [43, 44, 58]. Кроме того, в органической фракции древних отложений содержатся, возможно, сотни гомологов и изомеров ПАУ [144, 145], в том числе алкилпроизводные ароматических углеводородов. Эти соединения в основном рассеяны в земной коре, причем очень неравномерно.

Миграция углеводородов из газонефтяных месторождений к дневной поверхности может привести к изменению фонового содержания ПАУ в почвенном покрове и современных отложениях ряда районов. Возможность таких миграционных процессов была показана при исследовании горных пород Средней Азии, Северного Кавказа, Западной Камчатки. Наблюдения показывают, что в районах с промышленными залежами газа и нефти, содержания ПАУ в осадочных породах на 1—2 порядка выше, чем в районах без промышленной газонефтеносности [58].

Таким образом, поступление ПАУ в природные экосистемы может осуществляться и в результате существования ореолов рассеяния углеводородов от нефтяных и газовых залежей. Механизм такого поступления может быть связан и с непосредственной миграцией ПАУ, и с миграцией более легких углеводородов, из которых в отложениях, близких к дневной поверхности, под влиянием естественных катализаторов и определенных фациальных условий образуются ПАУ, поступающие затем в природные экосистемы.

По данным работы [78], в нефти содержатся очень небольшие количества ПАУ (от 10^{-3} до менее 10^{-1} %) по сравнению с углеводородами, концентрация которых превышает 1 % (например, *n*-алканы $C_6—C_{26}$). Абсолютное содержание ПАУ в нефти достигает в ряде случаев $10^4... 10^5$ нг/г. По данным [90], содержание в нефти 3,4-БП колеблется от 250 до 8050 нг/г, причем высокое содержание этого углеводорода отмечено для более молодых месторождений. В сырой нефракционированной нефти в ряду незамещенных ПАУ преобладают перилен и фенантрен [95].

Применение сложной аналитической техники позволило в дистиллятах масляных фракций нефти определить около 35 ПАУ и их серосодержащих аналогов [191]. В пробах нефти различного химического типа были выделены и идентифицированы алкил-, бенз- и дибензкарбазолы. Производные ПАУ, фуранов, тиофенов и карбазолов изучались в различных нефтяных образцах [193, 211]. Определены 16 соединений, среди которых доминируют метил- и диметилзамещенные изомеры карбазола, по-видимому, образовавшиеся при разложении остатков высших растений, водорослей; содержащиеся в них алкалоиды включают карбазольные структуры с индольными ядрами [177].

Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании со спектрофлуориметрией высокого разрешения и хромато-масс-спектрометрией в нефти были идентифицированы монометильные производные фенантрена, пирена, хризена [124, 165, 185, 227, 276]. Методами низкотемпературной спектрофлуориметрии в условиях эффекта Шпольского в кристаллических нефтяных фракциях (нефть месторождения Норйо) были обнаружены диалкилзамещенные производные нафталина и фенантрена, 2,3-бензфлуорен, 4,5-метиленхризены, 1-, 4-, 5-, 6-метил и 5-, 6-этилхризены, нафто-1,2-флуорены, замещенные производные 6,7-бензпентафена, метилен-фенантрен, 3,4-бензфенантрен, замещенные производные 1,2-бензпирена [2, 42].

Достаточно много ПАУ поступает на земную поверхность в результате обнажения и эрозии осадочных пород, при вынесении дождевыми и весенними паводками в водоемы и почвы [82].

Расчеты, проведенные авторами на основе многолетнего опыта определения ПАУ в осадочных горных породах, показывают, что в одном кубометре вынесенных на поверхность осадочных пород могут присутствовать десятки граммов ПАУ.

2.2.3. Биосинтез и низкотемпературные процессы образования ПАУ

По вопросу о биосинтезе ПАУ растениями, фитопланктоном и микроорганизмами существуют достаточно противоречивые мнения. Одни исследователи считают, что именно этот процесс может определять формирование фонового уровня канцерогенных углеводородов в окружающей среде [47, 92, 147, 230, 231]. Другие полагают спорным соображение о возможности биосинтеза ПАУ микроорганизмами и растительными тканями, в частности, высшими растениями, и считают возможным эндогенное образование некоторых ПАУ в водорослях [102]. И первая и вторая позиции исследователей более подробно рассмотрены в п. 4.3.2. Во всяком случае, существует мнение об отсутствии в живой материи значительных количеств ароматических соединений, более сложных, чем бензол [82]. А содержание ПАУ в растительных тканях и микроорганизмах настолько незначительно (0,01... 10 нг/г сухого вещества), что вряд ли может формировать современный наблюдаемый

фоновый уровень этих углеводов в окружающей среде. Кроме того, трудно допустить прямой переход этих ПАУ (без изменения структуры) из живой материи в окружающую среду.

В живой материи встречаются соединения, имеющие карбоциклическую ароматическую структуру, а также структуру с диеновыми или полиеновыми связями в алифатических углеводородных цепях [82]. Преобразование таких соединений в ПАУ является наиболее вероятным и термодинамически выгодным процессом, протекающим в достаточно мягких условиях на ранних стадиях осадконакопления в современных отложениях и, возможно, в почвах. Подробное описание таких процессов дано в п. 3.2.

К сожалению, имеющаяся в литературе информация не дает возможности судить о реальных масштабах влияния описанных в этом параграфе природных источников ПАУ на уровень фонового содержания канцерогенных углеводов на земной поверхности. В данном случае правильнее было бы говорить о местном влиянии естественных источников на фоновый уровень этих соединений для каждого конкретного изучаемого района, об увеличении среднего содержания и изменении молекулярного состава ПАУ благодаря геологическим, географическим и биологическим особенностям территории. Учет таких позиций является необходимым звеном в решении вопроса о состоянии фона биосферы.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПАУ

3.1. Антропогенные ПАУ

Среди многочисленных ПАУ, обнаруженных в различных объектах природной среды, уже на современном этапе исследований можно выделить молекулярные структуры преимущественно антропогенного и преимущественно природного происхождения.

Дифференциация молекулярных структур ПАУ на основе их генезиса на антропогенные или природные может явиться существенной дополнительной информацией для решения ряда важных задач мониторинга ПАУ, в том числе и фонового. В частности, для обоснования критериев оценки качества той или иной среды с точки зрения степени ее антропогенного изменения эффективным может быть использование соотношений ПАУ естественного и антропогенного происхождения. Кроме этого, определенные молекулы ПАУ, участвуя в антропогенных или природных процессах, могут выступать в качестве реперов этих процессов, например, реперов того или иного индустриального влияния на биосферу.

Как показано выше, антропогенные ПАУ чаще всего являются продуктами пиролиза органического сырья (нефти, угля, торфа, сланцев и т. п.), наиболее интенсивно протекающего при температурах порядка 700 °С. В результате таких процессов образуются:

смеси незамещенных ПАУ;

ПАУ с простым алкилзамещением;

ПАУ, содержащие пятичленные кольца;

нитропроизводные ПАУ;

аминопроизводные ПАУ;

азапроизводные ПАУ;

тиопроизводные ПАУ;

оксипроизводные ПАУ;

частично гидрованные ПАУ;

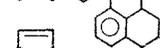
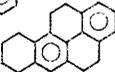
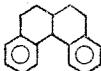
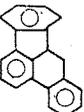
полициклические ароматические кетоны.

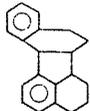
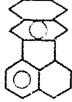
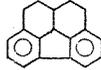
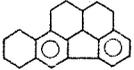
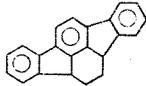
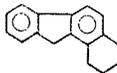
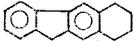
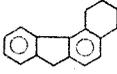
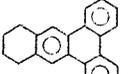
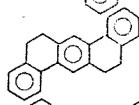
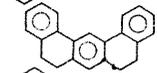
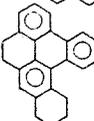
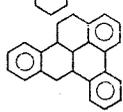
К настоящему времени выявлены сотни ПАУ и их аналогов, обладающих в большей или меньшей степени канцерогенной и мутагенной активностью и отнесенных к группе антропогенных углеводородов.

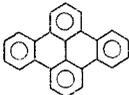
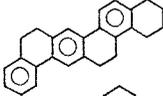
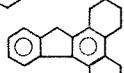
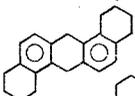
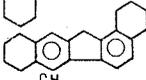
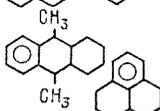
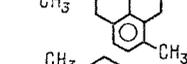
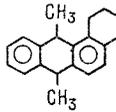
Молекулярные структуры некоторых из этих ПАУ, их производных и аналогов представлены в табл. 3.1—3.3. Из табл. 3.1 видно,

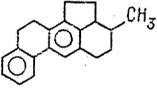
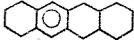
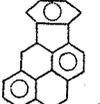
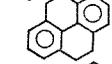
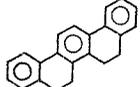
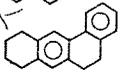
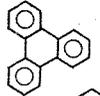
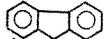
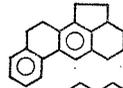
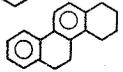
Таблица 3.1

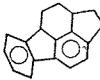
Молекулярные структуры ПАУ преимущественно антропогенного происхождения

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
Антрацен (дибенз (def, mno) хризен)	276	$C_{22}H_{12}$		—
Антрацен	178	$C_{14}H_{10}$		±
Аценафтен	154	$C_{12}H_{10}$		+
Аценафтилен	152	$C_{12}H_8$		
Ацепирен	228	$C_{18}H_{12}$		
2,3-Бензаценафтен (бенз (e) аценафтен)	204	$C_{16}H_{12}$		
2,3-Бензаценафтилен (бенз (e) аценафтилен)	202	$C_{16}H_{10}$		
1,12-Бензперилен (бенз (ghi) перилен)	276	$C_{22}H_{12}$		±
1,2-Бензпирен (бенз (e) пирен)	252	$C_{20}H_{12}$		—
3,4-Бензпирен (бенз (a) пирен)	252	$C_{20}H_{12}$		+++
3,4-Бензфенантрен (бенз (c) фенантрен)	228	$C_{18}H_{12}$		+
2,3-Бензфлуорантен (бенз (a) флуорантен)	252	$C_{20}H_{12}$		++
3,4-Бензфлуорантен (бенз (b) флуорантен)	252	$C_{20}H_{12}$		++

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
10,11-Бензфлуорантен (бенз(j) флуорантен)	252	$C_{20}H_{12}$		
11,12-Бензфлуорантен (бенз(k) флуорантен)	252	$C_{20}H_{12}$		—
2,13-Бензфлуорантен (бенз(ghi) флуорантен)	226	$C_{18}H_{10}$		—
2,13-11,12-Дибензфлуорантен (добенз(b,ghi)-флуорантен)	276	$C_{22}H_{12}$		
4,5-о-Фениленфлуорантен (индено(1,2,3-сd)-флуорантен)	276	$C_{22}H_{12}$		
1,2-Бензфлуорен (бенз(a) флуорен)	216	$C_{17}H_{12}$		—
2,3-Бензфлуорен (бенз(b) флуорен)	216	$C_{17}H_{12}$		—
3,4-Бензфлуорен (бенз(c) флуорен)	216	$C_{17}H_{12}$		
1,2-3,4-Дибензантрацен (добенз(ac) антрацен)	278	$C_{22}H_{14}$		+
1,2-5,6-Дибензантрацен (добенз(ah) антрацен)	278	$C_{22}H_{14}$		+++
1,2-7,8-Дибензантрацен (добенз(aj) антрацен)	278	$C_{22}H_{14}$		+
1,2-3,4-Дибензпирен (добенз(def, p) хризен)	302	$C_{24}H_{14}$		+
1,2-4,5-Дибензпирен (нафто(1,2-3,4-def)-хризен)	302	$C_{24}H_{14}$		

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
1,2-6,7-Дибензпирен (дибенз (fg, op)-нафтацен)	302	$C_{24}H_{14}$		
3,4-8,9-Дибензпирен (дибенз (b, def)хризен)	302	$C_{24}H_{14}$		+++
3,4-9,10-Дибензпирен (бенз (gst)пентафен)	302	$C_{24}H_{14}$		++++
3,4-8,9-Дибензтетрафен (нафт (1,2-b)хризен)	328	$C_{26}H_{16}$		
1,2-3,4-Дибензфлуорен (дибенз (ac)флуорен)	265	$C_{21}H_{13}$		+
1,2-5,6-Дибензфлуорен (дибенз (ag)флуорен)	265	$C_{21}H_{13}$		+++
1,2-6,7-Дибензфлуорен (дибенз (ah)флуорен)	265	$C_{21}H_{13}$		+
9,10-Диметилантрацен	206	$C_{16}H_{14}$		+
3-Метилпирен	216	$C_{17}H_{12}$		+
9,10-Диметилтетрафен (7,12-диметилбенз (a)-антрацен)	256	$C_{20}H_{16}$		++++
Дифенил	154	$C_{12}H_{10}$		-
Коронен	300	$C_{24}H_{12}$		-
4,5-Метиленфенантрен (4-н-Циклопента (def)-фенантрен)	190	$C_{15}H_{10}$		

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
20-Метилхолантрен (3-метилхолантрен)	268	$C_{21}H_{16}$		++++
Нафталин	128	$C_{10}H_8$		+
Тетрацен	228	$C_{18}H_{12}$		
2,3-орто-Фениленпирен (индено (1,2,3-cd) пирен)	276	$C_{22}H_{12}$		+
Перилен	252	$C_{20}H_{12}$		-
Пирен	202	$C_{16}H_{10}$		-
Пицен	278	$C_{12}H_{14}$		-
Тетрафен (бенз (а) антрацен)	228	$C_{18}H_{12}$		+
Трифенилен	228	$C_{18}H_{12}$		±
Фенантрен	178	$C_{14}H_{10}$		-
Флуорантен (бенз (а) аценафтилен)	202	$C_{16}H_{10}$		-
Флуорен	166	$C_{13}H_{10}$		+
Холантрен	254	$C_{20}H_{14}$		
Хризен	228	$C_{18}H_{12}$		±

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
2,3-Циклопентапирен (циклопента (cd) пирен)	226	$C_{18}H_{10}$		+
4,5-Циклопентафлуорантен (циклопента (cd) флуорантен)	239	$C_{19}H_{11}$		

Примечание. В скобках приведены названия соединений по номенклатуре ИЮПАК. Усл. обозначения см. табл. 1.4.

что смеси незамещенных ПАУ состоят из *ката*- и *пери*- конденсированных углеводородов. Антропогенные ПАУ, являющиеся продуктами высокотемпературного пиролиза, представлены преимущественно структурами *пери*-конденсированного типа (пирены, бензпирены, бензперилены, коронен, антантрен и т. п.). Замещенные структуры представлены, в основном, моно- и диметил-, этил- и т. п. замещениями. Среди производных пирена наиболее распространены 1- и 3- метилпирены. Замещенные фенантрены, хризены и пицены представлены наиболее простыми формами.

В природных объектах, измененных антропогенным воздействием, распространены и ПАУ с пятичленным кольцом. Такие соединения представлены преимущественно флуорантеном, бензфлуорантенами, циклопентафлуорантеном, 2,3-*орто*-фениленпиреном, циклопентапиреном, метиленовыми производными ряда ПАУ, чаще всего *пери*-конденсированного типа аннелирования бензольных колец.

В последние годы в объектах окружающей среды обнаружена большая группа гетеропроизводных ПАУ (нитро-, amino-, аза-, тио- и оксипроизводные).

Нитропроизводные ПАУ были определены в продуктах сжигания каменного угля, в отработанных газах дизельных двигателей и в пробах атмосферных аэрозолей [131]. Концентрация нитро-ПАУ в атмосферных аэрозолях на 1—2 порядка ниже содержания незамещенных аренов, поэтому идентификация нитроароматических соединений представляет известную сложность. Для концентрирования малых количеств нитро-ПАУ требуется отбирать большие пробы воздуха в течение длительного времени. При этом содержащиеся в воздухе NO_2 и HNO_3 вступают во взаимодействия с незамещенными ПАУ, присутствующими в воздухе, что

Таблица 3.2

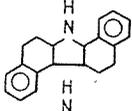
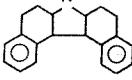
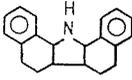
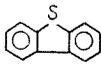
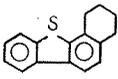
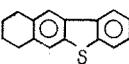
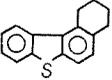
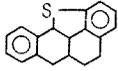
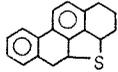
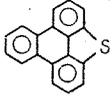
Производные ПАУ преимущественно антропогенного происхождения
(хиноны и оксипроизводные)

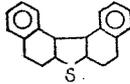
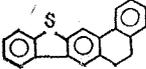
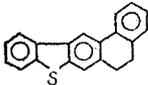
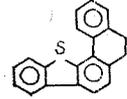
Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула
9,10-Антрахинон	208	$C_{14}H_8O_2$	
3,8-Пиренхинон	232	$C_{16}H_8O_2$	
3,10-Пиренхинон	232	$C_{16}H_8O_2$	
5,6-Тетрафенхинон	258	$C_{18}H_{10}O_2$	
7,12-Тетрафенхинон	258	$C_{18}H_{10}O_2$	
3,4-Бензпирен-1,5-хинон	282	$C_{20}H_{10}O_2$	
3,4-Бензпирен-5,10-хинон	282	$C_{20}H_{10}O_2$	
3,4-Бензпирен-5-8-хинон	282	$C_{20}H_{10}O_2$	
3,4-Бензпирен-6,7-хинон	282	$C_{20}H_{10}O_2$	
3,4-8,9-Дибензпирен-5,10-хинон	332	$C_{24}H_{12}O_2$	
1,2-5,6-Дибензантрацен-3,4-хинон	308	$C_{22}H_{12}O_2$	
Холантрен-6,7-хинон	284	$C_{20}H_{12}O_2$	
Перинафтенон	180	$C_{13}H_8O$	
Бензантрон	230	$C_{17}H_{10}O$	

Таблица 3.3

Гетероциклические аналоги ПАУ преимущественно антропогенного происхождения

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
Хинолин (изохинолин)	129	C_9H_7N		
1,2-Бензхинолин	179	$C_{13}H_9N$		
Акридин	179	$C_{13}H_9N$		—
1,2-Бензакридин (бенз (а) акридин)	229	$C_{17}H_{11}N$		
3,4-Бензакридин (бенз (с) акридин)	229	$C_{17}H_{11}N$		
1,2,5,6-Дибензакридин (добенз (ah) акридин)	279	$C_{21}H_{13}N$		++
1,2,7,8-Дибензакридин (добенз (aj) акридин)	279	$C_{21}H_{13}N$		++
3,4-5,6-Дибензакридин (добенз (ac) акридин)	279	$C_{21}H_{13}N$		±
Карбазол	167	$C_{12}H_9N$		—
1,2-Бензкарбазол (бенз (а) карбазол)	217	$C_{16}H_{11}N$		±
2,3-Бензкарбазол (бенз (b) карбазол)	217	$C_{16}H_{11}N$		—
3,4-Бензкарбазол (бенз (с) карбазол)	217	$C_{16}H_{11}N$		±

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
1,2-5,6-Дибензкарбазол (дибенз (ag) карбазол)	267	$C_{20}H_{13}N$		±
1,2-7,8-Дибензкарбазол (дибенз (ai) карбазол)	267	$C_{20}H_{13}N$		±
3,4-5,6-Дибензкарбазол (дибенз (cg) карбазол)	267	$C_{20}H_{13}N$		+++
Дифениленсульфид (дибенз (bd) тиофен)	184	$C_{12}H_8S$		
4,5-Фенантренсульфид (фенантро (4,5-bcd) тиофен)	208	$C_{14}H_8S$		
1,2-Бензидифениленсульфид (бенз (h) нафто (2,1-d) тиофен)	234	$C_{16}H_{10}S$		
2,3-Бензидифениленсульфид (бенз (b) нафто (2,3-d) тиофен)	234	$C_{16}H_{10}S$		
3,4-Бензидифениленсульфид (бенз (b) нафто (1,2-d) тиофен)	234	$C_{16}H_{10}S$		
2,3-Бенз-4,5-фенантренсульфид (бенз (2,3) фенантро (4,5-bcd) тиофен)	258	$C_{16}H_{10}S$		
4,5-Хризенсульфид (хризено (4,5-bcd) тиофен)	258	$C_{18}H_{10}S$		
4,5-Трифениленсульфид (трифенилено (4,5-bcd) тиофен)	258	$C_{18}H_{10}S$		

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула	Степень канцерогенной активности
3,4-5,6-Дибенздифениленсульфид (динафто (2,1-b; 2'-d) тиофен)	284	$C_{20}H_{12}S$		
1,2-Нафт-2,3-дифениленсульфид (бенз(b)фенантро(2,3-d) тиофен)	284	$C_{20}H_{12}S$		
3,4-Нафт-2,3-дифениленсульфид (бенз(b)фенантро(3,2-d) тиофен)	284	$C_{20}H_{12}S$		
1,2-Нафт-1,2-дифениленсульфид (бенз(b)фенантро(3,4-d) тиофен)	284	$C_{20}H_{12}S$		

приводит к образованию дополнительных количеств нитро-ПАУ и снижает достоверность результатов анализа [152, 262].

Аминоарены представлены би-, три- и тетрациклическими ПАУ, содержащими аминогруппу NH_2 , и их алкизамещенными производными. Наиболее распространенными можно считать 2-аминопирен, 6-амино-3,4-БП, аминоперилен и др. Аминопроизводные ПАУ (аминофлуорены, аминопирены, аминоантрацены, аминифенантрены и др.) выделены из продуктов переработки угля [222].

Из группы азааренов, т. е. ПАУ, содержащих азот в бензольном кольце, наиболее часто встречаются акридин и его бенз- и дибензпроизводные, хинолин, изохинолин и его гомологи, а также соединения с пятичленным кольцом — карбазол и его бенз- и более сложные производные [174, 175] (см. п. 1.3.1).

Тиофеновые производные, кроме тиофенового пятичленного кольца содержат два и более ароматических колец. Встречаются эти соединения в различных природных и техногенных объектах (см. п. 1.3.1).

Гидрированные и оксигидрированные ПАУ исследовались рядом авторов и были определены в жидком топливе, полученном из каменного угля [306], и в атмосферном воздухе [256]. Гидрокси- и дигидроксипроизводные, а также оксиды и диолы (например, 3,4-БП-дигидродиол) были определены в виде промежуточных продуктов реакций ПАУ в атмосфере [252]. В воздухе была идентифицирована группа хинонов в очень небольших концентрациях — 1,6- и 3,6-пиренхиноны, 1,6- и 3,4-бензпиренхиноны, тетрафенхи-

нон и др. [256]. В городском и сельском воздухе определенную роль играют перинафтенон и бензантрон; содержание последнего углеводорода в воздухе в 1,5 раза выше содержания 3,4-БП — в городе до 10 нг/м^3 , в сельской местности до 1 нг/м^3 , но сезонный ход аналогичен ходу 3,4-БП (максимальные концентрации зимой и минимальные летом) [252].

Полициклические ароматические кетоны были идентифицированы в отработанных газах дизельных двигателей и в выбросах предприятий, работающих на органическом топливе [264]. Они образуются и при разложении ПАУ на всех стадиях пробоотбора горячих дымовых газов [149].

В ряде техногенных объектов (например, сажа, пеки, каменно-угольные смолы) и в объектах, измененных антропогенными влияниями (воздух, воды, почвы), присутствуют и такие молекулы ПАУ, которые характерны для различных природных процессов. Это прежде всего три-, тетра- и пентациклические незамещенные углеводороды в основном ангулярного типа — фенантрен, хризен, ницен, их простые алкилзамещенные, перилен, а также ПАУ, содержащие пятичленное кольцо, например 4,5-метиленфенантрен и т. п. Механизм образования таких молекул в техногенных процессах, очевидно, связан с пиролизом органического сырья, протекающим при температурах существенно ниже $500\text{—}700^\circ\text{C}$.

3.2. ПАУ природного происхождения

Образование ПАУ и их аналогов происходит в ходе не только антропогенных, но и естественных процессов. К природным источникам ПАУ можно отнести вулканические выбросы, выходы гидротермальных источников и проявлений, углеводородные аномалии тектонически активных зон, естественное образование некоторых углеводородных структур в древних, современных отложениях и почвах из захороненной биоты под влиянием тех или иных фациальных или ландшафтно-геохимических условий. Первые три источника, отличающиеся достаточно высокотемпературными проявлениями, продуцируют в основном ПАУ, практически не отличающиеся от антропогенных, т. е. смеси незамещенных углеводородов и соединений с короткими боковыми цепями. Например, изучение продуктов вулканических извержений, магматических и гидротермальных проявлений позволило обнаружить 3,4-БП, 1,12-БПЛ, коронен, пирен и его метилзамещенные, нафтобензпирен и ряд других ПАУ [25, 69, 83].

Механизм образования углеводородов при вулканических и гидротермальных проявлениях, как было показано выше в п. 2.2.1, вероятнее всего заключается в последовательной абиогенной поликонденсации простых органических веществ, приводящей к постепенному усложнению и укрупнению молекул [48].

Для углеводородных аномалий тектонически активных зон, особенно в местах выхода в богатые биотой отложения, механизм

образования ПАУ может быть аналогичен антропогенному — пиролиз органического вещества.

Зависимость углеводородного состава природных объектов от температурного режима образования этих объектов хорошо прослеживается на примере распределения ПАУ в органических минералах, основу которых составляют конденсированные ароматические структуры. Это карпатит, кертисит, шерерит и фихтелит. Первые два минерала являются характерными для ртутных месторождений, расположенных в молодых вулканических областях. Образование карпатита связано с более высокотемпературным рудным процессом, кертисита — среднетемпературным [143]. Шерерит и фихтелит относятся к классу кристаллических смол, обнаружены преимущественно в торфяниках. Более высокотемпературный карпатит состоит в основном из коронена и 1,12-БПЛ со следами пирена, 3,4-БП, нафтопирена и других высокомолекулярных незамещенных ПАУ, в основном *пери*-конденсированного типа. Основу менее высокотемпературного кертисита составляют пиценовые структуры (пицен, 1,8-диметилпицен, бензпицены), хризены, бенз-, дибенз- и бензнафтофлуорены, бензкарбазолы, бензтиофены. ПАУ, входящие в состав кертисита, относятся преимущественно к структурным сериям анулярного строения и не содержат *пери*-конденсированных углеводородов, таких, как пирен, бензпирены и др. Низкотемпературные шерерит и фихтелит представляют собой соответственно 1-метил-7-изопропилфенантрен (ретен) и пергидрофенантрен [2]. Для регионов распространения органических минералов характерен более высокий естественный фоновый уровень вполне определенных ПАУ.

Среди ароматических углеводородов, обнаруженных в нефтях [78], преобладают алкилбензолы, алкилнафталины, алкилфенантрены, алкилхризены и алкилпицены, а также углеводороды смешанного типа строения, т. е. углеводороды, содержащие как ароматические, так и нафтенновые кольца и алифатические заместители (инданы, ди-, три- и тетрафтеннобензолы, нафтенонафталины, нафтенофенантрены, нафтенохризены и т. п.). Среди углеводородов с тремя и более ароматическими кольцами наиболее часто встречаются системы с анулярной *ката*-конденсацией ароматических ядер. Лишь некоторые нефти содержат значительные количества незамещенных ПАУ *пери*-конденсированного типа (пирен, 3,4-БП и т. п.). Очевидно, здесь так же, как и в случае органоминералов, имеют место температурные условия образования различных нефтей.

В древних (породы) и современных (почвы, донные отложения) отложениях естественное образование ПАУ вероятнее всего связано с низкотемпературным (не более 200 °С) преобразованием органического вещества отложений, источником которого скорее всего является захороненная биота. В ряде работ в качестве источника ПАУ в таких объектах рассматривается биосинтез ПАУ растительными тканями и, главным образом, микроорганизмами. Однако по этому вопросу мнения исследователей разделяются

(см. п. 2.2.3). Обнаружение ПАУ (3,4-БП, 3,4- и 10,11-БФЛ, Т и ОФП) в различных растительных тканях действительно иногда рассматривается как результат эндогенного биосинтеза [112]. Однако с помощью специально поставленных экспериментов было показано, что ПАУ, как правило, не синтезируются растениями, а поступают в них из загрязненного воздуха или загрязненной почвы. Следовательно, возможность эндогенного синтеза ПАУ в тканях высших растений является спорной [102]. Таким же спорным остается вопрос о возможности биосинтеза ПАУ микроорганизмами. Показано, например, что смешанные культуры анаэробных бактерий, взятых из речных отложений, не проявляют способности к биосинтезу ПАУ; в этих образцах была установлена только биоаккумуляция углеводов [201]. Микроорганизмы в основном обладают способностью аккумулировать или использовать ПАУ, причем с увеличением молекулярного веса углеводорода увеличивается и число видов микроорганизмов, потребляющих эти вещества [102]. Экспериментально, с помощью метки атомами углерода ^{14}C , возможность биосинтеза небольшого количества ПАУ была показана для водорослей, в частности, для хлореллы [176].

В последние годы в современных донных отложениях и в почвах фоновых регионов были обнаружены главным образом три-, тетра- и пентациклические *ката*-конденсированные углеводороды с ангулярным аннелированием бензольных колец, содержащие одно или несколько частично или полностью гидрированных колец, чаще всего замещенных [2, 120, 198, 206, 220, 250, 253, 287, 300, 301, 304, 309]. Эти углеводороды представляют собой серии фенантроновых, хризеновых, пиценовых гомологов и их производных. Обнаружены они в почвах сосновых или смешанных лесов, в современных пресноводных, океанических или морских отложениях [2, 220, 287, 301].

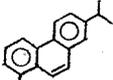
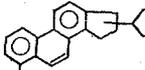
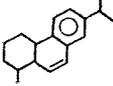
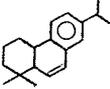
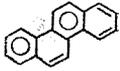
Кроме этого, в современных донных отложениях и в ряде древних континентальных осадочных отложений часто обнаруживается *пери*-конденсированный ароматический углеводород перилен, особенно распространения которого не оставляют сомнений в том, что для данного объекта он является продуктом естественных природных процессов [120, 250, 253].

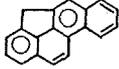
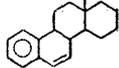
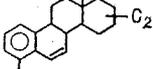
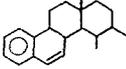
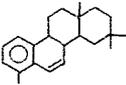
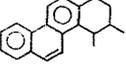
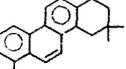
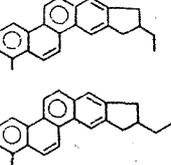
Структурные формулы указанных углеводородов представлены в табл. 3.4. Рассмотрим каждую группу.

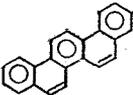
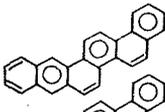
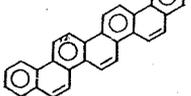
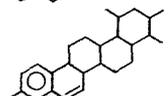
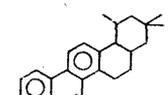
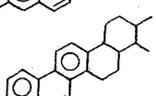
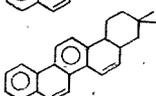
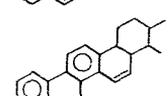
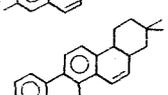
Фенантрен и большая группа его алкилзамещенных производных, как правило, преобладают среди ароматических углеводородов в современных отложениях и нефтях. В ряде публикаций было показано, что фенантрен и его алкилзамещенные в современных отложениях чаще всего имеют неантропогенное происхождение. Так, например, при изучении озерных донных отложений [301] неантропогенное происхождение фенантронов на глубине 1 м подтверждалось тем, что, во-первых, сопутствующие им в поверхностных слоях типично антропогенные углеводороды (пирен, флуорантен и т. п.) в глубинах осадочных слоев присутствуют

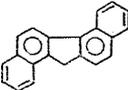
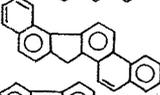
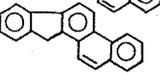
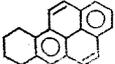
Таблица 3.4

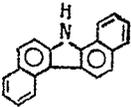
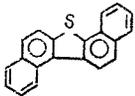
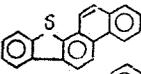
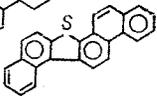
ПАУ, образующиеся преимущественно при низкотемпературных природных процессах

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула
Фенантрен	178	$C_{14}H_{10}$	
Метилфенантрены	192	$C_{15}H_{12}$	
Диметил-, этилфенантрены	206	$C_{16}H_{14}$	
1,7-Диметилфенантрен (пимантрен)	206	$C_{16}H_{14}$	
Диэтил-, дибутилфенантрены	234	$C_{18}H_{18}$	
1-Метил-7-изопропилфенантрен (реген)	234	$C_{18}H_{18}$	
4,5-Метиленфенантрен	190	$C_{15}H_{10}$	
1-Метилизопропил-7,8-циклопентенофенантрен	275	$C_{21}H_{23}$	
1-Метил-7-изопропил-1,2-3,4-тетрагидрофенантрен	238	$C_{18}H_{22}$	
1,1-Диметил-7-изопропил-1,2-3,4-тетрагидрофенантрен (симонеллит)	252	$C_{19}H_{24}$	
Хризен	228	$C_{18}H_{12}$	
Метилхризены (1-; 2-; 3-)	242	$C_{19}H_{14}$	

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула
Диметилхризены (4,5-; 3,11-)	256	$C_{20}H_{16}$	
Триметилхризены	270	$C_{21}H_{18}$	
4,5-Метиленхризен	240	$C_{19}H_{12}$	
7,12а-Диметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризен			
Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризен			
3,4,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризен			
3,3,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризен			
3,4,7-Триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен	274	$C_{21}H_{22}$	
3,3,7-Триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен	274	$C_{21}H_{22}$	
7-Метил-3'-этил-1,2-циклопентенохризен			

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула
Пицен	278	$C_{22}H_{14}$	
Метилпицены Этилпицены	292	$C_{23}H_{16}$	
Диметилпицены (3,10-; 2,9-)	306	$C_{24}H_{18}$	
Триметилпицены	320	$C_{25}H_{20}$	
Бензпицен	328	$C_{26}H_{16}$	
Нафтенопицен	376	$C_{30}H_{18}$	
1,2,4а,9-Тетраметил- 1,2,3,4,4а,5,6,14в-окта- гидропицен			
2,2,4а,9-Тетраметил- 1,2,3,4,4а,5,6,14в-окта- гидропицен			
1,2-Диметил-1,2,3,4-тет- рагидропицен			
2,2-Диметил-1,2,3,4-тет- рагидропицен			
1,2,9-Триметил-1,2,3,4- тетрагидропицен			
2,2,9-Триметил-1,2,3,4- тетрагидропицен			

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула
Перилен	252	$C_{20}H_{12}$	
Метилперилены	266	$C_{21}H_{14}$	
Диметилперилены	280	$C_{22}H_{16}$	
3,4-7,8-Дибензфлуорен	266	$C_{21}H_{14}$	
3,4-5,6-Дибензфлуорен	266	$C_{21}H_{14}$	
1,2-5,6-Бензнафтофлуорен	316	$C_{25}H_{16}$	
1,2-Нафтофлуорен	266	$C_{21}H_{14}$	
Метил-1,2-нафтофлуорен (ы)			
Метил-изопропил-1,2-нафтофлуорен (ы)			
Дибензфлуорантен (ы)			
Трибензфлуорантен (ы)			
Метил-3,4-бензпирен (ы)	266	$C_{21}H_{14}$	
Диметил-3,4-бензпирен (ы)	280	$C_{22}H_{16}$	
4,5-Дигидро-3,4-бензпирен (ы)			

Соединение	Относительная молек. масса	Молек. формула	Структурная формула
Дибензкарбазол(ы)	267	$C_{20}H_{13}N$	
Нафтокарбазол(ы)	267	$C_{20}H_{13}N$	
Дибензтиофен(ы)	284	$C_{20}H_{12}S$	
Нафтотиофен(ы)	284	$C_{24}H_{14}S$	

в существенно меньших количествах и, во-вторых, в поверхностных слоях алкилпроизводные фенантрена с одним или двумя атомами углерода в боковой цепи составляют 20—30 % уровня незамещенного фенантрена, а на глубине 1 м их относительное содержание возрастает до 60—80 %.

В работе [146] установлена прямая зависимость содержания некоторых ПАУ в морских отложениях от фациальных условий их накопления. Так, содержание фенантрена в отложениях растет с увеличением содержания органического углерода. На природные источники указывают также присутствие в ряде образцов алкилированных нафталинов и повышенные значения отношения алкилзамещенных фенантронов и их незамещенного аналога.

Возможность неантропогенного происхождения фенантрена была показана и при изучении разновозрастных почв высокогорной области Центрального Кавказа [17]. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что образование ряда ПАУ тесно связано с процессом формирования почв, в частности, с трансформацией ее органического вещества. Было установлено, что параллельно накоплению гумуса в почвах происходит не только увеличение суммарной концентрации ПАУ, но и изменение их индивидуального состава. В частности, резко повышается уровень фенантрена, что позволило в данном случае использовать его как репер интенсивности гумусоаккумулятивного процесса.

Возможность неантропогенного происхождения фенантрена доказывается и молекулярной структурой описанных выше двух органических минералов — шерерита и фихтелита — типичных продуктов ранних стадий превращения захороненной биоты. Шерерит,

как уже было сказано, представляет собой конденсированную форму молекулы 1-метил-7-изопропил-фенантрена (ретена), а фихтелит — конденсированную форму пергидрофенантрена, предшественника фенантрена.

Фенантрены и его простым алкилзамещенным производным в современных отложениях часто сопутствуют более сложные замещенные структуры: пимантрен (1,7-диметилфенантрен) и уже упомянутый ретен (1-метил-7-изопропил-фенантрен). В работе

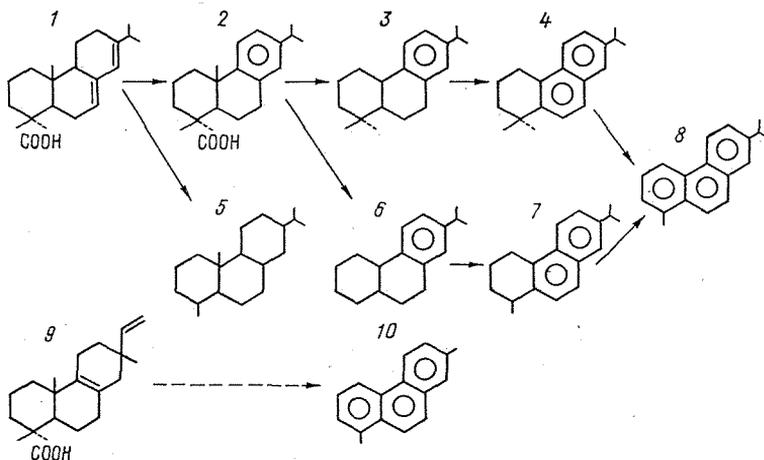


Рис. 3.1. Гипотетическая схема образования производных фенантрена из циклических дитерпеноидных кислот [301].

1 — абиебиновая кислота, 2 — дегидроабиебиновая кислота, 3 — дегидроабиебтен, 4 — симонелит, 5 — фихтелит, 6 — дегидроабиебтен, 7 — тетрагидроретен, 8 — ретен, 9 — пимариновая кислота, 10 — пимантрен (диметилфенантрен).

[301] приведен глубинный профиль распределения ретена в отложениях оз. Вашингтон (США):

Год	1975	1930	3000 до н. э.
Слой, см	0—3	6—9	>60
Концентрация, нг/г	~300	~800	<10

Пимантрен имеет сходный глубинный профиль, но его концентрации примерно в 5 раз меньше.

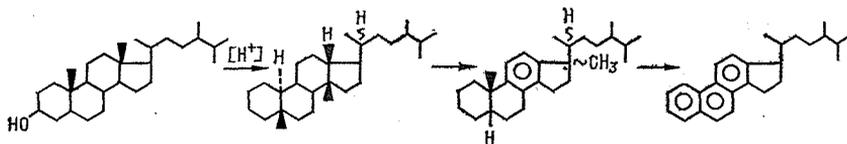
Ретен и пимантрен были обнаружены также и в почве из хвойных лесов около оз. Вашингтон. В поверхностных слоях этой почвы (0—20 см) наблюдалось очень незначительное количество этих структур, а на глубине 80 см они становятся преобладающими компонентами.

В продуктах горения и высокотемпературного пиролиза может содержаться в ряде случаев только незначительное количество ретена и пимантрена. Предполагается, что ретен и пимантрен образовались из абиебиновой и пимариновой кислот соответственно [287, 301] (рис. 3.1). Они представляют собой циклические дитерпеноидные кислоты, содержащиеся в смоле хвойных растений

и липидах других высших растений, и имеют структуры неполностью гидрированных фенантронов. Кроме этого известно, что некоторые компоненты такой смолы представляют собой абиетинпимариновые структуры, у которых в условиях диагенеза (например, кислотный катализ) пимариновый скелет превращается в абиетиновый. Поэтому в описанных выше озерных отложениях ретен преобладает над пимантроном.

На завершающем этапе формирования структур по приведенной схеме может образоваться и незамещенная молекула фенантрена, наиболее термодинамически стабильная структура.

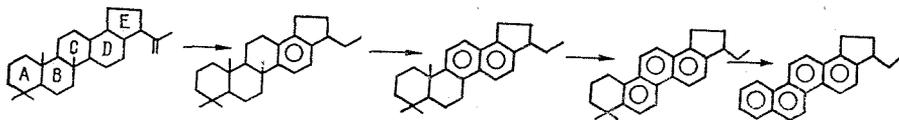
Более общий механизм образования незамещенного фенантрена на таких ранних стадиях диагенетических преобразований биоты в почвах и донных отложениях можно представить как процесс дегидрогенизации стероидных структур, очень распространенных в современных отложениях. Основу этих структур составляет пергидроциклопентафенантеновое ядро, состоящее из трех конденсированных циклогексановых колец. Стероидные структуры и, в частности, стеролы, содержащие гидроксильную группу, являются типичными составляющими липидов макро- и микроорганизмов. Они содержатся в фитопланктоне, морских водорослях и в липидах высших растений. В результате деструкции алифатических цепей из стеролов могут образоваться углеводороды, преимущественно с тремя ароматическими кольцами [78]:



Низкий выход бициклических ароматических структур в данном случае связан с особенностями последовательной ароматизации нафтеновых колец: после медленной ароматизации второго кольца происходит очень быстрая ароматизация третьего кольца.

Подтверждением того, что углеводороды ряда фенантрена образуются из стероидов, служит отсутствие в молекуле фенантрена метильных заместителей в положении 4 и 5, как и в молекулах исходных стероидов. Возможность такого образования фенантрена подтверждается и лабораторными исследованиями: получена смесь нафталинов и фенантронов при нагревании холестерина в течение нескольких недель [301].

Еще один возможный путь образования, в частности, фенантроновых структур, заключается в постепенной ароматизации присутствующих в липидах высших растений пентациклических терпанов с пятичленным кольцом [78]:



Ароматизация колец происходит в последовательности $D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ с одновременной потерей метильных заместителей.

В работе [129] было описано выделение производных хризена и пицена из молодых сланцев. Структура нескольких соединений подтверждена синтезом, остальные реконструированы на основании данных масс-, ЯМР- и УФ-спектров. Подобные результаты получены и для лигнита [284]. Предполагается, что такие структуры являются продуктами превращения пентациклических тритерпеноидов с шестичленным Е-кольцом, являющихся основными компонентами воска высших растений. Молекулы многих пентациклических тритерпенов содержат карбоксильную группу и образуются из α - и β -амирина (рис. 3.2 и 3.3). В работе [129] предложена схема разложения тритерпенов с образованием пентациклических пиценов и тетрациклических хризенов. Были выделены и идентифицированы как исходные тритерпеноиды — аллобетулин, урзолиновая кислота, фриделанол, так и полностью ароматизированные метилпицены, метилхризены. Показанные на рис. 3.2 и 3.3 соединения были определены в современных озерных отложениях [301].

Хризены и пицены обнаруживаются и в древних осадочных породах, и в угле, и в нефти, где их образование происходило в течение длительного геологического периода. Однако два тетрагидрохризена из этой же серии были обнаружены в современных отложениях Балтийского моря, возраст которых составляет несколько десятилетий. Производные пицена и хризена были обнаружены в Норвежском море, в донных отложениях р. Амазонки. В отложениях Балтийского моря были обнаружены и исходные соединения: α -амирин, фриделанол и соответствующий ему кетон — фриделон, а также тараксерол и соответствующий ему кетон — тараксерон [129]. Такие же ПАУ с амириновой основой были найдены в современных отложениях озер [301]. Идентификация их основывалась на данных, полученных в работе [129]. Большинство этих ПАУ были выделены методом газовой хроматографии. Количественно определены только те ПАУ, структуры которых были подтверждены синтезом: 3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен и его 3,4,7-триметилизомер. Концентрации первого углеводорода распределялись с глубиной следующим образом: в поверхностном слое — примерно 30—50 нг/г, на глубине 6—9 см — примерно 120 нг/г, на глубине больше 35 см — 10 нг/г (в центральной зоне озера) и 1800 нг/г (в дельте реки). Концентрации 3,4,7-изомера составляли 20—30 % концентрации 3,3,7-изомера. В донных отложениях озер эти соединения преобладали над ПАУ пиролитического происхождения. Кроме этого, были обнаружены 2,2,9-триметил-1,2,3,4-тетрагидропицен, 3,3,7,12а-тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидрохризен, 3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохризен. Глубинный профиль концентраций этих трех углеводородов сходен с глубинным профилем ретена, что может свидетельствовать об идентичности геохимических процессов их образования.

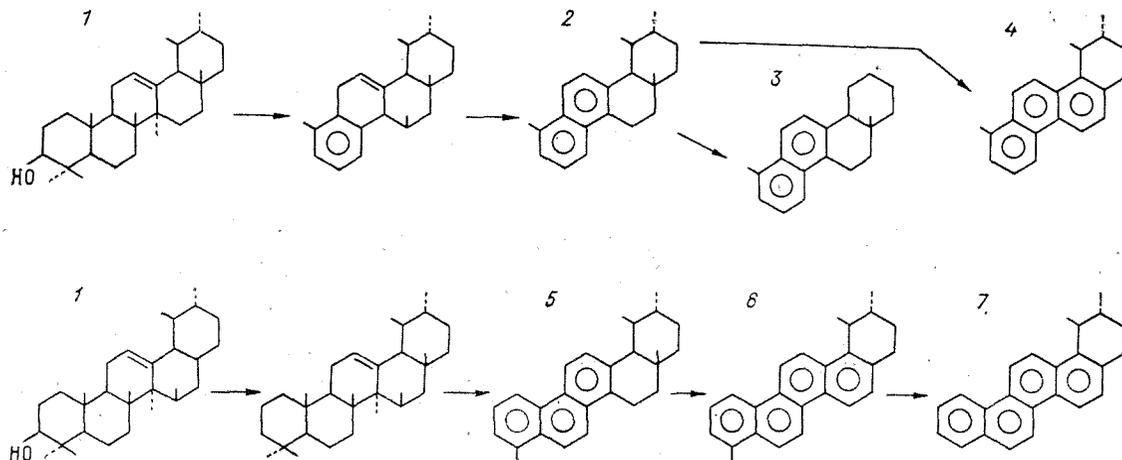


Рис. 3.2. Гипотетическая схема образования хризенов и пиченов из α -амиринов [287].

1 — α -амирин, 2 — тетраметилхризен, 3 — диметилкэтагидрохризен, 4 — триметилтетрагидрохризен, 5 — тетраметилкэтагидропичен, 6 — триметилтетрагидропичен, 7 — диметилтетрагидропичен.

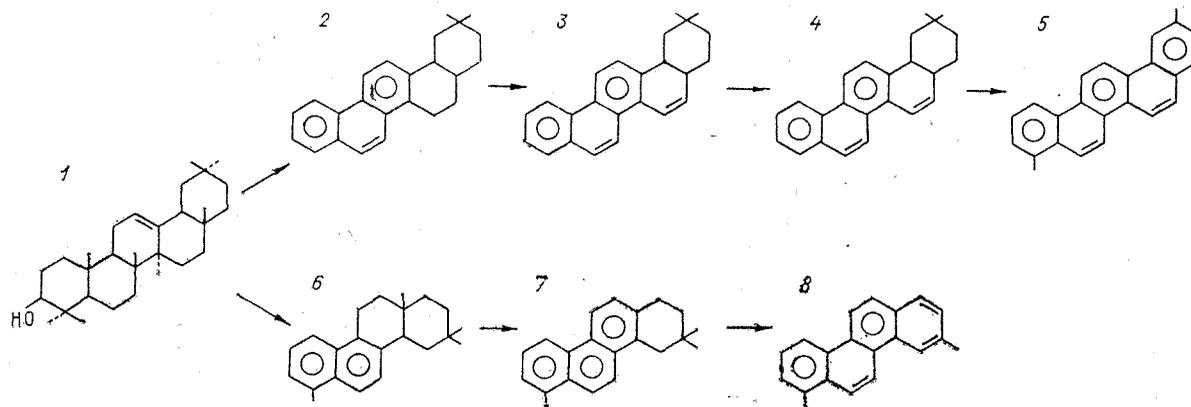


Рис. 3.3. Гипотетическая схема образования хризенов и пиценов из β -амиринов [301].

1 — β -амирин, 2 — октагидропицен, 3 — тетрагидропицен, 4 — диметилтетрагидропицен, 5 — диметилпицен, 6 — тетраметилдигидрохризен, 7 — триметилтетрагидрохризен, 8 — диметилхризен.

Ретен, гидрохризены и гидропицены были обнаружены и в отложениях других озер, удаленных от городов и индустриальных центров [287]. Предполагается, что они также образовались в результате ранних диагенетических превращений исходного органического вещества.

В органическом веществе современных донных отложений автотрами были обнаружены и описаны преимущественно хризенные и пиценовые структуры. Так в донных отложениях центральной части Тихого океана преобладает 4,5-диметилхризен и парагенетически связанный с ним 3,4-БП, в гитии морского происхождения — монометилхризен и моноалкилпицен, а в органическом веществе современных отложений пресноводного бассейна — диалкилпицен [2].

Одной из очень распространенных в природных и техногенных объектах структур ПАУ является перилен (ПЛ). Он, как правило, присутствует в продуктах высокотемпературного пиролиза многих видов органического сырья (угли, сланцы, торф, нефти) и в природных средах. В то же время этот углеводород характерен для природных объектов: океанических, морских и пресноводных донных отложений, торфа, сланцев, некоторых почв и нефтей.

В донных отложениях, не измененных антропогенными воздействиями, этот углеводород часто доминирует среди ПАУ в горизонтах преимущественно гумусового характера, где процессы осадконакопления протекают нормально. Вместе с тем есть случаи, когда ПЛ преобладает и в таких отложениях, где осадконакопление сопровождается метасоматическими процессами, обусловленными циркуляцией постмагматических (поствулканических) растворов. Существование таких процессов было показано на примере изучения органических веществ в донных отложениях Гвинейской котловины (Атлантический океан), где максимальное содержание ПЛ было обнаружено в отложениях, развитых в пределах предгорной депрессии Срединно-Атлантического хребта и центральной части котловины [106].

В литературе имеется достаточное количество примеров обнаружения ПЛ в донных отложениях водных бассейнов в различных регионах мира, которые нельзя объяснить антропогенными процессами. Остановимся на некоторых из них.

В работе [226] приведены результаты изучения содержания ПЛ в образцах глубоководных океанических отложений. Установлено, что ПЛ содержится в значительных количествах в диатомовых отложениях, где имеются условия для протекания восстановительных реакций. Повышенное содержание ПЛ коррелирует с присутствием тетратерпеноидных и тетрапирроловых пигментов, что также свидетельствует о восстановительных условиях при образовании ПЛ. Были идентифицированы алкилпериленовые соединения, причем наиболее активно алкилирование протекает при температуре менее 80 °С. Был сделан вывод, что степень алкилирования ПЛ является индикатором термической истории отложений.

Высокое содержание ПЛ (до 1000 нг/г) обнаружено в различных морских отложениях, сланце, торфе [120]. Особенности распределения этого углеводорода приводят авторов к выводу, что исходные соединения образовались главным образом при разложении организмов и были принесены в океанические отложения детритовым материалом.

В образцах кернов современных океанических отложений шельфа Намибии (Юго-Западная Африка) [253] ПЛ был наиболее распространенным углеводородом и единственным высокомолекулярным ПАУ. Его концентрация достигала 800 нг/г и увеличивалась с глубиной. Увеличение концентрации ПЛ с глубиной было описано и в работе [301]. На примере изучения отложений в четырех пресноводных озерах было показано, что на поверхности осадочных слоев ПЛ составляет 1—4 % общего количества ПАУ — обычное содержание ПАУ, образующихся при пиролизе, в то время как на глубине 1 м и ниже ПЛ составляет 70—90 % общего количества ПАУ. Отношение концентраций ПЛ и 3,4-БП при переходе от поверхности до глубины 1 м изменяется от 0,8 до 500 соответственно.

Вопрос о происхождении ПЛ обсуждается в литературе достаточно давно. Имеются данные об извлечении ПЛ (вместе с 1,12-БПЛ и короненом) из почвенного эритроафина — пигмента насекомых семейства афидидов. Предполагалось, что эритроафин может восстанавливаться до 4,9-дигидрооксиперилен-3,10-хинона. Это соединение было извлечено из плесневых грибов [128, 151, 164, 250]. Поразительная тождественность индивидуальных органических соединений, извлеченных из двух качественно различных объектов (плесневых грибов и насекомых), может свидетельствовать о том, что в них содержатся достаточно общие биологические предшественники перилена, которые под влиянием геохимических процессов могут превратиться в 4,9-дигидроокси-перилен-3,10-хинон. Таким биологическим предшественником является уже обнаруженный пигмент эритроафин, а также родственные ему структуры родоафина, ксантоафина или других протоафинов (рис. 3.4). Поэтому образование обнаруженного в донных отложениях ПЛ трактовалось как восстановление привнесенных с континента перигидрооксипериленхиноновых пигментов биологического происхождения до 4,9-дигидрооксиперилен-3,10-хинона, а затем в анаэробных условиях — до перилена (рис. 3.4).

Однако сами биологические предшественники перилена-хинона никогда не фиксировались в каких-либо отложениях. Поэтому возможны и другие источники этого углеводорода. В частности, в работе [301] в качестве источника органической материи и ПЛ в озерных отложениях рассматривается автохтонная водная растительность. Авторы [43, 44] полагают, что ПЛ, обнаруженный в ряде континентальных третичных отложений, образовался из бициклических соединений, широко представленных в органическом веществе растительного и животного происхождения, захороненном в осадочных отложениях, особенно глинистых

с повышенным содержанием гуминовых кислот. Источниками бициклических соединений были названы терпены, фитол, высокомолекулярные молекулы лигнина, хитина, гуминовых веществ. Вероятные схемы и механизмы трансформации перечисленных веществ в бициклические структуры не приводились.

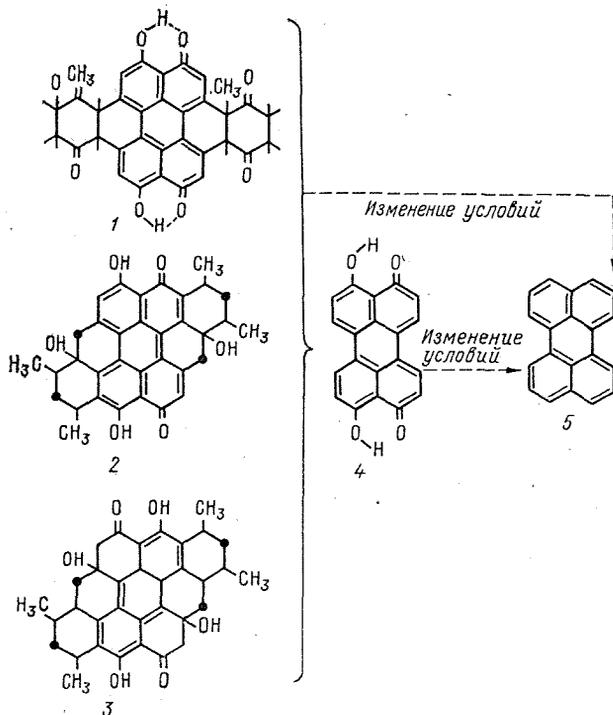


Рис. 3.4. Гипотетическая схема образования перилена из пигментов биологического происхождения [128, 151, 164, 250].

1 — эритроафин, 2 — родоафин, 3 — ксантоафин, 4 — 4,9-дигидро-ксиперилен-3,10-хинон, 5 — перилен.

По нашим представлениям, исходными соединениями для бициклических ароматических углеводородов в почвах, породах и донных отложениях с большим запасом захороненной биоты вероятнее всего могут выступать соединения структуры сесквитерпенового типа, состоящие из трех изопреновых групп C_5H_8 . Они содержатся в большом количестве в растениях, где многие из них создают специфический аромат. Такие терпены в природных условиях циклизуются с образованием ненасыщенных бициклических углеводородов типа декалинов [102]. Затем благодаря реакции перераспределения водорода из ненасыщенных молекул могут образоваться нафтеновые и ароматические структуры по схеме, приведенной в работе [37].

Нафталиновые структуры могут образоваться и из природных нафтохинонов с изопреноидными боковыми цепями различной длины. К ним относятся, например, широко распространенные в растениях витамины К₁ и К₂, представляющие собой две различные модификации витамина К — 2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинона [57].

Деструкция боковых изопреноидных цепей и кислородсодержащих групп в течение длительного периода захоронения биомассы в отсутствие окислителей (анаэробные условия) может привести к образованию из этих молекул ароматических структур — нафталинов. Такой механизм образования нафталиновых структур наиболее вероятен для образования молекулы перилена.

Образование молекулы перилена из двух бициклических нафталиновых структур возможно только по бирадикальному механизму, т. е. в результате соединения двух динафтилов [43].

В образовании динафтилов из нафталиновых структур в породах, донных отложениях и почвах некоторую роль могла сыграть перестройка кристаллической решетки вмещающих отложений, характерная в большей степени для пород и донных отложений и в меньшей степени для почв [78].

Содержание ПАУ природного происхождения может быть довольно высоко. Например, в озерных отложениях Швейцарии содержание фенантрена достигает 270 нг/г, ретена — 750 нг/г, амиринпроизводных ангулярных структур — 1000 нг/г, перилена — 300 нг/г [300]. В субаквальных отложениях в шт. Вашингтон (США) [132] существенных концентраций ПАУ антропогенной природы не обнаружено, там доминируют ретен, метилированные хризены и пицены, тетрагидрохризены, гидропицены, а также 1- или 3-метилфенантрены.

Таким образом, установлена и описана дифференциация ПАУ по принципу их образования в ходе антропогенных или природных процессов.

Наиболее характерными соединениями для антропогенных процессов, связанных с высокотемпературным пиролизом органического сырья, являются незамещенные преимущественно *пери*-конденсированные ПАУ или те же ПАУ с небольшим количеством алкилзамещений (пирены, бенз-, дибенз- и нафтопирены, бензпирены, флуорантены и т. п.).

Наиболее характерными соединениями для природных процессов, связанных с низкотемпературным преобразованием органического вещества, являются преимущественно *ката*-конденсированные углеводороды с ангулярным аннелированием бензольных колец (фенантрены, хризены, пицены). Среди них часто преобладают структуры, содержащие одно или несколько частично или полностью гидрированных колец, а также полизамещенные углеводороды с разной степенью замещения. Исключением в этой группе *ката*-аннелированных структур является *пери*-конденсированная молекула перилена, образование которой очень характерно для некоторых природных процессов.

Отношение содержания природных ПАУ (перилена или суммы наиболее сложных производных фенантрена, хризена, пирена) и антропогенных ПАУ (пирена или 3,4-БП) для почв и донных отложений может явиться показателем степени их антропогенного изменения. Резкое уменьшение такого показателя должно свидетельствовать о росте вклада антропогенных источников.

3.3. Обоснование перечня приоритетных ПАУ для фонового мониторинга природной среды

Перечень контролируемых приоритетных загрязняющих веществ основывается на их распространенности, устойчивости, токсичности, миграционной способности и способности наносить ущерб на уровне экосистем.

Список приоритетных потенциально опасных загрязняющих веществ, которые могут оказывать вредное воздействие на человека и природу и, кроме этого, содержатся в больших количествах в сточных водах, опубликован в работе [233]. В этом списке 114 органических соединений, 13 металлов, цианиды, асбесты, т. е. всего 129 веществ, в том числе 17 ПАУ, содержащих от двух до шести бензольных колец (табл. 3.5). Большая часть ПАУ проявляет канцерогенные и мутагенные свойства. Включение ПАУ, не обладающих канцерогенной или мутагенной активностью, в спи-

Таблица 3.5

Список приоритетных ПАУ [150, 215, 216, 233]

Соединение	Относительная молекулярная масса	Молекулярная формула	Степень канцерогенной активности
Нафталин	128	$C_{10}H_8$	+
2-Хлорнафталин	162,5	$C_{10}H_7Cl$	+
Аценафтилен	152	$C_{12}H_8$	+
Аценафтен	154	$C_{12}H_{10}$	±
Флуорен	166	$C_{13}H_{10}$	+
Фенантрен	178	$C_{14}H_{10}$	—
Антрацен	178	$C_{14}H_{10}$	±
Флуорантен	202	$C_{16}H_{10}$	—
Пирен	202	$C_{16}H_{10}$	—
Хризен	228	$C_{18}H_{12}$	±
Тетрафен	228	$C_{18}H_{12}$	+
3,4-Бензфлуорантен	252	$C_{20}H_{12}$	++
11,12-Бензфлуорантен	252	$C_{20}H_{12}$	—
3,4-Бензпирен	252	$C_{20}H_{12}$	+++
1,12-Бензперилен	276	$C_{22}H_{12}$	±
2,3-о-Фениленпирен	276	$C_{22}H_{12}$	+
1,2-5,6-Дибензантрацен	278	$C_{22}H_{14}$	+++

сок приоритетных соединений объясняется их важной ролью в некоторых техногенных процессах и, следовательно, имеет значение при установлении источника загрязнения. К таким углеводородам относятся, в частности, 1,12-БПЛ и коронен, преобладающие в отработанных газах автомобильных двигателей [188, 252, 259]. Пирен и флуорантен также не обладают канцерогенной активностью, но их содержание может служить критерием степени антропогенной загрязненности ПАУ природного объекта.

Шестнадцать незамещенных ПАУ из представленного списка (кроме 2-хлорнафталина) являются приоритетными для анализа загрязняющих веществ в атмосферном воздухе [216]. Способность этих веществ переноситься в основном через атмосферу на дальние расстояния обуславливает формирование их фонового содержания в районах, где отсутствуют значимые местные источники загрязнения.

В группу приоритетных ПАУ для природных питьевых вод предложено включить шесть углеводородов из данного списка: 3,4-БП и 3,4-бензфлуорантен (сильные канцерогены), 1,12-БПЛ и 2,3-*о*-фениленпирен (слабые канцерогены) и неканцерогенные, но токсичные углеводороды флуорантен и 11,12-бензфлуорантен. В качестве приоритетных для загрязненных вод предложено определять 10 ПАУ: нафталин, 2-хлорнафталин, аценафтилен, антрацен, пирен, флуорантен, тетрафен, 3,4-бензпирен, перилен, коронен [215].

Присутствие токсичных углеводородов в поверхностных и подземных водах во многих странах свидетельствует о серьезном загрязнении вод и угрозе здоровью населения. Согласно «Европейским стандартам питьевой воды» (ВОЗ, 1970), общая концентрация перечисленных выше шести углеводородов не должна превышать 0,2 мкг/л (200 нг/л) [112]. Что касается их относительного содержания в загрязненных поверхностных водах, то по данным большого числа наблюдений содержание флуорантена в 20 раз, а 3,4-бензфлуорантена в 2 раза больше, чем 3,4-БП; другие ПАУ находятся примерно в таком же количестве, что и 3,4-БП [258].

Из входящих в приоритетный список широкораспространенных ПАУ (см. табл. 3.5), 3,4-БП обладает наибольшей канцерогенной активностью. Из приведенного списка с ним может сравниться только 1,2—5,6-дибензантрацен, не имеющий столь широкого распространения. По этим причинам 3,4-БП был выбран в качестве индикатора группы ПАУ, и в подавляющем большинстве исследований определяется он один.

Ряд авторов считает, что 3,4-БП можно принять как индикатор канцерогенности ПАУ в атмосферном воздухе. Такое мнение существует потому, что, хотя 3,4-БП и составляет 3—20 % аэрозольных ПАУ, доля этого углеводорода среди активных канцерогенных ПАУ составляет 30—100 % [19, 112, 285].

Индикаторная роль 3,4-БП среди группы приоритетных ПАУ объясняется еще и тем, что 3,4-БП легко идентифицируется по

его чрезвычайно характерному спектру флуоресценции в удобной для анализа видимой области спектра. Интенсивность спектра флуоресценции 3,4-БП существенно выше интенсивности спектров флуоресценции многих других ПАУ. Относительная квантовая эффективность флуоресценции для 3,4-БП также выше, чем для пирена, хризена, дибензантраценов, тетрафена и т. д. [2]. Поэтому при изучении ПАУ люминесцентно-спектральными методами 3,4-БП является удобным индикатором этого типа соединений.

Однако в литературе высказывается мнение, что 3,4-БП не всегда является надежным индикатором уровней концентрации всей гаммы ПАУ, в частности в воздухе. Отношение концентраций 3,4-БП и любого другого углеводорода зависит от места наблюдения и существующих источников загрязнения, поэтому 3,4-БП не может одинаково правильно характеризовать, например, уровень загрязнения ПАУ воздуха г. Лос-Анджелеса с его большим автомобильным парком (0,24—0,77 нг/м³) и воздуха гг. Бирмингема и Питсбурга (18 и 14 нг/м³ соответственно), где источником ПАУ является промышленность по переработке угля. В атмосфере городов, где часто образуется смог, высоки уровни коронена и 1,12-БПЛ, поступающих с выхлопными газами автотранспорта [188, 258].

Кроме этого, 3,4-БП не может служить универсальным индикатором группы ПАУ из-за его невысокой стабильности, плохой растворимости в воде и относительно низкого содержания в источниках эмиссии. По стабильности молекулярной структуры этот углеводород уступает фенантрону, 3,4-бензфлуорантону, 1,12-бензперилону, флуорену, флуорантону, нафталину, коронену, 1,2-5,6-дибензантрацену, хризену, пирену и ряду дибензпиренов. Растворимость его в чистой пресной воде почти в 1000 раз меньше, чем пирена и практически в 2400 раз ниже, чем флуорантена. Концентрация его в выбросах предприятий составляет десятые, а иногда и сотые доли от концентрации пирена и ряда других ПАУ.

Между тем, на сегодняшний день программа мониторинга фонового состояния окружающей среды предусматривает обязательные измерения в атмосферном воздухе и выпадениях, а также в почвах, водах и растительности по крайней мере одного широко распространенного канцерогенного 3,4-БП.

Постепенное расширение списка ПАУ, определяемых для целей фонового мониторинга, начато авторами настоящей книги и показано на примере введения в систему постоянного контроля более стабильного, чем 3,4-БП, сопутствующего ему углеводорода — 1,12-БПЛ, а затем на примере постепенного введения и других приоритетных ПАУ.

Однако представляется необходимым ввести некоторую градацию степени приоритетности. Степень приоритетности отдельных углеводородов, входящих в вышеприведенный список, должна быть разная. Наивысший приоритет должны получить углеводороды, в большей степени трансформирующие биосферу (наиболее активные канцерогены, мутагены и т. д.) и обладающие при этом

наибольшей распространенностью и стабильностью. Стабильность углеводов является причиной их накопления в биосфере и дает возможность при систематическом наблюдении за этими соединениями выявить направленность процессов, происходящих при загрязнении атмосферы, поверхностных вод, почв и растительности. Распространенность ПАУ обусловлена стабильностью молекул и масштабом их выбросов в окружающую среду.

Перечисленные доводы в определении степени приоритетности отдельных углеводов почти в равной степени можно применить как для импактного, так и для фоновоего мониторинга. Однако специфика фоновоего мониторинга ПАУ приводит к необходимости включить в приоритетный перечень также и структуры, составляющие основу природного фона ПАУ (см. п. 3.2). Введение некоторых из этих структур в программу фоновоего мониторинга дает возможность оценить степень антропогенного изменения природной среды.

Из табл. 3.5 видно, что наибольшей канцерогенной активностью обладают 3,4-БП и 1,2-5,6-ДБА, несколько ниже канцерогенная активность 3,4-БФЛ. Небольшая активность наблюдается у Н, ФН, Т, ОФП. Сомнительными канцерогенами, или канцерогенами с большим латентным периодом, являются аценафтен (АЦ), А, ХР, 1,12-БПЛ.

Среди активных канцерогенов в продуктах выбросов и в природных объектах самым распространенным является 3,4-БП, а самым стабильным — 3,4-БФЛ. Менее стабильным, чем 3,4-БФЛ, но более стабильным, чем 3,4-БП, является 1,2-5,6-ДБА. Канцерогенная активность этого углеводорода сравнима с активностью 3,4-БП, но степень его распространения и концентрация существенно ниже.

Из всех перечисленных в табл. 3.5 приоритетных углеводов самым стабильным является фенантрен; меньшей стабильностью обладают 3,4-бензфлуорантен, 1,12-БПЛ и флуорен. Затем в ряду убывания стабильности следуют флуорантен, нафталин, 1,2-5,6-дибензантрацен, хризен, тетрафен, пирен, 3,4-БП, 2,3-орто-фениленпирен, аценафтен, 11,12-бензфлуорантен, антрацен. Следовательно самыми стабильными углеводородами являются фенантрен, 3,4-бензфлуорантен и 1,12-БПЛ, а самыми нестабильными — антрацен, 11,12-бензфлуорантен и аценафтен; 3,4-БП в этот ряд входит как один из нестабильных углеводов.

Наиболее распространенными в объектах природной среды на фоновом уровне являются Ф, ФЛ, П, Т, ХР; 3,4-БП; 1,12-БПЛ, Н. Меньше распространены ФН, А, АЦ, 3,4-БФЛ; 11,12-БФЛ; ОФП и 1,2-5,6-ДБА.

Из группы углеводов, которые являются индикаторами индустриальных и неиндустриальных выбросов, можно выделить пирен, флуорантен, 1,12-БПЛ, 3,4-бензфлуорантен, 2,3-о-фениленпирен. Пирен с флуорантеном являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества. Содержание пирена и флуорантена в воздухе фоновых

районов существенно больше содержания 3,4-БП. Сравнительный анализ свойств пирена и флуорантена показывает, что флуорантен стабильнее пирена и растворимость его в пресной воде почти в 3 раза выше, чем пирена, и почти в 2400 раз выше, чем 3,4-БП. Поэтому флуорантен является приоритетным углеводородом при анализе не только атмосферного воздуха, но и природных вод. Однако при определении ПАУ предлагаемым в настоящей работе методом тонкоструктурной спектрофлуориметрии идентифицировать пирен намного проще, чем флуорантен.

Вторым, наиболее ярким, индикатором загрязнения природных вод является менее распространенный, но более стабильный и канцерогенный 3,4-бензфлуорантен. Индикаторами выбросов двигателей внутреннего сгорания (см. табл. 3.5) являются 1,12-БПЛ, 3,4-БФЛ и ОФП. Преобладает в этих выбросах 1,12-БПЛ.

Помимо рассмотренных выше соединений, в список входит наиболее стабильный из всех перечисленных углеводов — фенантрен. В частности, фенантрен является очень стойким к фотоокислению в воде, в жидком растворе и в адсорбированном состоянии на летучей золе или на окиси алюминия [245, 246]. Вместе с антраценом он входит в группу трициклических ароматических углеводов, составляющих существенную часть антропогенных выбросов. Поэтому наблюдение за поведением такого соединения в атмосфере, атмосферных осадках и выпадениях, поверхностных водах и почвах может представлять большой интерес для расчета балансовых соотношений. К тому же исследования последнего времени [17] выявили индикаторную роль фенантрена в процессах почвообразования. Было показано, что сами почвы способны генерировать этот углеводород из погребенной в них биомассы. Процессы, приводящие к образованию этого соединения в почвах, описаны в п. 3.2. Поэтому фенантрен может в какой-то степени выступать и в качестве индикатора природных процессов.

Достаточно стойким к фотоокислению в адсорбированном состоянии является хризен (см. п. 1.2). Интерес к определению хризена во всех компонентах природной среды на фоновом уровне может быть вызван не только его антропогенным происхождением. Особенности его молекулярной структуры свидетельствуют о том, что хризен, например, в почвах и донных отложениях может, как и фенантрен, образовываться из погребенной биомассы. Достоверными индикаторами такого процесса выступают частично гидрированные производные хризена (см. п. 3.2).

Рассмотренные в настоящем параграфе свойства ПАУ, влияющие на выбор степени их приоритетности в системе фонового мониторинга, обобщены в табл. 3.6.

Вышеизложенные соображения позволяют предложить следующую последовательность введения приоритетных ПАУ в систему режимных наблюдений на фоновом уровне. В качестве первого этапа — последовательное введение 3,4-БП, пирена, флуорантена, 3,4-бензфлуорантена, 1,12-БПЛ, фенантрена. Однако при спектро-

Таблица 3.6

Последовательность введения приоритетных ПАУ в систему режимных наблюдений на фоновом уровне

Показатели приоритетности ПАУ			По всем показателям	Примечания
Эффект воздействия на организмы	Относительная стабильность	Распространенность в природных объектах		
3,4-БП 1,2-5,6-ДБА 3,4-9,10-ДБП 3,4-8,9-ДБП 1,2-3,4-ДБП 3,4-БФЛ	Ф 3,4-БФЛ 1,12-БПЛ ФН ФЛ Н	3,4-БП 1,12-БПЛ П ФЛ Ф Т	3,4-БП 1,12-БПЛ П ФЛ 3,4-БФЛ Ф	1,12-БПЛ, К, 3,4-БФЛ, ОФП — индикаторы выбросов двигателей внутреннего сгорания
Н, ФН, Т, ОФП	К 1,2-5,6-ДБА ХР Т 1,2-3,4-ДБП	ХР Н ПЛ ФН А	Т ФН ХР 1,2-5,6-ДБА Н	П, ФЛ — углеводороды, превалирующие в выбросах, обусловленных пиролизом органического сырья
	П 3,4-9,10-ДБП	АЦ К	ОФП АЦ	Ф, ПЛ, ХР — возможные индикаторы естественного фона
	3,4-БП ПЛ 3,4-8,9-ДБП ОФП АЦ 11,12-БФЛ А	1,2-5,6-ДБА; 3,4-БФЛ; ОФП; 11,12-БФЛ; 3,4-9,10-ДБП; 3,4-8,9- ДБП; 1,2-3,4-ДБП	А 11,12-БФЛ ПЛ К 3,4-9,10-ДБП 1,2-3,4-ДБП 3,4-8,9-ДБП	1,12-БПЛ — совместное определение с другими ПАУ в спектрофлуориметрическом варианте метода единого стандарта

флуориметрическом анализе методом единого стандарта (эталонного раствора 1,12-БПЛ) концентрация 1,12-БПЛ определяется совместно с 3,4-БП. Поэтому последовательность ввода приоритетных ПАУ на первом этапе должна быть следующей: 3,4-БП, 1,12-БПЛ, П, ФЛ, 3,4-БФЛ, Ф.

На втором этапе введения приоритетных ПАУ может быть предложена такая последовательность: тетрафен, флуорен, хризен, 1,2-5,6-дибензантрацен, нафталин, 2,3-о-фениленпирен.

Определение еще четырех незамещенных ПАУ, входящих в приоритетный список (см. табл. 3.5), — аценафтилена, аценафтена, антрацена и 1,12-бензфлуорантена — можно ввести как следующий этап из-за их невысокой стабильности, малой распространенности в воздухе фоновых районов и низкой или сомнительной канцерогенной активности.

И в дополнение к списку приоритетных ПАУ, представленных в табл. 3.5, следует ввести определение 3,4-9,10-, 1,2-3,4- и 3,4-8,9-дибензпиренов, а также определение перилена и коронена (табл. 3.6).

Перечисленные выше дибензпирены обладают высокой канцерогенной активностью, сравнимой с активностью 3,4-БП и 1,2-5,6-ДБА, присутствуют в различных источниках выбросов ПАУ, в воздухе, почве и т. д., но в меньших концентрациях, чем в 3,4-БП. 1,2-3,4-ДБП и 3,4-9,10-ДБП более стабильны, чем 3,4-БП, а 3,4-8,9-ДБП менее стабилен.

Пентациклический ароматический углеводород — перилен — присутствует в антропогенных выбросах в количествах, незначительных по сравнению с пиреном и флуорантеном. Однако при исследовании донных отложений перилен может выступать в качестве такого же индикатора природных процессов, как и фенантрен, поскольку может быть продуктом преобразования погребенной биомассы (см. п. 3.2). Гексациклический углеводород коронен вместе с 1,12-БПЛ является одним из преобладающих углеводородов в выбросах двигателей внутреннего сгорания.

Вышеперечисленные ПАУ можно ввести в систему наблюдений фонового мониторинга в следующем порядке: ПЛ, К; 3,4-9,10-ДБП; 1,2-3,4-ДБП и 3,4-8,9-ДБП.

Предложенная последовательность ввода всех 20-ти приоритетных ПАУ, вообще говоря, не является строго обязательной. Ее можно менять в зависимости от конкретного содержания поставленных задач.

ПАУ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ ФОНОВЫХ РАЙОНОВ

4.1. ПАУ в атмосфере, атмосферных осадках и выпадениях фоновых районов мира

4.1.1. Атмосферный воздух

Изучение фоновых уровней содержания канцерогенных углеводородов в воздухе некоторых районов мира было начато уже достаточно давно. Длительное время анализировался, в основном, 3,4-бензпирен — наиболее распространенный в техногенных и природных объектах углеводород с высокой биологической активностью. И к настоящему времени накоплена достаточно обширная информация. Данные о средних концентрациях 3,4-БП и в ряде случаев диапазон концентраций этого углеводорода в воздухе приведены в табл. 4.1 и обобщены в [107—109, 213].¹

Северо-Американский регион. Для фоновых районов США можно выделить данные о содержании 3,4-БП и других ПАУ в атмосферном воздухе национальных парков, пригородных зон и сельскохозяйственных районов.

Из табл. 4.1 следует, что концентрация 3,4-БП в воздухе национальных парков западной части США очень мала и в период 60—80-х гг. изменялась в диапазоне 0,0004... 0,025 нг/м³ при среднем значении порядка 0,01 нг/м³, хотя в воздухе национального парка Морган Гулф (шт. Алабама) среднее содержание 3,4-БП в январе—марте 1959 г. доходило до 0,076 нг/м³. Близкие значения концентрации 3,4-БП в воздухе были получены на м. Барроу (северная оконечность п-ва Аляска). Диапазон концентраций в августе и марте 1979 г. здесь составлял 0,007—0,044 нг/м³ при среднем значении соответственно 0,01 и 0,03 нг/м³. Мартовские концентрации 3,4-БП на м. Барроу были в три раза выше августовских, что обусловлено сжиганием большого количества топлива. По данным работы [269], суммарное содержание 11 ПАУ в воздухе этого района в марте составило 1,2 нг/м³, а в августе—0,16 нг/м³.

¹ См. также «Фоновое содержание хлорорганических пестицидов, полихлорбифенилов и полициклических ароматических углеводородов в природных средах (по мировым данным)»/Ф. Я. Ровинский, М. И. Афанасьев, Н. К. Вульх и др.—В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1987, с. 51—81.

Таблица 4.1

Концентрация (нг/м³) 3,4-БП в аэрозолях атмосферного воздуха фоновых районов мира

Страна и район наблюдения	Период наблюдения	Концентрация	Литературный источник
Северная Америка			
США, шт. Аризона, нац. парк Большой Каньон	I—III 1959 г.	0,041	[138]
США, шт. Алабама, нац. парк Морган-Гулф	I—III 1959 г.	0,076	[138]
США, шт. Гавайи, о-в Оаху	I—III 1959 г.	0,030	[138]
США, шт. Миссури, нац. парк	I—III 1959 г.	0,025	[138]
США, шт. Орегон, м. Бланко	I—III 1959 г.	0,01	[138]
США, Великие озера	1980 г.	0,1—2	[179]
США, шт. Нью-Йорк, Стерлинг Форест	X 1977 г.— III 1978 г.	0,41	[168]
США, шт. Аляска, м. Барроу	III, VIII 1979 г.	0,044; 0,007	[168]
Территории 28 малоурбанизированных районов США	Конец 60-х гг.	0,01—1,9	[138]
США, шт. Орегон и Калифорния, нац. парки на западе США (Вулканический и др.)	1982 г.	0,0004—0,025	[280]
США, шт. Орегон, с/х районы	II—IV 1984 г.	0,61—2,2	[224]
США, шт. Нью-Джерси пригородная зона	VII—VIII 1981 г.	0,06	[286]
с/х районы	I—II 1982 г.	0,32	[286]
	VII—VIII 1982 г.	0,04	[286]
	I—II 1983 г.	0,17	[286]
США, шт. Нью-Джерси 9 прибрежных станций	I—XII 1982 г.	0,21—0,54	[200, 257]
5 внутриматериковых станций	I—XII 1982 г.	0,19—0,81	[200, 257]
Южная Америка			
Пуэрто-Рико, нац. парк Локилло-Маунтинс	I—III 1959 г.	0,031	[138]
Боливия, ст. Чакалтайя	IX—XI 1975 г.	0,065 *	[148, 155]
	XI—XII 1975 г.	0,031 *	
Западная Европа			
Бельгия, ст. Ботранж	VII 1974 г.	1,78 *	[148]
	I—II 1975 г.	5,21 *	[148]
Нидерланды, ст. Петтен	VII 1977 г.	0,3 *	[148]
	IX 1977 г.	0,6 *	[148]
Швеция, ст. Рервик	I 1977 г.	0,63—1,52	[148]
	II 1977 г.	0,24—4,32	[148]
	III 1977 г.	0,09—0,29	[148]
Норвегия, ст. Биркенес	I 1977 г.	0,06—0,78	[141]
	II 1977 г.	0,02—2,35	[141]
	III 1977 г.	0,01—0,25	[141]
	IV 1977 г.	0,02—0,16	[141]
Дания, ст. Ризо	II—IV 1982 г.	0,6	[244]

* Суммарное содержание перилена и двух изомеров бензпирена.

Страна и район наблюдения	Период наблюдения	Концентрация	Литературный источник
Мировой океан			
Тихий океан, Берингово море	1977 г.	0,15	[4]
Тихий океан (0—12° с. ш.; 170—180° з. д.)	—	0,02—0,04	[113]
Тихий океан	1977—1978 гг.	0,032	[5]
Атлантический океан (60° с. ш.; 70° ю. ш.)	—	0,001—0,02	[117]
Атлантический океан	1978 г.	0,0002—0,17	[141]
Антарктида			
Ст. Молодежная, СССР	—	0,0002	[117]
	1977—1978 гг.	0,0001... 0,001	[70]

В зимнее время в воздухе пригородных зон содержание 3,4-БП составляло 0,17... 0,32 нг/м³, а в воздухе 28 малоурбанизированных районов доходило до 1,9 нг/м³; в летнее время оно находилось в диапазоне 0,01... 0,06 нг/м³.

В последние годы относительно высокие концентрации 3,4-БП в воздухе сельскохозяйственных районов США были определены в шт. Орегон (0,61... 2,2 нг/м³; среднее значение 1,2 нг/м³); более низкие концентрации (0,04... 0,8 нг/м³; среднее значение 0,3 нг/м³) — в шт. Нью-Джерси, где наблюдения велись уже в течение ряда лет [200, 286].

Таким образом, уровень минимальных летних концентраций 3,4-БП в воздухе фоновых районов северо-американского континента составлял $7 \cdot 10^{-3}$ нг/м³ (диапазон минимальных концентраций по отдельным данным составлял $7 \cdot 10^{-3}$... $4 \cdot 10^{-4}$ нг/м³). Данные по другим непромышленным районам (пригородные зоны и сельскохозяйственная местность) укладываются в диапазон 0,01... 2,2 нг/м³.

Содержание ПАУ в воздухе национальных парков западной части США, в воздухе северной части п-ва Аляска, пригородной зоны городов шт. Нью-Джерси и сельскохозяйственной местности района Великих озер приведены в табл. 4.2.

Как следует из табл. 4.2, наиболее низкие концентрации ПАУ в Северной Америке наблюдаются в воздухе ряда национальных парков западных штатов США, а наибольший вклад в общее содержание вносили молекулы флуорантена, пирена и тетрафена. Близкие средние значения получены для аэрозолей воздуха Аляски, где наибольший вклад также вносили флуорантен (0,29 нг/м³) и пирен (0,31 нг/м³), а кроме того, 1,2-бензпирен (0,21 нг/м³). Относительно высокие концентрации коронена и 1,12-бензперилена свидетельствуют о значительном вкладе в общее загрязнение воздуха выхлопных газов автотранспорта. Того же порядка концентрации 1,12-БПЛ и коронена, а также 2,3-орто-фениленпирена наблюдаются и в воздухе пригородной зоны городов

Таблица 4.2

Концентрация ПАУ (нг/м³) в воздухе ряда районов США

ПАУ	Национальные парки [196, 280]	Аляска * [168]			Пригородная зона * [286]	Сельскохозяйственная местность района Великих озер [179]
		м. Барроу		о. Нарвал		
		март	август	апрель		
3,4-Бензпирен	0,0004—0,025	0,03	0,01	—	0,06	0,1—2
1,2-Бензпирен	0,0015—0,14	0,21	—	—	0,03	—
10,11-Бензфлуорантен	—	—	—	—	0,06	—
11,12-Бензфлуорантен	0,003—0,25	—	—	—	0,03	—
3,4-Бензфлуорантен	—	—	—	—	0,06	—
2,3-орто-фениленпирен	—	—	—	—	0,09	—
1,12-Бензперилен	0,008—0,20	0,07	0,01	—	0,09	—
Коронен	0,001—0,02	0,02	0,048	0,03	0,08	—
Перилен	—	0,01	—	—	0,03	0,1—2
1,2-5,6-Дибензантрацен	0,002—0,12	—	—	—	0,02	—
Фенантрен	0,01—0,11	0,12	0,017	0,02	—	0,1—1
Антрацен	0,001—0,012	0,01	0,01	—	—	0,1—1
Флуорантен	0,005—0,47	0,29	0,028	0,06	—	—
Пирен	0,005—0,50	0,31	0,029	0,15	—	0,1—4
Тетрафен	0,006—0,65	—	—	—	—	0,1—1
Хризен	0,0005—0,046	0,08	0,005	—	—	—
Трифенилен	—	0,04	—	0,006	—	—

* Приведены средние значения.

шт. Нью-Джерси. Содержание отдельных ПАУ здесь выше, чем в воздухе фоновых районов Аляски и национальных парков США. Еще более высокое содержание ПАУ отмечено в сельскохозяйственной местности района Великих озер (США). Несколько иное распределение ПАУ наблюдалось для воздуха сельскохозяйственных районов шт. Флорида. Из пяти идентифицированных ПАУ концентрации пирена и флуорантена (в среднем по 0,9 нг/м³) были меньше, чем фенантрена, антрацена и флуорена (от 1 до 10 нг/м³ в среднем) [283].

Преобладание в воздухе сельскохозяйственных районов фенантрена, антрацена и флуорена над пиреном, флуорантеном и тетрафеном связано, по всей вероятности, с проявлением меньшего антропогенного влияния, индикаторами которого являются три последних углеводорода.

Южно-Американский регион. Для этого региона данных значительно меньше. В фоновых районах определены низкие средние концентрации 3,4-БП в аэрозолях воздуха: в национальном парке Локилло-Маунтинс около Пуэрто-Рико 0,03 нг/м³, в Боливии на метеостанции Ла-Пас (5200 м над уровнем моря) в сентябре—декабре 1975 г. — 0,01... 0,02 нг/м³ (см. табл. 4.1). Распределение гаммы ПАУ в аэрозолях воздуха фоновой станции Боливии показано в табл. 4.3. Как видно из таблицы, в данном случае

трудно выделить преобладающие структуры ПАУ. Для сравнения приводятся данные по станции Ботранж (Бельгия).

Западно-Европейский регион. Относительно небольшая площадь региона и большая концентрация промышленных предприятий приводят к тому, что европейские фоновые районы находятся в непосредственной близости от мест локального загрязнения и здесь может идти речь о региональном фоновом уровне.

Неоднократные вторжения аэрозолей антропогенного происхождения, например, в южные районы Норвегии и Швецию в 1977 г. увеличивали уровни ПАУ до значений, промежуточных между городскими и фоновыми.

В Швеции на ст. Рервик в 1977 г. диапазон концентрации 3,4-БП в воздухе составлял в январе 0,63... 1,52, в феврале 0,24... 4,32, в марте 0,09... 0,29 нг/м^3 , т. е. минимальное содержание 3,4-БП составляло 0,09 нг/м^3 , а максимальное — 4,32 нг/м^3 . Близкие значения концентраций наблюдались в воздухе в некоторых районах Дании. В 30 км от Копенгагена (ст. Ризо) в феврале—апреле 1982 г. средняя концентрация этого углеводорода составляла 0,6 нг/м^3 . В Норвегии на фоновой ст. Биркенес в 1977 г. диапазон концентраций 3,4-БП в воздухе составлял: в январе 0,06... 0,78, в феврале 0,02... 2,35, в марте 0,01... 0,25, в апреле 0,02... 0,16 нг/м^3 . Эти значения ниже, чем определенные на ст. Рервик: минимальное 0,01 нг/м^3 и максимальное 2,35 нг/м^3 . Здесь же в октябре—декабре 1978 г. суммарное содержание 25 идентифицированных ПАУ изменялось от 6,7 до 38,8 нг/м^3 . Содержание 3,4-БП составляло 0,2... 0,3 % общей суммы ПАУ и изменялось в диапазоне 0,01... 0,12 нг/м^3 [141]. Анализ воздушных траекторий частиц над южной Норвегией показал, что максимальные концентрации ПАУ наблюдались при переносе из Англии, Шотландии и с территории Западной Европы [292]. В Бельгии на ст. Ботранж содержание в воздухе двух изомеров бензпирена и перилена в 1976—1977 гг. было достаточно высоким и составило 1,78 нг/м^3 (лето) и 5,2 нг/м^3 (зима), а концентрации 3,4-БП — приблизительно 0,6 и 1,7 нг/м^3 соответственно. В Нидерландах на фоновой ст. Петтен концентрации 3,4-БП в воздухе были несколько ниже, но оставались все-таки на достаточно высоком для фоновых районов уровне — 0,3 нг/м^3 летом и 0,6 нг/м^3 зимой [148]. Было отмечено, что адвекция воздушных масс из промышленных районов повышала уровень загрязнения в Ботранже по сравнению с Петтеном, расположенном на берегу моря.

Распределение ПАУ в аэрозолях воздуха региональной фоновой станции Ботранж (Бельгия) показано в табл. 4.3.

По сравнению с приведенными в этой же таблице концентрациями ПАУ в воздухе горного района Боливии загрязненность западно-европейского региона более существенна. Так, например, в Западной Европе наблюдается ярко выраженный сезонный ход с резким повышением содержания индивидуальных ПАУ в зимний период. Особенно резко возрастают концентрации пирена и флуорантена: зимой они практически в семь раз выше, чем летом, для

Таблица 4.3

Средняя концентрация (нг/м³) ПАУ в аэрозолях воздуха на фоновой станции горного района Боливии (1976 г.) и ст. Ботранж, Бельгия (1976—1977 гг.) [148, 155]

ПАУ	Станция в Боливии		Ст. Ботранж	
	сентябрь	декабрь	лето	зима
Антрацен+фенантрен	0,04	0,06	0,75	2,41
Метилантрацены+метилфенантрены	0,04	0,04	1,07	2,17
Флуорантен	0,04	0,03	0,82	5,26
Пирен	0,03	0,03	0,44	3,17
Бензфлуорены	0,01	0,02	0,82	2,36
Метилпирены	0,01	0,02	0,23	0,48
Хризен+тетрафен	0,04	0,07	1,41	5,76
Бензфлуорантены	0,04	0,06	2,06	6,53
Бензпирены+перилен	0,03	0,07	1,78	5,21

остальных ПАУ зимние концентрации в 2—3 раза выше летних. Концентрации ПАУ (в основном, флуорантена, пирена, бензфлуорена, бензфлуорантена, бензпирена) в воздухе горных районов Боливии существенно ниже, часто более чем на два порядка.

Африканский регион. Данные о содержании ПАУ для африканского континента малочисленны. По данным работ [232, 280], сумма 11 ПАУ в воздухе лесной местности в Кот-д'Ивуар (1981 г.) составила 6 нг/м³; того же порядка концентрации приоритетных ПАУ наблюдались в ряде районов Нигерии, где часть аэрозоля составлял дым лесных пожаров, а самым высоким было содержание пирена.

Антарктида. На ст. Молодежная, по данным работ [70, 117], наблюдалось очень низкое содержание 3,4-БП в воздухе над континентом ($2 \cdot 10^{-4} \dots 4 \cdot 10^{-2}$ нг/м³).

Мировой океан. Над океаном в приводном слое воздуха наблюдаются низкие концентрации 3,4-БП — в среднем 0,01 нг/м³, что обусловлено большим удалением от источников и интенсивным очищением атмосферы за счет вымывания аэрозольных частиц осадками и туманом. По мере приближения к портам концентрации 3,4-БП возрастают до нескольких нг/м³ [117]. В Атлантическом океане наиболее загрязнена атмосфера в умеренных и субтропических широтах северного полушария: по данным работы [289], суммарное содержание семи ПАУ в этих широтах составило 11 нг/м³. В экваториальной области восточной части Атлантического океана концентрации 11 ПАУ в приводном слое атмосферы изменялись в пределах 0,1... 0,2 нг/м³ [232]. Для Атлантического океана концентрации 3,4-БП в северном полушарии с широтой повышаются, а в южном полушарии — уменьшаются. В наиболее удаленных от побережья районах Атлантического океана по данным работы [117] они составляли $10^{-3} \dots 10^{-4}$ нг/м³. У побережья Антарктиды концентрации 3,4-БП ниже,

чем в умеренных и субантарктических широтах южного полушария, и составляют $2 \cdot 10^{-4}$ нг/м³. В районе тропиков в Тихом океане концентрация 3,4-БП составила $2 \dots 4 \cdot 10^{-2}$ нг/м³ [113] (см. табл. 4.1).

Резюмируя приведенные выше данные измерений содержания ПАУ, и прежде всего 3,4-БП, в воздухе фоновых районов, можно отметить следующее.

Все эти данные получены не в результате непрерывных стационарных измерений, а путем эпизодических, хотя и в отдельных случаях достаточно длительных (в течение месяцев) наблюдений. Кроме того, сопоставление данных, полученных разными авторами в разных странах на протяжении более чем 20-ти лет, представляется не вполне корректным, так как использованные при этом методы и стандарты не проходили межлабораторных сравнений. Замечание относится к данным не только об атмосферном воздухе, но и о других рассматриваемых природных средах.

Тем не менее, согласно имеющимся в мировой литературе данным, минимальные концентрации 3,4-БП в воздухе лежат в диапазоне $10^{-4} \dots 10^{-2}$ нг/м³ и наблюдаются в наиболее удаленных от районов промышленной деятельности местах — на побережье Антарктиды, в некоторых точках Мирового океана, Южной Америки (Боливия), на западе (некоторые национальные парки США) и севере (Аляска) Северной Америки.

Концентрации 3,4-БП от 10^{-2} нг/м³ и до нескольких нг/м³ характерны для Западной Европы, где общий региональный уровень загрязнения в целом выше.

4.1.2. Атмосферные осадки и выпадения

Определению ПАУ в атмосферных осадках посвящено сравнительно небольшое число публикаций. Так, в работе [179] приводится содержание шести ПАУ, включая и 3,4-БП, в воздухе и атмосферных осадках сельскохозяйственных областей в районе Великих озер (США) (табл. 4.4).

Из таблицы видно, что концентрации 3,4-БП изменяются в пределах 0,1... 3,1 нг/л при среднем значении 2 нг/л; концентрации других ПАУ имеют тот же порядок.

Таблица 4.4

Концентрация (нг/л) ПАУ в атмосферных осадках в районе Великих озер (США), 1980 г. [179]

ПАУ	Диапазон концентраций	Среднее значение
Антрацен	1,3—2,3	2
Фенантрен	2,0—2,3	2
Пирен	1,3—4,5	2
Тетрафен	2,6—3,1	3
3,4-Бензпирен	0,1—3,1	2

В шт. Орегон (США) содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в весенний период 1984 г. составляло в среднем 2,8 и 6 нг/л соответственно [224].

В Антарктиде на ст. Молодежная определено близкое по значению содержание 3,4-БП в верхнем слое снега (3 нг/л) [117].

Значительно более высокие концентрации ПАУ, изменяющиеся в широком диапазоне, были определены в пробах дождя и снега в Норвегии в 1974—1976 гг. Так, например, суммарное содержание двух изомеров бензфлуорантена (3,4- и 1,12-) и двух изомеров бензпирена (1,2- и 3,4-) составляли 50... 300 нг/л [107].

Результаты изучения поведения ПАУ во время продолжительных дождей в городских районах Нидерландов приведены в работах [298, 303]. Отмечено, что концентрации ПАУ в дожде убывают с течением времени в зависимости от условий протекания процесса. Вымывание ПАУ происходило из самого облака или из воздушного пространства под ним. Содержание 3,4-БП составляло 30... 37 нг/л у земной поверхности и на высоте 200 м. Средние концентрации 1,12-БПЛ, бензфлуорантенов, пирена (как и 3,4-БП) на этих уровнях были приблизительно одинаковы. Самые высокие концентрации в атмосферных осадках наблюдались для фенантрена и флуорантена.

По данным работы [5], содержание 3,4-БП в дождевых осадках над Тихим океаном колеблется от 5 до 209 нг/л (среднее 20 нг/л). Было показано, что вымывание 3,4-БП из атмосферы осадками происходило в основном в начальной стадии дождя: например 18 нг/л — в начале дождя и 5 нг/л — через 1,5 ч.

По данным работы [239], среди определяемых в дождевой воде ПАУ (фенантрен, хризен, флуорантен, пирен, 1,12-БПЛ, коронен) самое высокое содержание наблюдается для флуорантена (600 нг/л) самое низкое — для коронена (50 нг/л); концентрация фенантрена составляет 200, пирена — 350, хризена — 180, 1,12-БПЛ — 100 нг/л.

3,4-БП в сухих выпадениях на территорию СССР наиболее подробно был исследован для фоновых районов Литовской ССР. По данным работы [62], плотность атмосферных выпадений 3,4-БП в фоновых районах Литовской ССР в летнее время колеблется в пределах 0,02... 0,15 мкг/м²·месяц, а в зимнее — 0,15... 0,50 мкг/м²·месяц или 0,024... 0,18 и 0,18... 0,6 нг/см²·год. Следовательно, реальные среднегодовые плотности сухих выпадений 3,4-БП для этих фоновых районов выше летних и ниже зимних (приблизительно 0,2... 0,3 нг/см²·год). Для пригородных зон эти значения достигают 1,12 мкг/м²·месяц (или 1,34 нг/см²·год), для зон с отдельными источниками загрязнения — 0,73 мкг/м²·месяц (0,88 нг/см²·год) [61]. Данные о содержании 3,4-БП и других ПАУ в выпадениях на территории девяти гидрометеорологических станций Литовской ССР за 1977 г. представлены в табл. 4.5 наряду с данными для отдельных районов ВНР.

Как следует из табл. 4.5, в малоурбанизированных районах Прибалтики плотность атмосферных выпадений 3,4-БП составила

Таблица 4.5

Плотность выпадений ПАУ (мкг/(м²·мес)) на территории Литовской ССР и ВНР

ПАУ	Литовская ССР	ВНР					
		г. Дьер		г. Варпалота		г. Айка	
		зима	лето	зима	лето	зима	лето
3,4-БП	1,3—1,5	34,0	20,5	71,8	27,2	66,6	207,2
П	14,6—17,5	34,2	11,4	37,1	27,5	452,4	125,1
1,12-БПЛ	2,8—3,3	13,1	12,4	99,1	42,5	100,6	125,0
Т	—	64,0	23,9	34,3	154,7	1854,1	213,5
Ф	19,2—23,0	5,5	2,3	30,7	22,0	17,1	18,8
ФЛ	6,8—8,1	31,9	12,4	25,2	47,9	26,7	102,9
ХР	9,6—11,5	14,1	5,9	10,8	57,7	398,6	193,3
3,4-БФЛ	1,9—2,3	—	—	—	—	—	—
1,2-БП	1,9—2,3	40,6	20,5	12,9	14,7	8,3	55,0
ПЛ	1,0—1,2	15,4	8,0	145,2	102,4	95,6	49,8
1,2-5,6-ДБА	0,9—1,1	31,5	14,8	55,6	179,7	140,1	5,4
3,4-9,10-ДБП	0,9—1,1	2,8	4,8	44,0	30,2	36,0	60,7
К	0,5—0,6	3,4	2,5	127,5	39,8	27,1	95,8
1,2-3,4-ДБП	—	27,6	5,4	50,5	161,5	299,4	172,6
А	—	45,4	32,7	26,1	13,6	1818,4	198,0
20-МХ	—	18,0	11,0	136,1	80,3	92,3	146,0

1,3... 1,5 мкг/м²·месяц, т. е. 1,6... 1,8 нг/см²·год [61]. Плотность фенантрена в 15 раз больше, чем 3,4-БП, пирена и флуорантена — в 11 и 5 раз соответственно, хризена — в 7 раз, т. е. для полициклических ПАУ плотность меньше, чем для углеводородов с малым числом циклов. Суммарная плотность атмосферных выпадений 12 идентифицированных ПАУ составила 61 мкг/м²·месяц (63,2 нг/см²·год).

Для урбанизированных районов ВНР плотность выпадений 3,4-БП была существенно выше: летом 20... 27 мкг/м²·месяц, а в зимние месяцы 34... 72 мкг/м²·месяц [51]. Плотность выпадений других ПАУ также превышала аналогичные значения для Прибалтики.

Отношения концентраций ПАУ в атмосферных выпадениях этих районов рассчитаны по данным работ [51, 61] (табл. 4.6). Значения, определенные на территории ВНР, отличаются от аналогичных значений для Прибалтики и близки к характеристикам атмосферных выпадений для типично городских районов (табл. 4.7).

Расчетное значение плотности сухих выпадений 3,4-БП на территории фоновых районов Северной Америки при среднем содержании этого соединения в воздухе 0,5 нг/м³ составляет 16 нг/см²·год. Аналогичное значение для Западной Европы из расчета среднего содержания 3,4-БП в воздухе 1 нг/м³ составит 31,5 нг/см²·год. Над Мировым океаном при среднем содержании

Таблица 4.6

**Отношение концентраций ПАУ в атмосферных
выпадениях фоновых районов**

ПАУ/ПАУ	При- бал- тика	ВНР		ПАУ/ПАУ	При- бал- тика	ВНР	
		Дьер	Варна- лота			Дьер	Варна- лота
Ф/П	1,3	0,8	0,2	Т/3,4-БП	—	5,7	1,1
Ф/ФЛ	2,8	0,4	0,2	ХР/3,4-БП	7,4	2,1	0,2
Ф/1,12-БПЛ	6,8	0,5	0,2	1,2-БП/3,4-БП	1,5	0,5	1
П/ФЛ	2,1	0,5	1	3,4-БФЛ/3,4-БП	1,5	—	—
П/1,12-БПЛ	5,2	0,6	1	ПЛ/3,4-БП	0,8	3,8	0,4
Т/ФЛ	—	3,2	1,8	1,12-БПЛ/3,4-БП	2,1	1,6	0,6
ФЛ/1,12-БПЛ	2,4	1,1	1	1,2-5,6-ДБА/ 3,4-БП	0,7	6,6	0,7
3,4-БФЛ/ФЛ	0,3	—	—	К/3,4-БП	0,4	1,4	0,1
3,4-БФЛ/1,12-БПЛ	0,7	—	—	3,4-9,10-ДБП/ 3,4-БП	0,6	1,1	0,2
ХР/ФЛ	1,4	1,2	0,3	3,4-БП	—	—	0,3
Ф/3,4-БП	14,7	0,8	0,1	1,2-3,4-ДБП/ 3,4-БП	—	—	—
П/3,4-БП	11,2	1	0,6	3,4-БП	—	—	—
ФЛ/3,4-БП	5,2	1,8	0,6				

3,4-БП в воздухе $0,01 \text{ нг/м}^3$ плотность сухих выпадений в среднем составляет $0,32 \text{ нг/см}^2 \cdot \text{год}$. По данным работы [116], плотность выпадения 3,4-БП в фоновых районах ЕТС оценивалась как $10 \text{ нг/см}^2 \cdot \text{год}$.

Таблица 4.7

**Отношение концентраций ПАУ в атмосферных
выпадениях городских районов**

ПАУ/ПАУ	Цюрих (Ульичная пыль)	ВНР, Айка		ПАУ/ПАУ	Цюрих (Ульичная пыль)	ВНР, Айка	
		зима	лето			зима	лето
Ф/П	0,5	0,03	0,2	Т/3,4-БП	—	27,8	1
Ф/ФЛ	0,4	0,5	0,2	ХР/3,4-БП	—	5,9	0,9
Ф/1,12-БПЛ	—	0,1	0,2	1,2-БП/3,4-БП	1,4	0,1	0,3
П/ФЛ	0,7	17	1,2	ПЛ/3,4-БП	0,6	1,4	0,2
П/1,12-БПЛ	—	4,5	1	1,12-БПЛ/3,4-БП	—	1,5	0,6
Т/ФЛ	—	69,5	2	1,2-5,6-ДБА/3,4-БП	—	2,1	0,03
ФЛ/1,12-БПЛ	—	0,3	0,8	К/3,4-БП	—	0,4	0,5
ХР/ФЛ	—	14,7	1,8	3,4-9,10-ДБП/ 3,4-БП	—	0,5	0,3
Ф/3,4-БП	1,4	0,2	0,1	1,2-3,4-ДБП/ 3,4-БП	—	4,5	0,8
П/3,4-БП	2,7	6,8	0,6				
ФЛ/3,4-БП	3,7	0,4	0,5				

4.2. ПАУ в атмосфере, атмосферных осадках и выпадениях фоновых районов СССР и европейских стран—членов СЭВ

Программа комплексного фонового мониторинга, используемая в СССР и в странах—членах СЭВ в рамках сотрудничества по программе ГСМОС, предусматривает измерения содержания 3,4-БП в различных природных средах: атмосферном воздухе, атмосферных осадках, поверхностных водах, почвах, растительности. Авторами были начаты режимные наблюдения и за содержанием 1,12-БПЛ, который широко распространен в различных техногенных и природных объектах. Дополнительным обстоятельством для его включения в программу мониторинга, наряду с 3,4-БП, является возможность их одновременного аналитического определения.

Изучение распределения 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе и других природных средах в СССР проводилось в течение 1976—1985 гг. в ходе режимных и экспедиционных наблюдений. Режимные наблюдения начались на первой станции комплексного фонового мониторинга (СКФМ) Боровое (Северный Казахстан) в 1976 г. и были продолжены на СКФМ в Березинском, Кавказском, Приокско-террасном, Репетекском, Чаткальском, Сары—Челекском, Баргузинском, Астраханском биосферных заповедниках и на архипелаге Северная Земля.

Экспедиционные наблюдения проводились на территории СССР практически во всех перечисленных выше биосферных заповедниках и предшествовали режимным наблюдениям, и, кроме того, в Центрально-лесном, Кроноцком, Вильсандийском заповедниках, а также на о. Врангеля. Международные экспедиционные эксперименты по программе комплексного фонового мониторинга были проведены на территориях сотрудничающих стран—членов СЭВ: ВНР (1979 г.), ЧССР (1980 г.), НРБ (1982 г.), ГДР (1984 г.).

4.2.1. Уровни содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов СССР

В результате многолетних режимных и экспедиционных наблюдений за содержанием 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе на основе анализа среднесуточных концентраций получены среднеарифметические (\bar{X}) и медианные (Me) значения за месяц и за сезон, а также среднее содержание этих углеводородов в воздухе каждого региона за все годы наблюдений.

Ниже приведены данные об уровнях содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в фоновых районах различных географических регионов СССР.

Полярные районы. Исследования содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе о. Врангеля проводились по результатам экспедиционных наблюдений в апреле и мае 1984 г. Среднеарифметическое

содержание этих ингредиентов в воздухе (за один месяц) составило 0,009 (3,4-БП) и 0,012 (1,12-БПЛ) нг/м^3 . В мае 1984 г. в 13 пробах аэрозолей воздуха диапазон среднесуточных концентраций 3,4-БП составлял 0,001... 0,085 нг/м^3 , 1,12-БПЛ — 0,001... 0,109 нг/м^3 . Среднеарифметическое и медианное значения концентраций в это время составляли соответственно для 3,4-БП 0,017 и 0,007 нг/м^3 и для 1,12-БПЛ 0,020 и 0,009 нг/м^3 . Наблюдаемое различие между среднеарифметическими и медианными значениями свидетельствует о влиянии эпизодических выбросов.

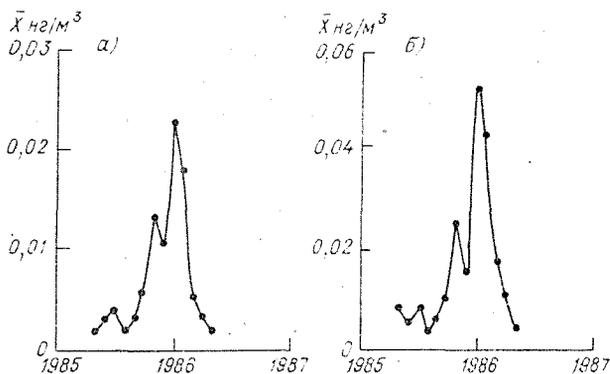


Рис. 4.1. Сезонный ход среднеемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в воздухе на архипелаге Северная Земля (купол Вавилова).

Приведенные значения хорошо согласуются с концентрациями, полученными для 3,4-БП на м. Барроу (Аляска) в марте — августе 1979 г. (0,007... 0,044 нг/м^3) [168].

Исследования содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе архипелага Северная Земля (купол Вавилова) также проводились во время экспедиционного эксперимента в апреле — мае 1984 г. Среднеарифметическое содержание каждого углеводорода составило 0,002 нг/м^3 .

Дальнейшее изучение загрязнения воздуха этого полярного района полициклическими углеводородами проводилось в течение года с мая 1985 г. Каждый месяц, за исключением двух, отбиралось от 6 до 14 проб. Диапазон полученных концентраций 3,4-БП составил 0,001... 0,590 нг/м^3 , 1,12-БПЛ — 0,001... 0,975 нг/м^3 . Среднеарифметические за месяц значения содержания 3,4-БП изменялись от 0,002 до 0,080 нг/м^3 , а 1,12-БПЛ от 0,004 до 0,145 нг/м^3 ; медианные — в пределах 0,001... 0,019 и 0,004... 0,059 нг/м^3 соответственно. Сезонный ход концентраций — максимум зимой и минимум летом — очень хорошо прослеживается для обоих углеводородов при любом способе определения средних концентраций (рис. 4.1). Среднее содержание 3,4-БП в аэрозолях воздуха за весь период наблюдения (13 месяцев) составляло 0,007 нг/м^3 , 1,12-БПЛ — 0,016 нг/м^3 .

Сравнение уровней концентраций 3,4-БП в воздухе на м. Барроу (Аляска) в августе и марте 1979 г. с уровнями на арх. Северная Земля в августе 1985 и марте 1986 гг. показало, что содержание 3,4-БП в воздухе архипелага в 5—6 раз ниже: 0,01; 0,03 и 0,002; 0,005 нг/м³ соответственно.

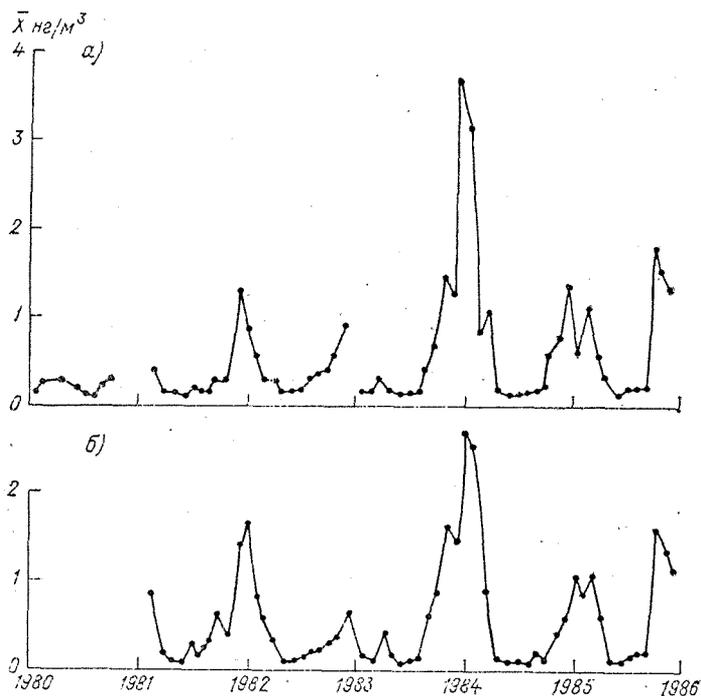


Рис. 4.2. Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в воздухе в Березинском БЗ.

Центральная и Восточная Европа. Наблюдения за содержанием ПАУ в воздухе проводились в Березинском БЗ в 1980—1985 гг. Минимальные концентрации 3,4-БП в летние месяцы (май—сентябрь) составили $3 \cdot 10^{-3}$ нг/м³, в зимние месяцы (ноябрь—март) они были значительно выше — $75 \cdot 10^{-3}$ нг/м³.

Среднемесячные (\bar{X}) концентрации 3,4-БП в летнее время года изменялись в пределах 0,04... 0,09 нг/м³, в зимние месяцы — в пределах 0,9... 3,6 нг/м³ (рис. 4.2).

Среднесезонные концентрации ПАУ различных биосферных заповедников приведены в п. 4.2.2.

Среднее содержание (\bar{X}) ПАУ в воздухе Березинского БЗ за шесть лет наблюдений составило 0,49 (3,4-БП) и 0,55 (1,12-БПЛ) нг/м³.

С января по декабрь 1984 г. в объединенных месячных пробах воздуха определялись не только 3,4-БП и 1,12-БПЛ, но и другие ПАУ (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Концентрация ($\text{нг}/\text{м}^3$) индивидуальных ПАУ в объединенных месячных пробах воздуха (Березинский БЗ, 1984 г.)

Месяц	Углеводород																
	Ф	ХР	Т	ФЛ	П	ЗМП	ЭП	ДМП	ДБА	1,2-БП	3,4-БФЛ	ПЛ	3,4-БП	1,12-БПЛ	АНТ	ДБП	К
Февраль	—	7,21	2,77	4,02	7,08	1,54	0,86	0,55	0,21	0,72	1,55	0,40	3,14	2,51	0,88	0,10	0,07
Март	0,24	3,58	0,76	1,50	3,80	1,02	—	—	0,08	0,74	1,29	0,11	0,84	0,89	0,27	0,13	0,20
Апрель	0,56	1,68	0,62	—	2,61	0,80	0,20	—	0,06	0,08	0,93	0,08	1,06	1,08	0,34	0,14	0,04
Май	—	—	0,04	0,47	0,16	0,06	0,04	0,04	0,003	—	0,21	0,02	0,23	0,19	0,02	—	—
Июль	—	—	0,02	0,99	0,12	0,09	0,05	0,03	0,005	—	0,23	0,01	0,11	0,14	0,005	—	—
Август	—	—	0,03	—	0,13	0,08	0,06	0,03	—	—	—	0,01	0,09	0,11	0,01	—	—
Сентябрь	—	—	0,05	—	0,16	0,08	0,05	0,03	—	—	—	0,02	0,16	0,16	0,02	—	—
Октябрь	—	—	0,05	—	0,17	0,09	0,06	0,04	—	—	—	0,02	0,16	0,14	0,03	—	—
Ноябрь	0,03	0,34	0,11	—	0,53	0,15	0,06	0,06	—	0,11	0,21	0,12	0,61	0,48	0,13	—	0,03
Декабрь	0,02	0,45	0,27	0,93	0,87	0,34	0,20	0,15	—	0,10	0,27	0,10	0,73	0,57	0,24	0,04	0,03

Определение содержания 3,4-БП в воздухе на ст. Прейла проводилось с 1983 по 1985 г. [10]. Уровень среднемесячных концентраций изменяется для летнего периода от 0,13 до 0,51 $\text{нг}/\text{м}^3$, для зимнего — от 0,28 до 1,6 $\text{нг}/\text{м}^3$. Минимальная концентрация 3,4-БП в период наблюдений составила 0,01 $\text{нг}/\text{м}^3$.

Ход среднемесячных концентраций за все время наблюдения приведен на рис. 4.3.

За все время наблюдений (36 месяцев) среднее содержание 3,4-БП составляло 0,51 $\text{нг}/\text{м}^3$, т. е. было практически такое же, как в Березинском БЗ.

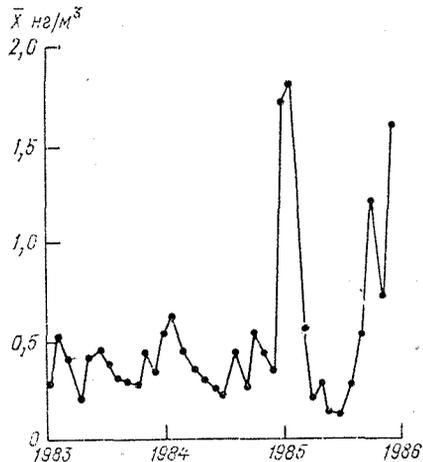


Рис. 4.3. Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП в воздухе на ст. Прейла.

Изучение содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе Приокско-террасного БЗ проводилось с марта 1984 г. по декабрь 1985 г., а также в мае — июне 1986 г. Здесь наблюдались самые высокие значения их концентраций по сравнению с другими обследованными фоновыми районами СССР.

Диапазон среднесуточных концентраций составлял 3,43... 0,010 $\text{нг}/\text{м}^3$ для 3,4-БП и 3,16... 0,017 $\text{нг}/\text{м}^3$ для 1,12-БПЛ. В зимние месяцы среднесуточные концентрации этих углеводородов часто достигали 1... 3 $\text{нг}/\text{м}^3$. Минимальные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ соответственно составили, $\text{нг}/\text{м}^3$: $28 \cdot 10^{-3}$ и $62 \cdot 10^{-3}$ (лето 1984 г.); $244 \cdot 10^{-3}$ и $369 \cdot 10^{-3}$ (зима 1984/85 г.); $88 \cdot 10^{-3}$ и $112 \cdot 10^{-3}$ (лето 1985 г.); $10 \cdot 10^{-3}$ и $17 \cdot 10^{-3}$ (лето 1986 г.). Сопоставление этих данных и полученных для других регионов показывает, что в воздухе Приокско-террасного БЗ наблюдается самое высокое содержание этих ингредиентов.

Ход среднемесячных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ за все время наблюдений приведен на рис. 4.4. Из рисунка видно, что зимние концентрации значительно превышали летние.

За все время наблюдений (21 месяц) среднее содержание 3,4-БП составляло 0,61 $\text{нг}/\text{м}^3$, а 1,12-БПЛ — 0,71 $\text{нг}/\text{м}^3$, т. е. из всех фоновых районов СССР было самым высоким.

Кроме 3,4-БП и 1,12-БПЛ в объединенных месячных пробах воздуха, отобранных в январе—декабре 1984 г., были определены и другие широко распространенные ароматические углеводороды (табл. 4.9).

Пробы воздуха в Центральном-лесном БЗ отбирались в июле 1985 г. Минимальные и максимальные среднесуточные концентра-

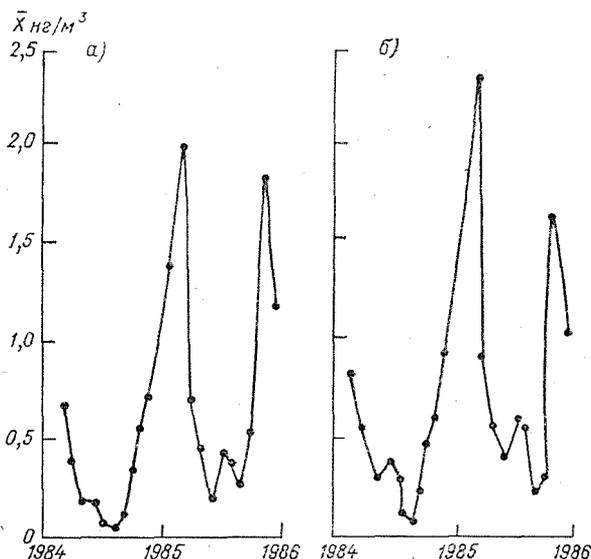


Рис. 4.4. Сезонный ход среднеемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а), и 1,12-БПЛ (б) в воздухе в Приокско-террасном БЗ.

ции 3,4-БП составляли соответственно 0,149 и 0,850, а 1,12-БПЛ — 0,222 и 0,665 $\text{нг}/\text{м}^3$. Среднеемесячное содержание \bar{X} этих ПАУ было достаточно высоким для летнего времени: 0,32 (3,4-БП) и 0,38 (1,12-БПЛ) $\text{нг}/\text{м}^3$.

В Астраханском БЗ пробы воздуха отбирались летом 1985 г. (экспедиционные данные), в декабре—марте и августе—сентябре 1986 г. В летние месяцы минимальные среднесуточные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ составляли $4 \cdot 10^{-3}$ $\text{нг}/\text{м}^3$. Среднеемесячные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ были невысокими и составляли соответственно 0,02... 0,05 и 0,03... 0,05 $\text{нг}/\text{м}^3$, а их средние за весь период наблюдений концентрации в воздухе Астраханского БЗ составляли 0,03 и 0,04 $\text{нг}/\text{м}^3$ соответственно.

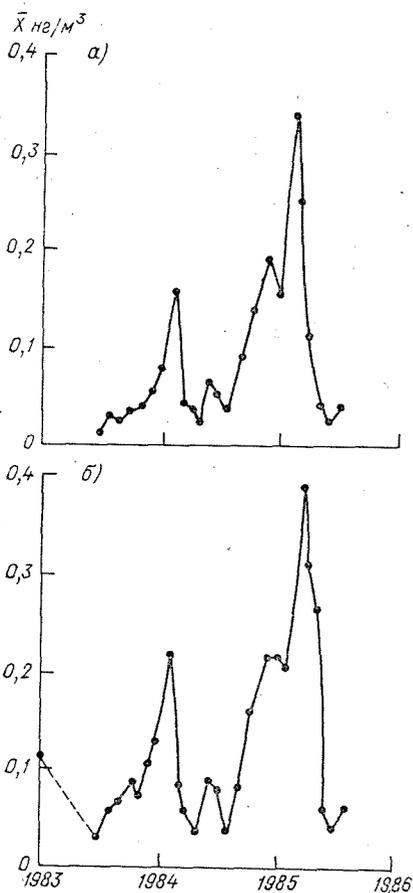
Горные районы Европейской и Азиатской территории СССР. Среднеарифметическое значение концентраций 3,4-БП в воздухе над ледником Абрамова (Памир) с марта по август 1985 г. составило 0,08 $\text{нг}/\text{м}^3$, что существенно больше, чем за тот же период на о. Врангеля или Северной Земле.

Таблица 4.9

Концентрация (нг/м³) индивидуальных ПАУ в среднемесячных пробах воздуха
(Приокско-террасный БЗ, 1984 г.)

Месяц	Углеводород																
	Ф	ХР	Т	ФЛ	П	ЗМП	ЭП	ДМП	ДБА	1,2- БП	3,4- БФЛ	ПЛ	3,4- БП	1,12- БПЛ	АНТ	ДБП	К
Март	0,33	1,01	0,25	0,46	1,23	0,54	0,19	0,03	0,10	0,15	0,38	0,08	0,67	0,81	0,22	0,07	0,11
Апрель	—	—	0,09	—	0,32	0,26	0,19	0,18	—	—	—	0,07	0,39	0,55	0,14	—	—
Май	—	—	0,07	—	0,23	0,10	0,04	0,04	—	—	—	0,03	0,18	0,26	0,04	—	—
Июнь	—	—	0,08	—	0,14	0,08	0,06	0,04	0,01	—	—	0,02	0,20	0,32	0,04	—	—
Июль	—	—	0,01	—	0,06	0,05	0,04	0,03	0,003	—	—	0,01	0,06	0,11	0,003	—	—
Август	—	—	—	—	0,06	0,06	0,03	0,02	—	—	—	—	0,04	0,10	—	—	—
Сентябрь	—	—	0,03	—	0,11	0,07	0,05	0,03	—	—	—	0,02	0,13	0,24	0,02	—	—
Октябрь	0,01	0,19	0,05	—	0,28	0,16	0,12	0,09	—	0,04	0,09	0,04	0,35	0,47	0,06	0,02	0,02
Ноябрь	0,05	0,49	0,16	—	0,32	0,20	0,12	0,12	—	0,09	0,20	0,07	0,57	0,55	0,18	0,05	0,05
Декабрь	0,02	0,46	0,20	0,79	0,44	0,26	0,17	0,12	—	0,10	0,23	0,10	0,73	0,87	0,23	0,05	0,05

В Кавказском БЗ измерения ПАУ проводились с сентября 1978 г. по сентябрь 1986 г., включая режимные и экспедиционные наблюдения сначала на кордоне Лаура (500 м над уровнем моря), а затем на ст. Аишхо (2200 м над уровнем моря).



Режимные наблюдения на кордоне Лаура проводились с сентября 1982 г. по июль 1985 г. Среднесуточные значения концентраций 3,4-БП в воздухе изменялись в интервале от 0,006 (июль 1983 г.) до 0,74 (февраль 1985 г.) нг/м³. Минимальные значения летних среднесуточных концентраций составляли: в 1983 г.— $6 \cdot 10^{-3}$ нг/м³; в 1984 г.— 11×10^{-3} нг/м³; в 1985 г.— 13×10^{-3} нг/м³.

Диапазон среднемесячных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ по материалам режимных наблюдений (сентябрь 1982 г.— август 1985 г.) составлял 0,015... 0,338 нг/м³. На рис. 4.5 представлен сезонный ход этих характеристик — повышенные концентрации в зимние месяцы и пониженные в летние. Наблюдается существенное увеличение среднемесяч-

Рис. 4.5. Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в воздухе в Кавказском БЗ.

ных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ зимой 1984/85 г. (соответственно 0,34 и 0,40 нг/м³) по сравнению с зимой 1983/84 г. (соответственно 0,16 и 0,22 нг/м³). Минимальные среднемесячные концентрации 3,4-БП в летние месяцы 1983, 1984, 1985 гг. составили соответственно 0,02; 0,03; 0,03 нг/м³; 1,12-БПЛ — 0,03; 0,04; 0,04 нг/м³.

За все время наблюдения (27 месяцев) среднее содержание 3,4-БП составило 0,07 нг/м³, 1,12-БПЛ — 0,10 нг/м³.

Дополнительную информацию о состоянии воздуха в Кавказском БЗ дают данные экспедиционных наблюдений, проведенных в сентябре 1978 и 1986 г., а также сопоставление этих данных с концентрациями 3,4-БП и 1,12-БПЛ, измеренными в воздухе кордона Лаура в сентябре—октябре 1982—1985 гг. (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Концентрация \bar{X} (нг/м³) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе
(кордон Лаура, Кавказский БЗ)

Период наблюдений	3,4-БП	1,12-БПЛ
IX—X 1978 г.	0,02	0,05
IX—X 1982 г.	0,04	0,06
IX 1983 г.	0,03	0,07
IX 1984 г.	0,09	0,08
IX 1985 г.	0,12	0,12
IX 1986 г.	0,01 (39)	0,03 (39)
	0,03 (42)	0,05 (42)

Примечание. В скобках — число измерений.

Согласно приведенным данным, повышенные концентрации этих ингредиентов наблюдались в сентябре 1984 г. и еще более высокие — в сентябре 1985 г.

В сентябре 1985 и 1986 гг. проводилось сравнение содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе на двух станциях Кавказского БЗ — кордона Лаура и ст. Аишхо (табл. 4.11).

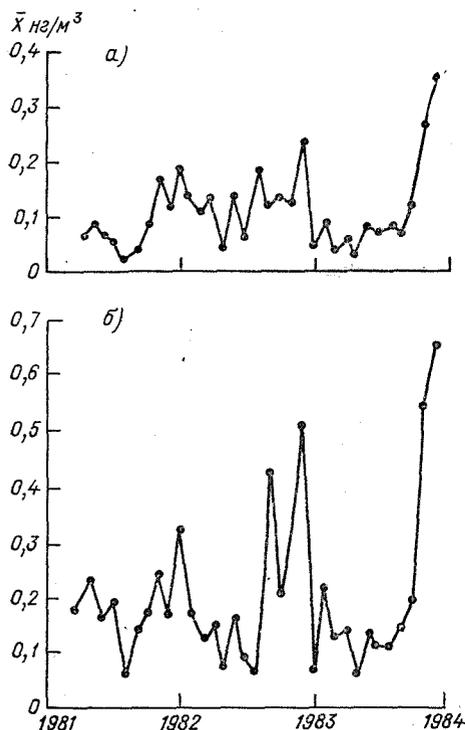
Таблица 4.11

Среднемесячные концентрации (нг/м³) 3,4-БП и 1,12-БПЛ на двух станциях Кавказского БЗ

Пункт наблюдения	Период наблюдения	Число измерений	3,4-БП		1,12-БПЛ	
			\bar{X}	Me	\bar{X}	Me
Кордон Лаура	IX 1985 г.	24	0,12	0,11	0,15	0,14
	IX 1986 г.	39	0,01	0,01	0,03	0,03
Ст. Аишхо	IX 1985 г.	28	0,10	0,08	0,15	0,14
	IX 1986 г.	28	0,01	0,01	0,03	0,02

Приведенные выше данные говорят о хорошем совпадении концентраций определяемых ПАУ на двух станциях Кавказского БЗ, т. е. о достаточной представительности места отбора. Обращает на себя внимание тот факт, что и на кордоне Лаура, и на ст. Аишхо в сентябре 1985 г. концентрации 3,4-БП были в 10 раз, а 1,12-БПЛ — в 5 раз выше, чем в сентябре 1986 г. С другой стороны, согласно табл. 4.10, значения концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе кордона Лаура в сентябре 1986 г., хорошо согласуются с теми же значениями для сентября 1978, 1982, 1983 гг. В сентябре 1985 г. (и в некоторой степени в сентябре 1984 г.) наблюдались аномальные концентрации ПАУ, что в большей мере проявилось в случае 3,4-БП, чем 1,12-БПЛ. Хорошая

сходимость медианных и среднеарифметических значений для сентября 1985 г. свидетельствует о том, что повышение средней концентрации ПАУ в воздухе было связано не с единичными большими выбросами, а с равномерным ходом их высоких значений. Наиболее вероятное объяснение этого — низкая степень превращения 3,4-БП (и в некоторой степени 1,12-БПЛ) в воздухе Кавказского БЗ в сентябре 1985 г. или в достаточно равномерном дополнительном привносе ПАУ в период экспедиционных наблюдений 1985 г. Последнее в какой-то степени согласуется с данными табл. 4.10, свидетельствующими о более высоком уровне концентраций ПАУ в воздухе Кавказского БЗ в 1984—1985 гг.



Определение содержания широкого спектра ПАУ для Кавказского БЗ, так же, как и для других фоновых районов, проводилось с января по декабрь 1984 г. (табл. 4.12).

Средняя Азия. Режимные наблюдения ПАУ в воздухе Репетекского БЗ проводились с 1981 по 1984 г. Минимальные летние среднесуточные концен-

трации 3,4-БП и 1,12-БПЛ составили $6 \cdot 10^{-3}$ и $16 \cdot 10^{-3}$ нг/м^3 соответственно; минимальные зимние концентрации — $9 \cdot 10^{-3}$ и $19 \cdot 10^{-3}$ нг/м^3 соответственно. Максимальные среднесуточные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ составили 1,08 и 2,10 нг/м^3 соответственно (декабрь 1983 г.).

Рис. 4.6. Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в воздухе Репетекского БЗ.

Максимальные среднемесячные концентрации \bar{X} 3,4-БП наблюдались в зимние месяцы 0,17... 0,35 нг/м^3 и минимальные в летние месяцы — 0,02... 0,04 нг/м^3 (рис. 4.6).

Содержание 3,4-БП в воздухе Сары-Челекского БЗ измерялось в течение семи месяцев 1985 г. Минимальное среднемесячное содержание составило 0,023, максимальное — 0,5, а среднее за все время наблюдений — 0,12 нг/м^3 (табл. 4.13).

Содержание 3,4-БП в воздухе Чаткальского БЗ измерялось в 1983—1985 гг. Минимальное среднемесячное содержание соста-

Таблица 4.12

Концентрация (нг/м³) индивидуальных ПАУ в среднемесячных пробах воздуха
(Кавказский БЗ, 1984 г.)

Месяц	Углеводород																
	Ф.	ХР	Т	ФЛ	П	ЗМП	ЭП	ДМП	ДБА	1,2- БП	3,4- БФЛ	ПЛ	3,4- БП	1,12- БПЛ	АНТ	ДБП	К
Январь	0,10	—	0,04	—	0,29	0,25	0,18	0,08	0,01	0,05	0,30	—	0,08	0,13	0,04	—	—
Февраль	—	0,29	0,03	—	0,50	0,34	0,16	—	0,02	—	0,56	0,03	0,16	0,22	0,06	0,03	0,02
Март	—	0,69	—	—	0,37	0,53	—	—	0,02	—	0,34	—	0,04	0,08	0,02	—	—
Апрель	—	—	—	—	0,17	0,14	0,13	0,09	—	—	—	0,003	0,03	0,06	0,01	—	—
Июль	—	—	0,02	—	0,21	0,10	0,05	—	—	—	—	—	0,05	0,08	—	—	—
Сентябрь	—	—	—	—	0,10	0,13	0,10	0,04	—	—	—	0,01	0,09	0,08	0,02	—	—
Октябрь	—	—	—	—	0,47	0,15	0,07	0,04	—	—	—	0,01	0,15	0,16	0,01	—	—
Декабрь	—	—	0,03	—	0,39	0,38	0,21	0,06	—	—	—	0,01	0,20	0,22	0,02	—	—

Таблица 4.13

Концентрация (нг/м³) 3,4-БП в воздухе в Сары-Челекском и Чаткальском БЗ

БЗ	Месяц												Средне- годовая	Средняя много- летняя	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII			
1985 г.															
Серы-Челекский	0,062	0,045	0,023	0,14	0,032	—	—	—	0,50	0,062	—	—	0,12		
1983 г.															
Чаткальский	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,11	—	—	—	0,10		
1984 г.															
	0,34	0,27	0,18	0,18	0,04	0,22	0,24	0,04	—	0,16	—	—	0,19		
1985 г.															
	0,40	—	0,13	0,13	0,13	0,26	0,18	0,29	—	—	—	—	0,22	0,17	

Таблица 4.14

Концентрация (нг/м³) индивидуальных ПАУ в среднемесечных пробах воздуха (СКФМ Боровое, 1984 г.)

Месяц	Углеводород																
	Ф	ХР	Т	ФЛ	П	ЗМП	ЭП	ДМП	ДБА	1,2- БП	3,4- БФЛ	ПЛ	3,4- БП	1,12- БПЛ	АНТ	ДБП	К
Февраль	0,61	10,4	0,11	—	1,17	0,48	0,35	0,22	0,11	0,38	1,81	0,06	0,43	0,62	0,13	0,10	0,10
Июнь	—	—	0,02	—	0,08	0,05	0,04	0,02	0,001	—	—	0,002	0,03	0,04	0,01	—	—
Июль	—	—	0,01	—	0,05	0,02	0,01	—	0,001	—	—	0,001	0,04	0,06	0,003	—	—
Август	—	—	—	—	0,08	0,04	0,03	0,02	—	—	—	0,005	0,06	0,05	0,007	—	—
Ноябрь	0,01	0,31	0,08	0,12	0,30	0,13	0,05	0,03	—	0,06	0,11	0,04	0,27	0,34	0,07	0,02	0,02

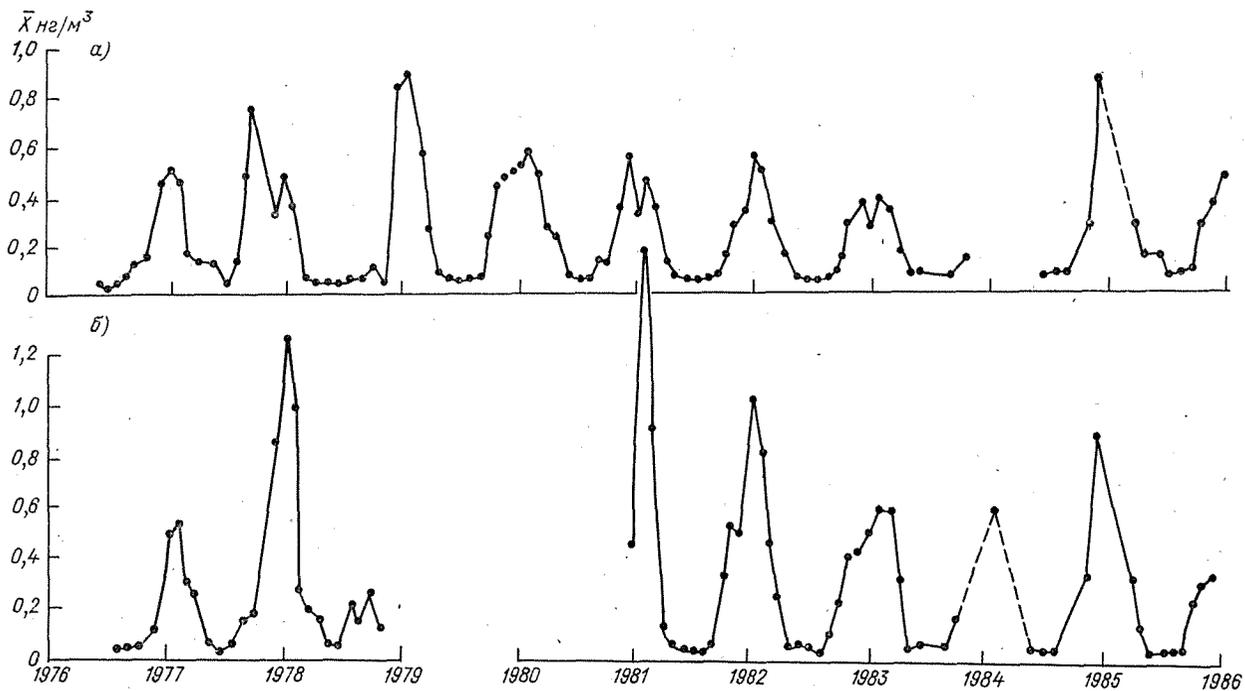


Рис. 4.7. Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в воздухе на ст. Боровое.

вило 0,04, максимальное — 0,40, а среднее за все время наблюдений — 0,17 нг/м^3 (см. табл. 4.13).

Северный Казахстан. Определение ПАУ в воздухе на СКФМ Боровое проводилось с июля 1976 г. по декабрь 1985 г. при отборе в среднем 8—10 проб в месяц. Минимальная концентрация 3,4-БП в летние месяцы (май—сентябрь) составила $3 \cdot 10^{-3}$, в зимние (ноябрь—март) — $15 \cdot 10^{-3}$ нг/м^3 .

Среднемесячные концентрации \bar{X} 3,4-БП имеют достаточно равномерный сезонный ход в диапазоне 0,01... 0,89 нг/м^3 (рис. 4.7),

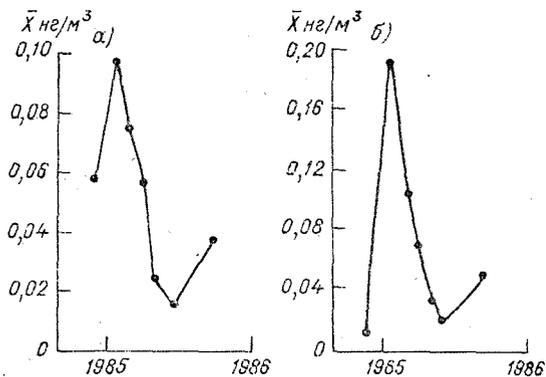


Рис. 4.8. Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в воздухе в Баргузинском БЗ.

причем летние концентрации изменяются в интервале 0,01... 0,06, зимние — 0,34... 0,89 нг/м^3 .

Среднее содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе СКФМ Боровое за десять лет наблюдений составило соответственно 0,22 и 0,41 нг/м^3 (97 и 74 мес. наблюдений).

Результаты определения еще 15 ПАУ приведены в табл. 4.14 и обсуждаются в п. 4.2.4.

Восточная Сибирь и Дальний Восток. Определение содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе Баргузинского заповедника проводилось с декабря 1984 г. по ноябрь 1985 г. (61 измерение за 7 месяцев). Среднесуточные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ достигали наиболее высокого значения в феврале 1985 г. — 0,116 и 0,249 нг/м^3 соответственно. Минимальные концентрации этих углеводородов зимой 1984-85 г. составляли $19 \cdot 10^{-3}$ и $61 \cdot 10^{-3}$, летом 1985 г. — $7 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-3}$ нг/м^3 соответственно.

Сезонный ход среднемесячных концентраций \bar{X} этих ПАУ приведен на рис. 4.8. Из рисунка видно, что концентрация 3,4-БП зимой возрастала до 0,10, а летом убывала до 0,01 нг/м^3 , а 1,12-БПЛ изменялась соответственно до 0,19 и 0,02 нг/м^3 .

Среднесезонные концентрации \bar{X} зимой 1984/85 г. 3,4-БП и 1,12-БПЛ составили соответственно 0,08 и 0,14 нг/м^3 , летом 1985 г. — 0,03 и 0,04 нг/м^3 соответственно. Среднее содержание идентифицируемых ПАУ за все время наблюдений — 0,05 и 0,08 нг/м^3 .

4.2.2. Сезонные изменения содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов СССР

В п. 4.2.1 представлены уровни среднемесячных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов различных географических регионов СССР. Анализ этих значений показывает, что в воздухе фоновых районов СССР в летние периоды концентрация 3,4-БП изменяется в диапазоне 0,01... 0,5 нг/м³, а 1,12-БПЛ — 0,02... 0,6 нг/м³. В зимние месяцы концентрации выше летних, но соотношение зимних и летних концентраций зависит от фонового района.

Среднесезонные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ представлены в табл. 4.15, где наряду со среднеарифметическими (\bar{X}) приведены и медианные (Me) значения.

Сопоставление этих значений может дать информацию о характере изменения среднесуточных концентраций. В тех случаях, когда наблюдается плавный ход среднесуточных концентраций, среднеарифметические значения практически совпадают с медианными. А в тех случаях, когда при том же числе наблюдений имеются отдельные большие выбросы ПАУ, происходит увеличение \bar{X} , а Me не изменяется. Таким образом, расхождение между \bar{X} и Me свидетельствует о неравномерном характере загрязнения. Большое расхождение связано с наличием более интенсивных отдельных выбросов. Так, например, как следует из табл. 4.15, этим отличаются зимние периоды 1981/82 г. и 1983/84 г. для Березинского БЗ. По этим же соображениям закономерности сезонных колебаний уровней определяемых углеводородов лучше прослеживаются при анализе медианных значений концентраций в теплые (май—сентябрь) и холодные (ноябрь—март) периоды года.

По данным табл. 4.15 были получены диапазоны среднесезонных концентраций 3,4-БП (табл. 4.16). Диапазоны сезонных медианных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в фоновых районах СССР составляют 0,02... 0,12 и 0,03... 0,22 нг/м³ соответственно для теплого периода года; 0,04... 1,55 и 0,07... 1,42 нг/м³ соответственно для холодного периода, причем медианные зимние концентрации 3,4-БП превышают летние для СКФМ Боровое и Березинского БЗ в среднем в 12 раз, для Приокско-террасного БЗ — в 7 раз, для Репетекского и Кавказского БЗ в 3 раза (более сглаженный сезонный ход).

Несколько иные закономерности наблюдаются в случае 1,12-БПЛ. Для СКФМ Боровое, Репетекского и Кавказского БЗ, т. е. для более южных фоновых районов увеличение зимних концентраций по отношению к летним такое же, как и для 3,4-БП, в то время, как в фоновых районах средних широт (Березинский и Приокско-террасный БЗ) превышение зимних концентраций 1,12-БПЛ над летними практически в 2 раза меньше, чем в случае 3,4-БП. Это различие можно объяснить фотохимическими свойствами углеводородов: 3,4-БП легко вступает в фотохимические взаимодействия, может быстро превращаться под влиянием

Таблица 4.15

Среднесезонные концентрации (нг/м³) 3,4-БП и 1,12-БПЛ
в аэрозолях воздуха ряда фоновых районов СССР

Место наблюдений	Период наблюдений	3,4-БП		1,12-БПЛ	
		\bar{X}	Me	\bar{X}	Me
Полярные районы					
Архипелаг Северная Земля	IV—V 1984 г.	0,002	—	0,002	—
	Лето 1985 г.	0,003	0,003	0,006	0,005
	Зима 1985/86 г.	0,014	0,008	0,031	0,012
о. Врангеля	IV—V 1984 г.	0,009	—	0,012	—
Центральная и восточная части ЕТС					
Березинский БЗ	Лето 1980 г.	0,15	0,09	—	—
	Лето 1981 г.	0,12	0,10	0,25	0,22
	Зима 1981/82 г.	0,73	0,47	0,82	0,56
	Лето 1982 г.	0,06	0,06	0,10	0,08
	Зима 1982/83 г.	0,73	0,62	0,59	0,49
	Лето 1983 г.	0,08	0,07	0,24	0,15
	Зима 1983/84 г.	2,06	1,55	1,86	1,42
	Лето 1984 г.	0,15	0,12	0,16	0,13
	Зима 1984/85 г.	0,88	0,78	0,83	0,67
	Лето 1985 г.	0,13	0,07	0,15	0,11
	Зима 1985 г.	1,45	1,34	1,24	1,20
Ст. Прейла	Лето 1983 г.	0,48	—	—	—
	Зима 1983/84 г.	0,38	—	—	—
	Лето 1984 г.	0,22	—	—	—
	Зима 1984/85 г.	0,98	—	—	—
	Лето 1985 г.	0,27	—	—	—
Приокско-террасный БЗ	Лето 1984 г.	0,13	0,11	0,22	0,19
	Зима 1984/85 г.	1,13	1,00	1,39	0,76
	Лето 1985 г.	0,37	0,29	0,46	0,38
	Зима 1985 г.	1,47	1,42	1,34	1,05
	Лето 1986 г.	0,06	0,04	0,10	0,08
Астраханский БЗ	Зима 1985/86 г.	0,03	0,03	0,04	0,04
	Лето 1986 г.	0,05	0,03	0,05	0,03
Горные районы					
Кавказский БЗ	Лето 1983 г.	0,03	0,02	0,05	0,05
	Зима 1983/84 г.	0,05	0,04	0,12	0,07
	Лето 1984 г.	0,06	0,05	0,07	0,06
	Зима 1984/85 г.	0,24	0,22	0,28	0,27
	Лето 1985 г.	0,04	0,03	0,05	0,05
Памир (ледник Абрамова)	III—VIII 1985 г.	0,08	—	—	—

Место наблюдений	Период наблюдений	3,4-БП		1,12-БПЛ	
		\bar{X}	Me	\bar{X}	Me

Средняя Азия

Репетекский БЗ	Лето 1981 г.	0,05	0,03	0,16	0,09
	Зима 1981/82 г.	0,14	0,14	0,20	0,17
	Лето 1982 г.	0,09	0,06	0,16	0,09
	Зима 1982/83 г.	0,11	0,07	0,24	0,15
	Лето 1983 г.	0,06	0,04	0,11	0,08
	Зима 1983/84 г.	0,31	0,29	0,60	0,45
	Лето 1984 г.	0,07	—	—	—
Сары-Челекский БЗ	Зима 1984/85 г.	0,08	—	—	—
	Лето 1985 г.	0,03	—	—	—
Чаткальский БЗ	Зима 1984/85 г.	0,30	—	—	—
	Лето 1985 г.	0,10	—	—	—

Северный Казахстан

Боровое	Лето 1976 г.	0,04	0,06	0,05	0,03
	Зима 1976/77 г.	0,45	0,32	0,36	0,47
	Лето 1977 г.	0,10	0,07	0,08	0,06
	Зима 1977/78 г.	0,37	0,35	0,88	0,83
	Лето 1978 г.	0,03	0,02	0,13	0,06
	Зима 1978/79 г.	0,74	0,55	—	—
	Лето 1979 г.	0,05	0,03	—	—
	Зима 1979/80 гг.	0,49	0,38	—	—
	Лето 1980 г.	0,07	0,05	—	—
	Зима 1980/81 г.	0,41	0,37	1,08	0,96
	Лето 1981 г.	0,02	0,02	0,05	0,04
	Зима 1981/82 г.	0,42	0,34	0,70	0,58
	Лето 1982 г.	0,05	0,04	0,08	0,05
	Зима 1982/83 г.	0,31	0,23	0,52	0,46
	Лето 1983 г.	0,06	0,04	0,08	0,07
	Лето 1984 г.	0,04	0,03	0,05	0,04
	Зима 1984 г.	0,55	0,37	0,63	0,47
	Лето 1985 г.	0,08	0,03	0,07	0,05
Зима 1985 г.	0,40	0,32	0,41	0,29	

Восточная Сибирь и Дальний Восток

Баргузинский БЗ	Зима 1984/85 г.	0,08	0,08	0,14	0,10
	Лето 1985 г.	0,03	0,02	0,04	0,02

Примечание. Лето — V—IX месяцы, зима — XI—III месяцы.

Таблица 4.16

Среднесезонные концентрации ($\text{нг}/\text{м}^3$) 3,4-БП в воздухе для ряда фоновых районов СССР

Район наблюдений	\bar{X}		Me	
	лето	зима	лето	зима
Полярные районы				
Северная Земля о. Врангеля	0,002—0,003 0,009	0,014 —	0,003 —	0,008 —
Центральная и восточная части ЕТС				
Березинский БЗ	0,06—0,15	0,73—2,06	0,06—0,12	0,47—1,55
Ст. Прейла	0,22—0,48	0,38—1,17	—	—
Приокско-террасный БЗ	0,13—0,37	1,13—1,47	0,04—0,29	1—1,42
Астраханский БЗ	0,05	0,03	0,03	0,03
Горные районы				
Кавказский БЗ	0,03—0,06	0,05—0,24	0,02—0,05	0,04—0,22
Памир (ледник Абра- мова)	0,08	—	—	—
Средняя Азия				
Репетекский БЗ	0,05—0,09	0,11—0,31	0,03—0,06	0,07—0,29
Сары-Челекский БЗ	0,03	0,08	—	—
Чаткальский БЗ	0,1	0,3	—	—
Северный Казахстан				
Боровое	0,02—0,10	0,31—0,74	0,02—0,07	0,23—0,55
Восточная Сибирь и Дальний Восток				
Баргузинский БЗ	0,03	0,08	0,02	0,08

УФ-излучения в присутствии озона и кислорода воздуха, в то время, как 1,12-БПЛ — более устойчивое соединение (см. п. 1.2).

В воздухе СКФМ Боровое, Репетекском и Кавказском БЗ фотохимическое окисление 3,4-БП под влиянием солнечной радиации происходит практически и летом и зимой. В этих районах разница между летними и зимними концентрациями должна быть связана в основном с уменьшением выбросов в атмосферу из отопительных систем. Поэтому уменьшение летних концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ по сравнению с зимними здесь должно быть примерно одинаковым. Иная картина может наблюдаться в воздухе фоновых районов более северных регионов. Здесь фотохимическое разложение 3,4-БП происходит в основном летом и обуславливает уменьшение его содержания в воздухе летом по сравнению с зимой, наряду с уменьшением его поступления из антропогенных источников. Уменьшение летних концентраций 1,12-БПЛ из-за его

фотохимической устойчивости связано преимущественно с уменьшением выбросов. Следовательно, для этих районов разница между летними и зимними концентрациями 1,12-БПЛ менее заметна.

Помимо сказанного, увеличение концентрации ПАУ в воздухе в зимний период может быть связано с уменьшением количества осадков и с образованием инверсий, особенно в условиях континентального климата. Возможно, именно этим объясняется значительная амплитуда сезонных колебаний в воздухе СКФМ Боровое. Влияние метеорологических условий на содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе этой фоновой станции наблюдалось в течение большого промежутка времени. Установлено, что среднесуточные концентрации этих двух углеводородов росли при глубоких инверсиях, сопровождавшихся резким увеличением давления, уменьшением температуры и слабым ветром; понижение их концентрации в приземном слое воздуха до минимальных зарегистрированных значений отмечалось при циклонических и переходных формах атмосферной циркуляции и продолжительных осадках.

Анализ большого количества данных о среднесуточных концентрациях 3,4-БП и 1,12-БПЛ показывает, что содержание 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов, в основном, несколько превалирует над содержанием 3,4-БП. В качестве примера можно привести отношения концентраций 1,12-БПЛ и 3,4-БП, полученные для летних (май—август) и зимних (ноябрь—февраль) периодов 1981—1984 гг. (табл. 4.17).

Как видно из приведенных данных, в воздухе фоновых районов содержание 1,12-БПЛ стабильно выше содержания 3,4-БП в 1,1—2,6 раза. В зимние месяцы это отношение несколько меньше, чем в летние. Полученный результат не противоречит литературным данным. В фоновых районах, например на Барроу (Аляска),

Таблица 4.17

Отношение концентраций 1,12-БПЛ и 3,4-БП в воздухе для ряда фоновых районов СССР

Место наблюдений	Период наблюдений (лето)	Отношение концентраций	Период наблюдений (зима)	Отношение концентраций
Боровое	1981 г.	1,8	1981/82 г.	1,7
	1982 г.	1,5	1982/83 г.	1,6
	1983 г.	1,5	1983/84 г.	1,4
	1984 г.	1,3		
Березинский БЗ	1981 г.	1,9	1981/82 г.	1,1
	1982 г.	1,4	1982/83 г.	1,1
	1983 г.	1,5	1983/84 г.	0,9
	1984 г.	1,3		
Репетекский БЗ	1981 г.	2,6	1981/82 г.	1,3
	1982 г.	1,1	1982/83 г.	2,1
	1983 г.	2,6		

среднее значение отношения 1,12-БПЛ/3,4-БП составляло весной 2,3, осенью — 1,0 [168]. Такая же закономерность, но более ярко выраженная, была отмечена и для воздуха городов США [272], что объяснялось большим вкладом продуктов неполного сгорания топлива в зимние месяцы года.

В выбросах различных производств концентрация 1,12-БПЛ чаще всего меньше, чем 3,4-БП; исключением являются выбросы двигателей внутреннего сгорания, где, как правило, содержание 1,12-БПЛ выше [80]. Поэтому в объяснении причин преобладания 1,12-БПЛ над 3,4-БП в воздухе фоновых районов нельзя не учитывать влияние как выбросов двигателей внутреннего сгорания, усиливающееся летом, так и продуктов неполного сгорания топлива зимой. В результате летом увеличивается содержание 1,12-БПЛ и уменьшается содержание 3,4-БП, что приводит к увеличению отношения 1,12-БПЛ/3,4-БП; зимой наблюдается обратный эффект. Закономерность распределения этих ПАУ в воздухе фоновых районов может быть объяснена также и с позиций различия фотохимической активности этих углеводородов. Более стабильный 1,12-БПЛ имеет большую возможность сохраниться в атмосфере, в то время как фотохимически активный 3,4-БП испытывает значительные превращения, особенно в летнее время года.

4.2.3. Динамика изменения содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в приземном слое в фоновых районах СССР

Оценка современного состояния природных сред и особенно прогноз его изменения находятся в прямой зависимости от тенденции изменения фонового содержания загрязняющих веществ. Выявление таких тенденций является одной из главных задач комплексного фонового мониторинга [39, 40]. В частности, большой интерес представляет изучение трендов содержания наиболее распространенного канцерогенного углеводорода 3,4-БП в приземном слое атмосферы фоновых районов.

В настоящее время, имея достаточно большое количество данных о концентрации этого углеводорода в атмосфере фоновых районов СССР, можно проводить такие исследования. Рассмотрим направленность изменения минимального фонового уровня углеводородов, свободного от влияния антропогенных воздействий, и направленность изменения среднегодовых концентраций, уровень которых находится в зависимости от постоянных антропогенных привносов, особенно для территорий, подвергающихся интенсивному техногенному воздействию.

Первая направленность должна быть наиболее ярко выражена при анализе минимальных летних концентраций 3,4-БП в воздухе районов, удаленных от локальных источников загрязнения. Такой ход рассуждений базируется на следующих соображениях.

Как показывают опыт авторов и литературные данные [10, 182, 183], в летние периоды наблюдается значительное уменьшение концентрации 3,4-БП в воздухе фоновых районов по сравнению

с зимними. Кроме того, для летних месяцев характерен более равномерный, сглаженный ход суточных концентраций 3,4-БП в воздухе, чем для зимних. Стабильность среднесуточных летних концентраций в пределах одного сезона позволяет более уверенно выявить направленность общего процесса. На минимальных среднесуточных летних концентрациях не сказываются случайные и временные привносы воздушных масс из районов локального загрязнения. По ним удобно следить за изменением уровня фона.

В табл. 4.18 приведены минимальные среднесуточные летние концентрации 3,4-БП в воздухе на СКФМ Боровое за период 1977—1985 гг. и аналогичные данные для других фоновых станций.

Таблица 4.18

Минимальные летние среднесуточные концентрации 3,4-БП ($\times 10^{-3}$ нг/м³) в воздухе фоновых районов СССР

Фоновый район	Период режимных наблюдений (год)									
	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	
Боровое	7	3	8	9	3	5	9	9	3	
Березинский БЗ	—	—	—	11	27	3	15	40	19	
Репетекский БЗ	—	—	—	—	7	6	14	—	—	
Кавказский БЗ	—	—	—	—	—	—	6	11	13	

Как видно из таблицы, за девять лет начиная с 1977 г. минимальные летние концентрации 3,4-БП в воздухе на СКФМ Боровое колеблются вокруг медианного значения, составляющего $7 \cdot 10^{-3}$ нг/м³. Ни положительной, ни отрицательной динамики этих значений не наблюдается.

Такая тенденция прослеживается при анализе минимальных летних среднесуточных концентраций 3,4-БП по всем изучаемым фоновым районам СССР (включая Боровое). Медианное значение для всех приведенных в таблице минимальных летних концентраций 3,4-БП равно $9 \cdot 10^{-3}$ нг/м³. Анализ направленности отклонений от этого значения свидетельствует об отсутствии выраженного тренда уровня фона, 3,4-БП. Увеличивается только абсолютное значение этих концентраций для воздуха Березинского БЗ (медианное значение минимальных летних среднесуточных концентраций равно $17 \cdot 10^{-3}$ нг/м³). Собранные за три года наблюдений данные о минимальных концентрациях в воздухе Репетекского и Кавказского БЗ пока не позволяют судить о существовании тренда минимального фоновое уровня 3,4-БП.

Минимальные летние среднесуточные концентрации 1,12-БПЛ в воздухе по наблюдениям на СКФМ Боровое и в Березинском БЗ показаны в табл. 4.19.

Из таблицы видно, что за семь лет наблюдений за содержанием 1,12-БПЛ в воздухе СКФМ Боровое значения минимальных

Таблица 4.19

**Минимальные летние среднесуточные концентрации
1,12-БПЛ ($\times 10^{-3}$ нг/м³)**

Фоновый район	Период режимных наблюдений (год)						
	1977	1978	1981	1982	1983	1984	1985
Боровое	5	12	6	4	18	8	7
Березинский БЗ	—	—	47	7	34	59	25

летних концентраций этого углеводорода, как и в случае 3,4-БП, незначительно колеблются около их медианного значения $7 \cdot 10^{-3}$ нг/м³. Ни положительной, ни отрицательной динамики не наблюдается. Практически те же закономерности выявлены для минимальных летних концентраций 1,12-БПЛ в воздухе Березинского БЗ за пять лет детального наблюдения. Увеличивается лишь абсолютное значение этих концентраций до медианного значения, равного $34 \cdot 10^{-3}$ нг/м³, так как очевидно сказывается близость высокоиндустриальных районов Западной Европы. Никакого тренда изменения концентраций не наблюдается.

Обращает на себя внимание тот факт, что минимальные летние концентрации 1,12-БПЛ в воздухе этих фоновых районов достаточно близки по значениям: $4 \cdot 10^{-3}$ нг/м³ для СКФМ Боровое и $7 \cdot 10^{-3}$ нг/м³ для Березинского БЗ, а минимальные концентрации 3,4-БП для обоих районов (см. табл. 4,18) равны $3 \cdot 10^{-3}$ нг/м³, что близко к минимальным концентрациям 1,12-БПЛ.

Тенденцию изменения уровня минимального фона в зимний период можно проследить по динамике минимальных среднесуточных зимних концентраций. Анализ зимних концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ даже в воздухе фоновых районов достаточно затруднен из-за наличия частых и резких выбросов в отдельные дни наблюдения. Однако и в этом случае на минимальных среднесуточных концентрациях меньше сказываются отдельные привносы из мест локального загрязнения. В табл. 4.20 представлены минимальные среднесуточные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воз-

Таблица 4.20

**Минимальные зимние среднесуточные концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ
($\times 10^{-3}$ нг/м³) в воздухе СКФМ Боровое**

Углеводороды	Период режимных наблюдений								Me
	1977	1977—1978	1978—1979	1979—1980	1980—1981	1981—1982	1982—1983	1985	
3,4-БП	57	62	75	10	66	48	54	90	60
1,12-БПЛ	94	165	41	—	—	108	124	88	101

духе СКФМ Боровое, определенные в зимний период (ноябрь — март). В 1977 г. наблюдения велись с января по март, в 1985 г. — в ноябре и декабре.

Значения минимальных среднесуточных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе СКФМ Боровое за восемь зимних периодов позволяют говорить об отсутствии выраженной направленности изменения концентраций этих углеводородов. В данном случае для 3,4-БП, например, правильнее было бы сказать, что его минимальные зимние концентрации незначительно колеблются вокруг их медианного значения $60 \cdot 10^{-3}$ нг/м³ (наименьшее значение для рассмотренных зимних периодов составляет $10 \cdot 10^{-3}$ нг/м³). Аналогичный вывод об отсутствии строгой направленности процесса изменения минимальных зимних концентраций можно сделать и для 1,12-БПЛ.

Таким образом, анализ среднесуточных минимальных летних и зимних концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ свидетельствует скорее об отсутствии направленного тренда уровня минимального фона этих соединений в воздухе ряда фоновых районов СССР за последние 5—10 лет.

Наименьшее из минимальных летних среднесуточных значений концентраций 3,4-БП в воздухе фоновых районов СССР составляет $3 \cdot 10^{-3}$ нг/м³, в том числе и для воздуха СКФМ Боровое. Минимальная зимняя среднесуточная концентрация 3,4-БП в воздухе той же СКФМ с 1977 по 1985 гг. составила $10 \cdot 10^{-3}$ нг/м³.

Сравнение этих значений с минимальными концентрациями 3,4-БП, определенными в воздухе фоновых районов НРБ ($2 \cdot 10^{-3}$ нг/м³, май 1982 г.) и ЧССР ($15 \cdot 10^{-3}$ нг/м³, июль — август 1980 г.), а также сопоставление с литературными данными о наиболее типичных минимальных концентрациях 3,4-БП в приземном слое для США ($10 \cdot 10^{-3}$ нг/м³) [182, 183], Аляски ($7 \cdot 10^{-3}$ нг/м³) [168], Боливии ($10 \cdot 10^{-3}$ нг/м³) [155] и Западной Европы ($10 \cdot 10^{-3}$ нг/м³) [148, 154, 155] показывает, что значения концентрации 3,4-БП в приземном слое в интервале $(1 \dots 10) \times 10^{-3}$ нг/м³ можно считать глобальным фоном для суши северного полушария. В работе [3] это значение оценивалось как $35 \cdot 10^{-3}$ нг/м³.

Несколько иная тенденция в изменении уровня содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе тех же фоновых районов прослеживается в случае учета антропогенного влияния, проявляющегося в резком эпизодическом увеличении содержания этих соединений в отдельные дни наблюдений. Так, например, анализ не минимальных, а среднегодовых концентраций 3,4-БП в воздухе Березинского БЗ за 1981—1985 гг. показал постепенное увеличение этих значений:

Год	1981	1982	1983	1984	1985
\bar{X} нг/м ³	0,296	0,362	0,527	0,907	0,737
Me нг/м ³	0,148	0,296	0,386	0,420	0,529

Аналогичная закономерность наблюдается для 1,12-БПЛ:

Год	1982	1983	1984	1985
\bar{X} нг/м ³	0,372	0,542	0,766	0,684
<i>Me</i> нг/м ³	0,297	0,188	0,339	0,693

Приведенные данные свидетельствуют о достаточно существенном положительном тренде уровня среднегодовых концентраций этих углеводородов в воздухе Березинского БЗ в случае учета всех эпизодов антропогенного привноса (среднеарифметические значения) и без учета самых высоких концентраций, которые могут явиться результатом случайных выбросов ПАУ в атмосферу (медианные значения).

Последующий анализ среднесезонных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе Березинского БЗ (см. табл. 4.15) показал, что постепенное увеличение содержания этих углеводородов связано с положительным трендом зимних концентраций \bar{X} и *Me*. Уровни летних концентраций не изменяются. Аналогичная картина наблюдается и для медианных значений наиболее типичных минимальных среднесуточных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ. В летние периоды уровни этих концентраций в течение 1980—1985 гг. практически не изменяются. В зимние периоды происходит постепенное повышение этих уровней от 0,225 до 0,780 нг/м³ для 3,4-БП и от 0,250 до 0,700 нг/м³ для 1,12-БПЛ.

Такая же тенденция прослеживается и для воздуха на ст. Прейла. Среднегодовые концентрации \bar{X} 3,4-БП изменяются здесь от 0,38 нг/м³ в 1983 г. и 0,40 нг/м³ в 1984 г. до 0,76 нг/м³ в 1985 г. Соответствующие им медианные значения — 0,39; 0,42 и 0,53 нг/м³ [10]. Данные табл. 4.15 свидетельствуют о том, что этот рост связан с постепенным увеличением уровня среднесезонных зимних концентраций.

На основании результатов трехлетних наблюдений за средними зимними концентрациями можно отметить тенденцию роста содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ и в воздухе Репетекского БЗ (см. табл. 4.15). Анализ медианных значений наиболее типичных минимальных концентраций показывает их постепенный рост в зимние периоды только в случае 1,12-БПЛ (0,030; 0,075 и 0,160 нг/м³).

Аналогичная картина наблюдается и для Кавказского БЗ (1983—1985 гг.) с той разницей, что увеличение медианных значений наиболее типичных минимальных зимних концентраций прослеживается не только для 1,12-БПЛ (0,035; 0,030 и 0,090 нг/м³), но и для 3,4-БП (0,025; 0,020; 0,090 нг/м³). Помимо этого можно говорить и о возможном небольшом росте аналогичных летних концентраций 3,4-БП (0,020; 0,030 и 0,030 нг/м³) и 1,12-БПЛ (0,040; 0,040 и 0,060 нг/м³). Последний факт, вообще говоря, свидетельствует о возможном эффекте накопления этих углеводородов в воздухе биосферного заповедника, однако для окончательного вывода авторы не располагают достаточным количеством данных.

Сравнительный анализ среднегодовых концентраций \bar{X} 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе СКФМ Боровое не выявил какого-либо тренда. Эти концентрации в течение длительного времени изменялись в основном в диапазоне 0,200... 0,300 нг/м³. Такой же вывод можно сделать по результатам анализа среднесезонных концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе СКФМ Боровое (см. табл. 4.15).

Таким образом, минимальный фоновый уровень содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов СССР на протяжении ряда лет наблюдений остается без изменения, в то время как уровень среднегодовых концентраций этих же углеводородов, который находится в зависимости от постоянных антропогенных привносов, особенно в зимние периоды, практически непрерывно растет, особенно в районах, подверженных интенсивному индустриальному влиянию.

4.2.4. Содержание ПАУ в воздухе фоновых районов СССР

Согласно современным представлениям о патогенных воздействиях ПАУ, необходимо определять возможно большее число этих соединений в природных объектах. Особое внимание следует обращать на производные, которые часто обладают более сильными канцерогенными свойствами, чем их незамещенные аналоги. Такой подход является оправданным не только с позиций выявления суммарного канцерогенного риска, но и для получения дополнительных критериев оценки качества природной среды.

В связи с этим с 1984 г. проведены систематические исследования качественного состава ПАУ в органическом веществе аэрозолей воздуха фоновых районов. Объектами изучения были месячные объединенные пробы аэрозолей воздуха Березинского, Приокско-террасного, Кавказского БЗ и СФМ Боровое (см. табл. 4.8, 4.9, 4.12, 4.14). Диапазоны концентраций ПАУ, определенных для каждого фонового района представлены в табл. 4.21.

Из таблицы видно, что идентифицировались в основном незамещенные три — гексациклические ПАУ, характеризующие антропогенное загрязнение природных сред в результате пиролитической переработки органического сырья. Из замещенных ПАУ определялись пирены: 3-метилпирен, идентифицируемый многими исследователями в воздухе городов и в выхлопных газах, и более сложные производные — 3-этилпирен и диметилпирен.

Полнее всего (до 17 индивидуальных соединений) ПАУ определялись в зимний период в более урбанизированных регионах — Березинском и Приокско-террасном БЗ (см. табл. 4.8, 4.9, 4.12, 4.14). Наблюдается отчетливо выраженный сезонный ход всех ПАУ: концентрации в летние месяцы уменьшаются примерно на порядок по сравнению с зимними. В летних пробах надежно определяются только ПАУ с высоким квантовым выходом люминесценции (3,4-БП, перилен, антантрен), а также ПАУ, присутствующие в больших количествах (1,12-БПЛ, пирен, его гомологи).

Таблица 4.21

Диапазон концентраций ПАУ (нг/м³) в месячных объединенных пробах аэрозолей воздуха фоновых районов СССР (1984 г.)

ПАУ	Березинский БЗ	Приокско-террасный БЗ	СКФМ Боровое	Кавказский БЗ
Фенантрен	0,02—0,56	0,01—0,33	0,01—0,61	0,10
Хризен	0,34—7,21	0,19—1,01	0,31—10,4	0,29—0,69
Тетрафен	0,02—2,77	0,01—0,25	0,01—0,11	0,02—0,04
Флуорантен	0,47—4,02	0,46—0,79	0,12	—
Пирен	0,12—7,80	0,06—1,23	0,05—1,17	0,10—0,50
3-Метилпирен	0,06—1,54	0,05—0,54	0,02—0,48	0,10—0,53
Этилпирен	0,04—0,86	0,03—0,19	0,01—0,35	0,10—0,18
Диметилпирен	0,03—0,55	0,02—0,18	0,02—0,22	0,04—0,09
1,2-5,6-Дибензантрацен	0,003—0,21	0,003—0,10	0,001—0,11	0,01—0,02
1,2-Бензпирен	0,08—0,74	0,04—0,15	0,06—0,38	0,05
3,4-Бензфлуорантен	0,21—1,55	0,09—0,38	0,11—1,81	0,34—0,56
Перилен	0,01—0,40	0,01—0,10	0,001—0,06	0,003—0,03
3,4-Бензпирен	0,09—3,14	0,04—0,73	0,04—0,43	0,04—0,20
1,12-Бензперилен	0,11—2,51	0,10—0,87	0,04—0,62	0,08—0,22
Антрацен	0,005—0,88	0,003—0,23	0,003—0,13	0,01—0,06
3,4-9,10-Дибензпирен	0,04—0,14	0,02—0,07	0,02—0,10	0,03
Коронен	0,03—0,20	0,02—0,11	0,02—0,10	0,02

Суммарное содержание незамещенных ПАУ было определено в аэрозольной составляющей воздуха фоновых районов для зимнего периода. Среднесезонный вклад каждой группы ПАУ составил: трициклических — 4 %; тетрациклических — 62 %; пентациклических — 21 %; гексациклических — 12 %, гептациклических — 1 %, т. е. с увеличением числа циклов вклад соответствующей группы ПАУ в суммарное содержание в аэрозольной составляющей снижается (за исключением трициклических ПАУ). Если же учесть, что содержание трициклических ПАУ (антрацена и фенантрена) в газовой фазе более чем в 30 раз превышает их содержание в аэрозольной [154], то вывод о большем относительном вкладе ПАУ с малым числом циклов в загрязнение воздуха фоновых районов, по сравнению с полициклическими структурами, выглядит обоснованным.

Полученные данные сравнивались с концентрациями ПАУ, определенными в аэрозолях городского воздуха практически аналогичным методом [100]. Оказалось, что закономерность, отмеченная для воздуха фоновых районов, характерна и для аэрозолей городского воздуха: относительный вклад полициклических ПАУ невелик.

На основании приведенных выше данных наблюдений определены отношения концентраций индивидуальных ПАУ в аэрозолях воздуха фоновых районов СССР и проведено сравнение этих отношений с данными, описанными в литературе для аэрозолей воздуха ряда фоновых районов мира (табл. 4.22 и 4.23) [148, 155, 168, 196, 280, 286].

Таблица 4.22

Отношение концентраций ПАУ в аэрозолях воздуха
фоновых районов мира

ПАУ/ПАУ	СССР	Аляска		Боливия	США	ГДР
		март	август			
Ф/А	—	12	1,7	—	9,2	—
Ф/П	0,1	0,4	0,6	—	0,2	—
Ф/ФЛ	0,1	0,4	0,6	—	0,2	—
Ф/1,12-БПЛ	0,1	1,7	1,7	—	0,6	—
П/ФЛ	0,93	1	1,1	0,7—1,1	—	2,1
П/1,12-БПЛ	1,1	4,4	2,9	—	2,5	1,4
Т/ФЛ	0,7	0,1	—	—	1,4	0,4
ФЛ/1,12-БПЛ	1,6	28	4,1	—	—	0,6
3,4-БФЛ/ФЛ	0,5	—	—	—	—	1,8
3,4-БФЛ/1,12-БПЛ	0,8	—	—	—	—	1,2
ХР/ФЛ	1,8	0,3	0,2	—	0,1	3,3

Таблица 4.23

Отношение концентраций ПАУ в воздухе фоновых
районов мира

ПАУ/ПАУ	СССР	Аляска		США	ГДР
		март	август		
Ф/3,4-БП	0,1	4	1,7	4,4	—
П/3,4-БП	0,5—13,7	10	2,9	20	1,3
ФЛ/3,4-БП	—	10	2,8	18,8	0,6
Т/3,4-БП	0,1—0,9	—	—	26	0,3
ХР/3,4-БП	—	2,7	0,5	1,8	2
1,2-БП/3,4-БП	—	7	—	5,6	0,4
3,4-БФЛ/3,4-БП	—	—	—	—	1,1
ПЛ/3,4-БП	0,5	0,3	—	—	0,2
1,12-БПЛ/3,4-БП	0,8—2,5	2,3	1	8	0,9
1,2-5,6-ДБА/3,4-БП	—	—	—	4,8	—
К/3,4-БП	0,02—0,24	1,7	2	—	0,07
3,4-9,10-ДБП/3,4-БП	—	—	—	—	0,07

При сопоставлении данных табл. 4.22 и 4.23 с данными об отношениях концентраций ПАУ в источниках эмиссии и в загрязненном атмосферном воздухе (см. табл. 2.3—2.5, 2.8, 2.9) можно проследить некоторую закономерность в ряду источник эмиссии — загрязненный воздух — воздух фоновых районов. В частности, в перечисленных выше объектах достаточно постоянными остаются отношения П/ФЛ и 3,4-БФЛ/ФЛ, а также Т/ФЛ и 3,4-БФЛ/1,12-БПЛ. Их значения в основном колеблются около единицы. Практически постоянным при переходе от источника эмиссии к загрязненному, а затем и к фоновому воздуху, остается

и отношение ПЛ/3,4-БП, составляющее десятые доли единицы. Такие соотношения ПАУ для природных сред фоновых районов можно рассматривать в качестве своеобразных реперов антропогенного воздействия.

Сопоставление данных табл. 4.22 и 4.23 с данными табл. 2.8 и 2.9 показывает, что при переходе от городского воздуха к фоновому достаточно резко возрастают отношения П/3,4-БП и ФЛ/3,4-БП — от десятых долей единицы до десятков, что объясняется существенным уменьшением содержания 3,4-БП в фоновом воздухе. В табл. 4.24 представлены отношения концентраций дру-

Таблица 4.24

Отношение концентраций ПАУ в городском и фоновом воздухе

ПАУ/ПАУ	Городской воздух [252, 272]	Воздух в фоновых районах СССР
Ф/А	1,2	—
П/ФЛ	0,9	0,4—0,6
Т/ХР	0,36	0,1—0,4
1,2-БП/3,4-БП	1,7	0,1—1
ФЛ+П/Ф+А	3	1,9—8
ФЛ+П/Т+ХР	2,5	0,1—8
ФЛ+П/метил-(ФЛ+П)	5,4	0,7—7,9
ФЛ+П/диметил-(ФЛ+П)	10,2	3,6—23,6
ХР/метил-ХР	2,4	—
ХР/диметил-ХР	3,9	—

гих ПАУ для фоновом и городском воздухе. Данные таблицы свидетельствуют о том, что представленные здесь отношения концентраций, обнаруженных в городском и фоновом воздухе углеводородов также находятся практически в одном диапазоне; однако по этим данным не удается выделить ярко выраженные реперные соединения.

Сезонное изменение отношений ПАУ (табл. 4.25) прослеживается в основном для отношения 1,12-БПЛ/3,4-БП. Это отношение для Березинского и Приокско-террасного БЗ несколько повышается в летние месяцы по сравнению с зимними. Это может быть связано с описанной ранее для Березинского и Приокско-террасного БЗ различной степенью уменьшения концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе в летний период. Содержание 3,4-БП, обладающего повышенной фотохимической активностью, летом уменьшается более резко, чем содержание более стабильного 1,12-БПЛ. Кроме этого, на увеличение отношения 1,12-БПЛ/3,4-БП может оказывать влияние рост интенсивности автомобильного движения летом, в результате чего увеличиваются выбросы 1,12-БПЛ,

Таблица 4.25

*6

Сезонный ход отношений концентраций ПАУ в аэрозолях воздуха ряда фоновых районов СССР (1984 г.)

Месяц	Березинский БЗ						Приокско-террасный БЗ					
	Т/3,4-БП	П/ФЛ	П/3,4-БП	П/1,12-БПЛ	1,12-БПЛ/3,4-БП	К/3,4-БП	Т/3,4-БП	П/ФЛ	П/3,4-БП	П/1,12-БПЛ	1,12-БПЛ/3,4-БП	К/3,4-БП
Февраль	0,9	1,9	2,5	3,1	0,8	0,02						
Март	0,9	2,5	4,5	4,3	1,1	0,24	0,37	2,7	1,8	1,5	1,2	0,16
Апрель	0,6	—	2,5	2,4	1,0	0,04	0,23	—	0,8	0,6	1,4	—
Май	0,2	0,3	0,7	0,8	0,8	—	0,39	—	1,3	0,9	1,4	—
Июнь							0,40	—	0,7	0,4	1,6	—
Июль	0,2	0,1	1,1	0,8	1,3	—	0,17	—	1,0	0,5	1,8	—
Август	0,3	—	1,4	1,2	1,2	—	—	—	1,5	0,6	2,5	—
Сентябрь	0,3	—	1,0	1,0	1,0	—	0,23	—	0,8	0,5	1,8	—
Октябрь	0,3	—	1,0	1,2	0,9	—	0,14	—	0,8	0,6	1,3	0,06
Ноябрь	0,2	—	0,9	1,1	0,8	0,05	0,28	—	0,6	0,6	1,0	0,09
Декабрь	0,3		1,2	1,5	0,8		0,27	—	0,6	0,5	1,2	—

а также уменьшаются выбросы с высоким относительным содержанием 3,4-БП из отопительных систем. Отношения П/1,12-БПЛ, Т/3,4-БП и П/3,4-БП в воздухе Березинского БЗ в летние месяцы несколько уменьшаются, очевидно, за счет уменьшения содержания П и Т по сравнению с 3,4-БП.

Описанные здесь сопоставления являются первой попыткой обобщения данных по относительным концентрациям ПАУ в воздухе фоновых районов.

Исследования отношений концентраций ПАУ в воздухе фоновых районов следует развивать в плане сравнения их значений для различных источников эмиссии. Именно на этом пути вероятнее всего найти критерии оценки вклада того или иного индустриального источника даже на уровне фоновых концентраций, не говоря уже об арбитражных экстремальных ситуациях, когда наблюдаются значительные локальные выбросы в атмосферу. При правильном выборе реперных отношений ПАУ, обработке большего числа проб и длительном наблюдении можно ближе подойти к вопросу об определении источников эмиссии ПАУ в воздухе того или иного района.

4.2.5. Содержание ПАУ в воздухе фоновых районов европейских стран-членов СЭВ

Во время проведения совместных экспедиционных экспериментов на территории сотрудничающих стран — членов СЭВ осуществлялась полная программа комплексного фонового мониторинга и, в частности, проводилось определение 3,4-БП, 1,12-БПЛ и некоторых других ПАУ. Исследовались фоновые районы ВНР — Сарваш и Кечкемет (1979 г.), ЧССР — Кошетице (1980 г.), НРБ — Ропатамо (1982 г.), ГДР — Нойглобзов (1984 г.). В ВНР и НРБ параллельно проводились наблюдения в городах Будапеште и Бургасе. Обобщенные данные этих исследований приведены в табл. 4.26.

Изучение содержания ПАУ в атмосферном воздухе ВНР было предметом многолетних исследований Государственного института гигиены и санитарии. Показано, что в формировании загрязнения воздушного пространства населенных пунктов за счет ПАУ основную роль играют отопление, промышленность и автотранспорт. Большое место в этих работах уделено загрязнению ПАУ атмосферного воздуха Будапешта, где в зеленых зонах концентрация 3,4-БП достигала 20—25 нг/м³, в новом жилом квартале — 11 нг/м³, а в районе с интенсивным автомобильным движением — 60 нг/м³ [51].

Анализ среднесуточных концентраций 3,4-БП в приземном воздухе на фоновых станциях Сарваш и Кечкемет (рис. 4.9) за весь период наблюдений показал, что максимальные концентрации составляли соответственно 2,2 и 1,9 нг/м³, а в пригороде Будапешта — 9 нг/м³. Минимальные концентрации соответственно составили 0,3; 0,1 и 0,76, а средние — 0,69; 0,63 и 3,28 нг/м³.

Во время проведения экспедиционного эксперимента колебания среднесуточных концентраций 3,4-БП были вызваны резким изменением метеоусловий. Содержание 3,4-БП понижалось до минимальных значений в дни прихода холодных масс воздуха, сопровождающихся дождями. Максимальные концентрации 3,4-БП наблюдались в периоды мощных инверсий или при устойчивом северо-западном переносе в пограничном слое атмосферы.

Была установлена удовлетворительная корреляционная связь между 3,4-БП и SO_2 в воздухе Сарваша ($0,59 \pm 0,11$) и между

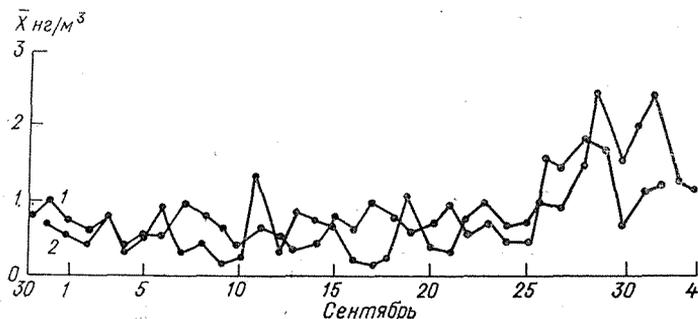


Рис. 4.9. Ход среднесуточной концентрации 3,4-БП в воздухе в (1) Сарваше и (2) Кечкемете в 1979 г.

3,4-БП и свинцом в воздухе Кечкемета ($0,51 \pm 0,15$). Несколько слабее она была между 3,4-БП и кадмием.

Среднесуточные концентрации 3,4-БП в воздухе Кошетице во время проведения экспедиционного эксперимента изменялись от 0,02 до 0,72 нг/м^3 (рис. 4.10). В этот период метеорологическая обстановка характеризовалась интенсивной циклонической

Таблица 4.26

Концентрация (нг/м^3) 3,4-БП (числитель) и 1,12-БПЛ (знаменатель) в воздухе фоновых и урбанизированных районов НРБ, ВНР, ГДР, ЧССР по данным международных экспедиционных экспериментов

Район наблюдений	Период наблюдений	n	Концентрация	
			\bar{x}	Me
НРБ, Ропотамо	Май 1982 г.	20	0,08/0,13	0,08/0,11
НРБ, Бургас	Май 1982 г.	13	0,14/0,31	0,13/0,36
ВНР, Сарваш	Август—октябрь 1979 г.	35	0,69/—	0,57/—
ВНР, Кечкемет	Август—сентябрь 1979 г.	35	0,63/—	0,56/—
ВНР, Будапешт пригород	Август—сентябрь 1979 г.	36	3,28/—	2,12/—
ГДР, Нойглобзов	Май 1984 г.	18	0,56/0,52	0,47/0,49
ЧССР, Кошетице	Июнь—июль 1980 г.	25	0,20/—	0,17/—

Примечание. n — число суток, в течение которых проводились непрерывные измерения.

деятельностью над Средней Европой с обильным выпадением осадков и способствовала эффективному очищению атмосферы от примесей. В дождливые периоды отмечалось понижение содержания 3,4-БП в воздухе до значений 0,04... 0,06 нг/м³. В последовавший период сухой малооблачной погоды (устойчивая стратификация атмосферы, слабые ветры) концентрации 3,4-БП в воздухе постепенно возрастали.

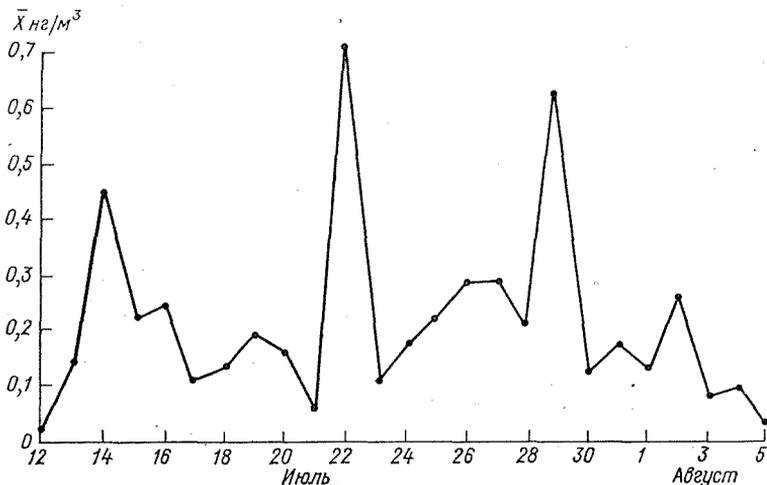


Рис. 4.10. Ход среднесуточной концентрации 3,4-БП в воздухе на ст. Кошетице (ЧССР) в июле—августе 1980 г.

Среднемесячная концентрация аэрозолей 3,4-БП в районе Кошетице за период эксперимента составила 0,2 нг/м³, что соответствует средним литературным данным для сельскохозяйственных районов Европы.

В результате систематических исследований в одном из районов Софии [219] было показано, что наблюдается отчетливо выраженная сезонная зависимость уровней 3,4-БП в атмосфере: летом среднемесячное значение составило 0,5 нг/м³, зимой — 13 нг/м³. Была установлена обратная пропорциональная зависимость концентрации 3,4-БП от суммарной солнечной радиации и прямая пропорциональная зависимость от количества пыли. Наблюдалась значительная зависимость от метеорологических факторов, например увеличение содержания 3,4-БП при температурных инверсиях.

Одной из задач международного эксперимента, проведенного в мае 1982 г., было определение содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе двух районов — Ропотамо (фоновая станция на побережье Черного моря) и г. Бургас. Результаты определений приведены на рис. 4.11 и 4.12, откуда следует, что среднесуточные значения 3,4-БП и 1,12-БПЛ для г. Бургас изменялись в диапазоне 0,002... 0,355 и 0,011... 0,742 нг/м³ соответственно, а для станции Ропотамо — 0,009... 0,164 и 0,04... 0,324 нг/м³ соответственно.

Среднемесячные значения (см. табл. 4.26) в целом близки к аналогичным данным для фоновых станций СССР.

Концентрации 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов НРБ приблизительно в 2... 2,5 раза выше, чем концентрация 3,4-БП.

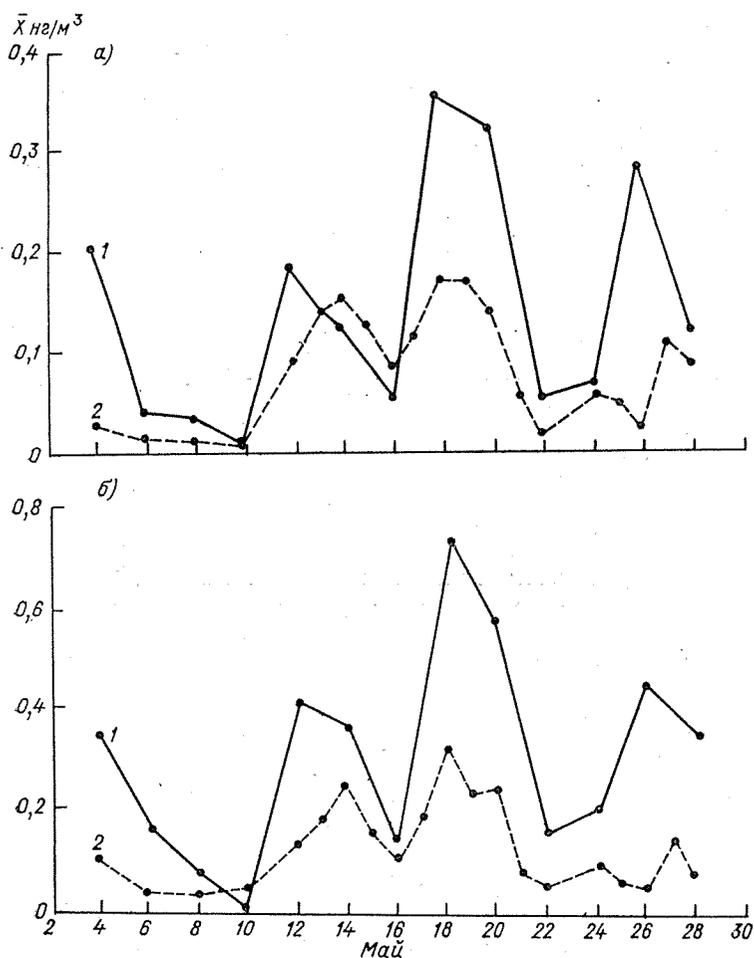


Рис. 4.11. Ход среднесуточной концентрации 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в приземном слое в Бургасе (1) и Ропотамо (2) в мае 1982 г.

Коэффициент корреляции концентраций этих углеводородов оказался достаточно высоким и равным 0,9.

В ГДР совместный экспедиционный эксперимент был проведен в мае 1984 г. на территории фоновой станции Нойглобзов. Результаты измерений, представленные на рис. 4.12, показывают, что среднесуточные значения концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе изменялись в пределах 0,218... 0,975 и 0,243... 0,836 ng/m^3

соответственно. Среднемесячные концентрации составили соответственно 0,558 и 0,524 нг/м³ (см. табл. 4.26), что заметно больше, чем в воздухе фоновых районов СССР в мае.

В период эксперимента была выявлена взаимосвязь между направлением переноса воздуха и концентрацией этих углеводородов в приземном слое атмосферы. Наиболее высокие концентрации, наблюдались с 14 по 21 мая 1984 г., когда господствовал восточный и южный перенос воздуха из промышленных районов Европы, а наиболее низкие концентрации — когда преобладал северный перенос.

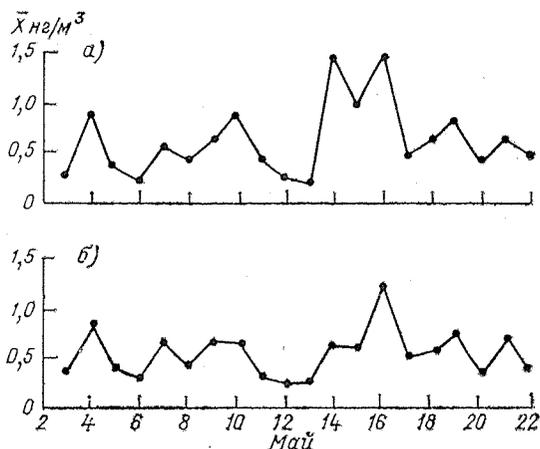


Рис. 4.12. Ход среднесуточной концентрации 3,4-БП (а) и 1,12-БП (б) в воздухе на ст. Нойглобзов (ГДР) в мае 1984 г.

В аэрозольной составляющей воздуха ст. Нойглобзов наряду с 3,4-БП и 1,12-БП были определены и другие ПАУ (табл. 4.27). Из таблицы видно, что наиболее разнообразно представлены тет-

Таблица 4.27

Концентрация (нг/м³) ПАУ в объединенной месячной пробе аэрозолей воздуха на ст. Нойглобзов (ГДР)

ПАУ	Концентрация	ПАУ	Концентрация
Фенантрен	0,13	1,2-Бензпирен	0,20
Тетрафен	0,15	3,4-Бензфлуорантен	0,61
Хризен	1,12	Перилен	0,13
Флуорантен	0,34	1,12-бензперилен	0,52
Пирен	0,73	Антрацен	0,22
3-Метилпирен	0,42	3,4-9,10-Дибензпирен	0,04
Диметилпирен	0,30	Коронен	0,04
Этилпирен	0,11		
3,4-Бензпирен	0,56	Всего	5,66

рациклические ПАУ, составляющие 56 % общего содержания ПАУ; пентациклические ПАУ составляют 27 %, гексациклические — 14 %, а гептациклический коронен — менее 1 %. Обнаружение широкого спектра антропогенных ПАУ, которые в данном случае являлись преобладающими соединениями, также свидетельствует о заметном влиянии антропогенных выбросов на фоновое загрязнение воздуха в районе ст. Нойглобзов.

4.2.6. Пространственное распределение концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе Евразии

Анализ многолетних данных фонового мониторинга, полученных в ходе режимных и экспедиционных наблюдений, позволяет сделать некоторые обобщения относительно пространственного распределения ПАУ в воздухе евразийского континента. В табл. 4.28, 4.29 приведены средние за весь период наблюдения концентрации \bar{X} 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов.

Таблица 4.28

Средние за весь период наблюдений концентрации (нг/м^3) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов евразийского континента (режимные наблюдения)

Район наблюдений	Период наблюдений	Число месяцев	3,4-БП	1,12-БПЛ
Приокско-террасный БЗ	1984—1986 гг.	21	0,61	0,71
	Ст. Прейла	1983—1985 гг.	36	0,51
Березинский БЗ	1980—1985 гг.	65	0,48	—
		57		0,55
СКФМ Боровое	1976—1985 гг.	97	0,22	—
		74		0,41
Чаткальский БЗ	1983—1985 гг.	18	0,17	—
Сары-Челекский БЗ	1984—1985 гг.	7	0,12	—
Репетекский БЗ	1981—1984 гг.	33	0,10	0,20
Ледник Абрамова (Памир)	1985 г.	6	0,08	—
Кавказский БЗ	1983—1985 гг.	33	0,07	0,10
Баргузинский з-к	1984—1985 гг.	7	0,05	0,08
Астраханский БЗ	1985—1986 гг.	7	0,03	0,04
Архипелаг Северная Земля	1985—1986 гг.	13	0,007	0,016

Самые высокие концентрации ПАУ наблюдаются в воздухе фоновых районов Центральной и Восточной Европы. Средние многолетние значения для 3,4-БП в воздухе в Приокско-террасном БЗ составляют $0,61 \text{ нг/м}^3$, на ст. Прейла и в Березинском БЗ — $0,51$ и $0,48 \text{ нг/м}^3$ соответственно. Еще более высокие концентрации наблюдаются в воздухе ряда фоновых районов ВНР и ГДР. По данным международных экспедиционных экспериментов, в одном из фоновых районов ГДР среднемесячная концентрация 3,4-БП в мае составила $0,56 \text{ нг/м}^3$. В этом случае следует ожидать, что среднегодовая концентрация будет существенно выше.

Таблица 4.29

Средняя концентрация (нг/м³) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов Евразии (экспедиционные наблюдения)

Район наблюдений	Период наблюдений	3,4-БП	1,12-БПЛ
СССР, Центрально-лесной БЗ	Июль 1985 г.	0,32	0,38
СССР, Вильсандийский з-к	Июль 1983 г.	0,02	0,05
СССР, о. Врангеля	Апрель—май 1984 г.	0,009	0,012
Северная Земля	Апрель—май 1984 г.	0,002	0,002
ВНР, Сарваш	Август—октябрь 1979 г.	0,69	—
Кечкемет	То же	0,63	—
ГДР, Нойглобзов	Май 1984 г.	0,56	0,52
ЧССР, Кошегиче	Июнь—июль 1980 г.	0,20	—
НРБ, Бургас	Май 1982 г.	0,14	0,31
Ропотамо	То же	0,08	0,13

Аналогичный вывод можно сделать и для воздуха фоновых районов ВНР, хотя среднемесячная концентрация 3,4-БП (0,63 и 0,69 нг/м³) определялась в сентябре—октябре. Поэтому значение среднегодовой концентрации может быть ниже, чем в ГДР. Более низкие концентрации 3,4-БП отмечены в ЧССР (0,20 нг/м³) и НРБ (0,08—0,14 нг/м³).

Самые низкие концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе для Центральной и Восточной Европы наблюдались в Астраханском БЗ: 0,03 и 0,04 нг/м³ соответственно.

В Восточной Сибири (Баргузинский БЗ) концентрации ПАУ в воздухе несколько выше, чем в Астраханском БЗ: среднее значение для 3,4-БП составляет 0,05 нг/м³. Эти концентрации сравнимы с соответствующими значениями для горных районов Европы и Азии: Кавказский БЗ — 0,07 нг/м³ и ледник Абрамова (Памир) — 0,08 нг/м³. В среднеазиатском регионе наблюдается некоторое повышение уровня средних концентраций: в Репетекском БЗ — до 0,10, в Сары-Челекском БЗ — до 0,12, в Чаткальском БЗ — до 0,17 нг/м³. Среднее содержание 3,4-БП в воздухе среднеазиатского региона составляет 0,13 нг/м³.

Северный Казахстан, представленный СКФМ Боровое, отличается более высокими уровнями концентрации 3,4-БП в атмосферном воздухе — 0,22 нг/м³.

Самые низкие концентрации ПАУ наблюдаются в полярных районах СССР. Концентрация 3,4-БП в воздухе за 13 месяцев наблюдения составляла в среднем 0,007 нг/м³, а в апреле—мае 1984 г. на о. Врангеля — 0,009 нг/м³.

Имеющиеся данные показывают, что загрязнение воздуха явно зависит от близости фоновых районов к промышленным зонам, к зонам повышенной урбанизации. Наибольшие уровни загрязнения воздуха 3,4-БП (более 0,4 нг/м³) наблюдаются в странах

Центральной и Восточной Европы (ВНР, ГДР, Европейская территория СССР), а наименьшие (менее 0,01 нг/м³) — в полярных зонах. Уровни загрязнения на юге Европы (НРБ), в Сибири, горных областях, а также в среднеазиатской части СССР занимают промежуточное положение.

4.2.7. Содержание ПАУ в атмосферных осадках и выпадениях фоновых районов СССР и других стран-членов СЭВ

Атмосферные осадки. Содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в атмосферных осадках (дождевые воды и снег) на станциях фонового мониторинга в СССР и европейских странах-членах СЭВ приведено в табл. 4.30.

Концентрации этих ПАУ в исследованных пробах атмосферных осадков Березинского БЗ не превышали 5,8 (3,4-БП) и 9,2

Таблица 4.30

Концентрация (нг/л) ПАУ в атмосферных осадках фоновых районов СССР и европейских стран — членов СЭВ

Район наблюдений	Период наблюдений	3,4-БП	1,12-БПЛ
СССР, Березинский БЗ	1980—1983 гг.	1,7—5,8	2—9,2
СССР, Приокско-террасный БЗ	1984 г.	2—28	2,3—41,5
	1985 г.	2,2—14,6	3,0—21,1
СССР, Центрально-лесной БЗ	1985 г.	1,0—8,4	2,7—9,2
СССР, Астраханский БЗ	1985 г.	3,2—3,3	2,6—3,5
СССР, Кавказский БЗ	1983 г.	0,4—5,1	0,7—9,4
	1984 г.	1—21,5; 40	1—12,8
	1985 г.	4,4—9,5	5,8—10,9
СССР, Боровое	1980—1984 гг.	0,2—9,5	2,9—11,5
	1985 г.	2,5—5,2	3,3—6,3
СССР, Баргузинский БЗ	1985 г.	2,2—3,5	3,4—4,7
СССР, Чаткальский БЗ	1985 г.	3,2—28,8	—
ВНР, Сарваш	1979 г., сентябрь	10—20	—
ЧССР, Кошетице	1980 г., июль— август	0,5—1,0	—
ГДР, Нойглобзов	1984 г., май	1,8—2,2	1,4—6,4
НРБ, Ропотамо	1982 г., май	2,8	3,9

(1,12-БПЛ) нг/л. В Приокско-террасном БЗ в 1984 г. наблюдалось плавное и ярко выраженное увеличение концентраций определяемых углеводородов с середины лета до конца года, аналогичное их изменению в аэрозолях воздуха. Такое же изменение содержания в какой-то степени прослеживается и в 1985 г.: в летнее и осеннее время (июнь—октябрь) содержание 3,4-БП не превышало 6,6 нг/л, содержание 1,12-БПЛ—8,3 нг/л; в ноябре—декабре 1985 г. концентрации этих ПАУ были наибольшими—примерно 15 и 21 нг/г соответственно. Аналогичная тенденция в этот же период прослеживается и для аэрозолей воздуха (рис. 4.13).

В пробах атмосферных осадков, отобранных в июле 1985 г. в Центральном-лесном БЗ, содержание 3,4-БП было сравнительно низким — 1... 8 нг/л, при среднем содержании 3,7 нг/л; среднее содержание 1,12-БПЛ составляло 4,5 нг/л. По данным немно-

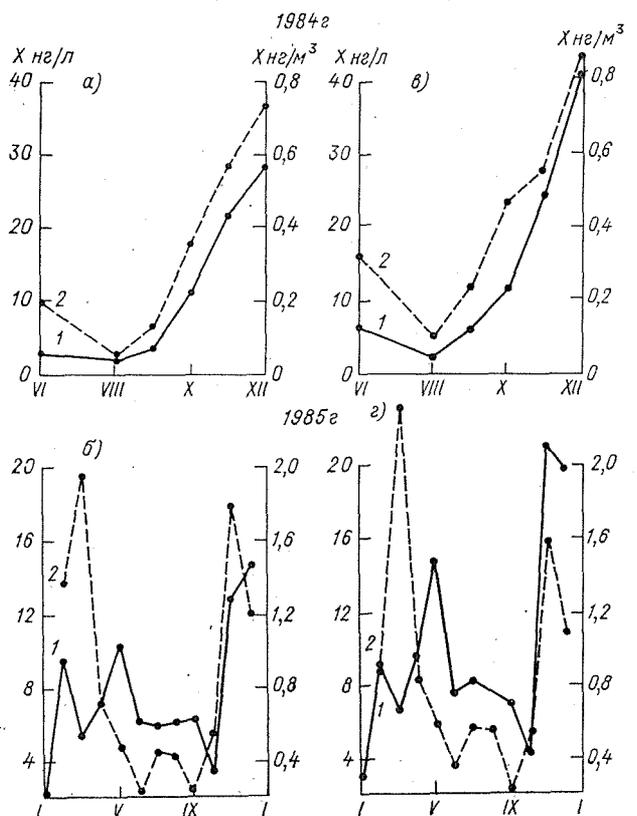


Рис. 4.13. Сезонный ход среднемесячной концентрации \bar{X} 3,4-БП (а, б) и 1,12-БПЛ (в, г) в атмосферных осадках (1) и аэрозолях воздуха (2) в Приокско-террасном БЗ в 1984—1985 гг.

численных измерений в Астраханском БЗ среднее содержание 3,4-БП не превышало 3,2 нг/л, 1,12-БПЛ — 3,1 нг/л.

В Кавказском БЗ диапазоны содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в атмосферных осадках на кордоне Лаура и ст. Аишхо представлены в табл. 4.31.

Приведенные данные показывают, что концентрации определяемых углеводородов в осадках двух станций имеют достаточно близкие значения, а концентрации 3,4-БП в дождевых водах Кавказского БЗ изменяются от десятых долей нг/л до десятков нг/л при среднем значении 5,8 нг/л. Согласно рис. 4.14, максимальные концентрации ПАУ в атмосферных осадках этого запо-

ведника наблюдались зимой 1984/85 г. одновременно с максимальным загрязнением воздуха ПАУ (рис. 4.14).

Концентрации 3,4-БП и 1,12-БПЛ в атмосферных осадках на ст. Боровое изменялись от 0,2 до 9,5 и от 2,9 до 11,5 нг/л соответ-

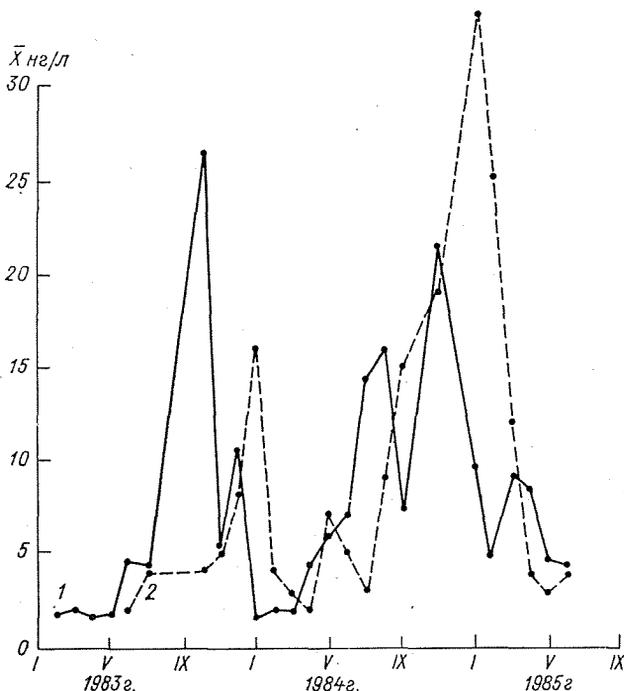


Рис. 4.14. Сезонный ход среднемесячной концентрации \bar{X} 3,4-БП в атмосферных осадках (1) и аэрозолях воздуха (2) в Кавказском БЗ в 1983—1985 гг.

ственно. Сезонный ход концентраций этих ПАУ в атмосферных осадках представлен на рис. 4.15.

Таблица 4.31

Концентрация (нг/л) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в атмосферных осадках Кавказского БЗ

Район наблюдений	Период наблюдений	3,4-БП	1,12-БПЛ
Кордон Лаура	1982 г.	3,8—6,4	5,1—7,7
	1983 г.	0,4—5,1	0,7—9,4
	1984 г.	1,0—21,5	1,4—12,8
Ст. Аишко	1985 г.	1,6—9,5	2,2—13,7
	IX 1985 г.	4—4,7	6,7—8,3

Концентрации ПАУ в дождевых водах Баргузинского БЗ определялись в 1982 г. и составили 13 нг/л (3,4-БП) и 4,8 нг/л (1,12-БПЛ).

Фоновые районы стран-членов СЭВ. Содержание 3,4-БП в атмосферных осадках на ст. Сарваш (ВНР) в сентябре 1979 г. составляло 10... 20 нг/л. На ст. Кошетице (ЧССР) в июле 1980 г. содержание 3,4-БП в дождевых водах изменялось от 0,5 до 1 нг/л.

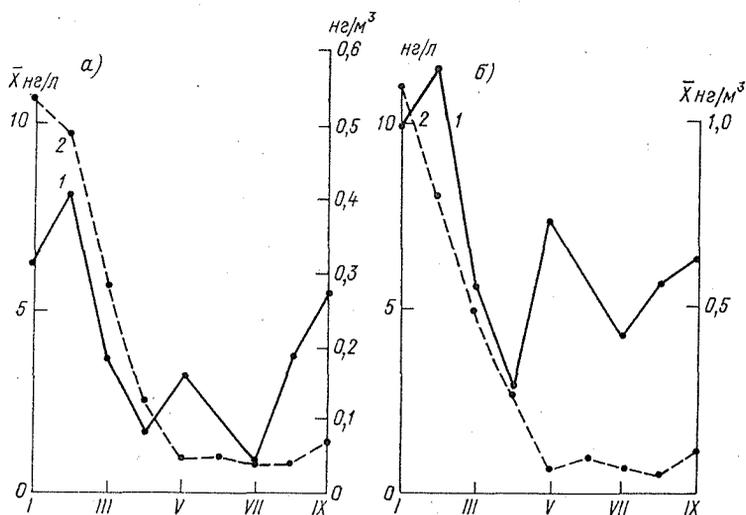


Рис. 4.15. Сезонный ход среднемесячной концентрации \bar{X} 3,4-БП (а) и 1,12-БПЛ (б) в атмосферных осадках (1) и аэрозолях воздуха (2) на ст. Боровое в 1982 г.

Содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в атмосферных осадках ст. Нойглобзов (ГДР) в период с 1 по 25 мая 1984 г. изменялось соответственно в пределах 1,8... 2,2 и 1,4—6,4 нг/л. Однако в пробах атмосферных осадков, отобранных там же 1 мая 1984 г., было обнаружено достаточно высокое содержание этих углеводородов — 30,7 и 42,5 нг/л соответственно. Такие резкие перепады в содержании углеводородов в атмосферных осадках очень характерны для фоновых районов, находящихся вблизи промышленных источников. Степень загрязнения осадков зависит главным образом от загрязнения воздушных масс, в которых происходит образование и выпадение осадков. 1 мая 1984 г. в районе ст. Нойглобзов наблюдался юго-западный перенос воздуха, т. е. из промышленных районов Европы, а 10 и 11 мая того же года, когда концентрации 3,4-БП не превышали 2,2 нг/л, там наблюдались северные атмосферные течения, т. е. воздух пришел из районов Арктики. Этим, видимо, и можно объяснить разницу в содержании 3,4-БП и 1,12-БПЛ. Такое же различие было отмечено и для свинца, кадмия и мышьяка в тех же атмосферных осадках. Но

наиболее четко связь с характером поступающих в данный бассейн воздушных масс проявляется у ПАУ.

Содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в атмосферных осадках, собранных 17 мая 1982 г. в южной части черноморского побережья Болгарии в районе региональной станции фонового мониторинга Ропотамо составило 2,8 и 3,9 нг/л соответственно.

Приведенные в настоящем параграфе уровни содержания 3,4-БП в дождевых водах и снеге фоновых районов СССР составляют в среднем 1... 7 нг/л; повышенные концентрации 3,4-БП в атмосферных осадках были отмечены в Приокско-террасном (до 28 нг/л) и в Кавказском БЗ (до 21, в одном случае — до 40 нг/л), причем более высокое содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ приходится на ноябрь — декабрь 1984 г. В остальное время концентрации 3,4-БП в атмосферных осадках в Приокско-террасном и Кавказском БЗ изменяются в основном в указанных выше пределах.

По литературным данным, среднее содержание 3,4-БП в атмосферных осадках сельскохозяйственных районов составляет 2... 20 нг/л [258].

Как правило, концентрация 3,4-БП в атмосферных осадках коррелирует с его уровнем в аэрозолях воздуха. Так, в фоновых районах ВНР содержание 3,4-БП было выше, чем в Березинском БЗ и на СКФМ Боровое. В Приокско-террасном и Кавказском БЗ уровни 3,4-БП в атмосферных осадках сильно возросли одновременно с увеличением содержания 3,4-БП в воздухе этих районов. Понижение содержания 3,4-БП в воздухе обычно сопровождается уменьшением концентрации этого углеводорода в атмосферных осадках.

Приведенные в этом параграфе данные в основном являются типичными, за исключением разовых резких возрастаний концентраций ПАУ.

Плотность выпадения 3,4-БП на подстилающую поверхность с дождевыми осадками имеет максимум в летнее время года [10] (рис. 4.16). Более высокие значения (до 1,3 мкг/м²·месяц) наблюдались в Кавказском БЗ вследствие интенсивных дождей. Экстраполяция по данным за восемь месяцев 1985 г. для Приокско-террасного БЗ дает плотность выпадения 3,4-БП, равную 0,49 нг/см² в год; экстраполяция по данным за шесть месяцев 1985 г. для Кавказского БЗ — 0,86 нг/см²·год (табл. 4.32).

Величина выпадения 3,4-БП, определенная для Приокско-террасного БЗ в 1985 г. (0,49 нг/см²·год), больше, чем в 1984—1985 гг. (0,26 нг/см²·год) (табл. 4.32). Данные по выпадениям 3,4-БП, приведенные для Центрально-лесного и Астраханского БЗ носят приблизительный характер: значение 1,0 нг/см²·год для Центрально-лесного БЗ получено экстраполяцией данных за один месяц на год; 0,05 нг/см²·год для Астраханского БЗ — экстраполяцией данных за два месяца на год. Однако и они дают некоторое представление о плотности выпадения 3,4-БП на подстилающую поверхность с дождевыми осадками.

Значения плотности сухих выпадений 3,4-БП из воздуха фоновых районов СССР были рассчитаны по реально измеренным средним многолетним концентрациям 3,4-БП в воздухе для каждого района (табл. 4.33) с учетом скорости оседания частиц, на которых преимущественно сорбируется этот углеводород, равной 0,01 м/с.

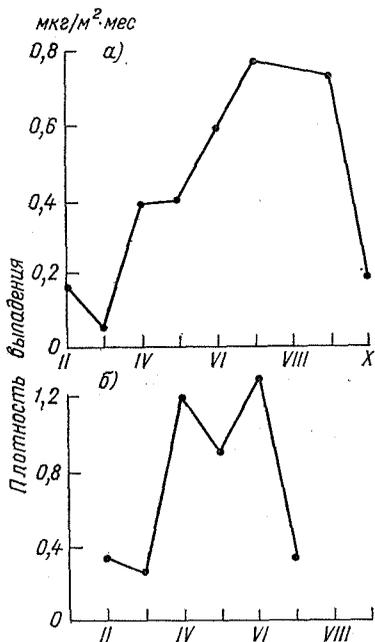


Рис. 4.16. Дождевые выпадения 3,4-БП в Приокско-террасном (а) и Кавказском (б) БЗ в 1985 г.

Таблица 4.32

Плотность выпадения 3,4-БП с дождевыми осадками

Район наблюдений	Период наблюдений	Плотность выпадения, нг/см ² ·год
Европейская территория СССР		
Березинский БЗ	1983—1985 гг.	0,39
Приокско-террасный БЗ	1984—1985 гг.	0,26
Центрально-лесной БЗ	VII 1985 г.	1,0
Астраханский БЗ	VIII—X 1985 г.	0,05
Кавказский БЗ	1985 г.	0,86
Азиатская территория СССР		
Ст. Боровое	1980—1985 гг.	0,13
Баргузинский БЗ	1982—1985 гг.	0,14

Таблица 4.33

Плотность $\text{нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$ сухих выпадений 3,4-БП для ряда фоновых районов СССР

Приокско-террасный БЗ	19,2	Репетекский БЗ	3,2
Ст. Прейла	16,1	Ледник Абрамова	2,5
Березинский БЗ	15,1	Кавказский БЗ	2,2
СКФМ Боровое	6,9	Баргузинский БЗ	1,6
Чаткальский БЗ	5,4	Астраханский БЗ	1,0
Сары-Челекский БЗ	3,8	Архипелаг Северная Земля	0,2

Данные табл. 4.33 позволяют вычислить среднюю плотность сухих выпадений 3,4-БП для фоновых районов ЕТС, равную $10,7 \text{ нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$, и для районов АТС, равную $4,0 \text{ нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$. Наибольшая плотность наблюдается в центральных и западных районах ЕТС — в среднем $16,8 \text{ нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$.

4.3. ПАУ в поверхностных водах, донных отложениях, почвах и растительности фоновых районов мира

4.3.1. Поверхностные воды и донные отложения

В поверхностных и грунтовых водах континентальных водоемов обычно определяют шесть ПАУ: флуорантен, 10,11-бензфлуорантен, 11,12-бензфлуорантен, 3,4-бензпирен, 2,3-ортофениленпирен и 1,12-бензперилен. Согласно результатам определения таких ПАУ в ряде водоемов США, их концентрации часто достигают больших значений. В частности, концентрации 3,4-БП доходят почти до $80 \text{ нг}/\text{л}$ (табл. 4.34).

Таблица 4.34

Концентрации ($\text{нг}/\text{л}$) ПАУ в поверхностных водах в восточных районах США (1976—1977 гг.) [134, 135]

ПАУ	Оз. Эри	Р. Монон-гахела	Р. Огайо	Р. Делавер	Оз. Онондага
Флуорантен	—	408,3 405,9	23,5 38,0	114,3 124,8	289,1
10,11-Бензфлуорантен	—	25,7 50,2	5,0	42,6 71,3	77,6
11,12-Бензфлуорантен	—	19,1 50,2	3,6	33,0 71,3	66,1
3,4-Бензпирен	0,3	42,1 77,1	5,6	41,1	74,5
2,3-о-фениленпирен	—	60,4 80,6	9,5	72,4 105,6	85,2
1,12-бензперилен	3,8	34,4 49,8	10,7	48,4 66,2	23,9

При изучении ряда внутренних водоемов США [134, 135] было показано, что если суммарное содержание шести указанных ПАУ не превышает 40 нг/л, то для данного региона можно говорить о малой степени загрязнения. Так, например, суммарное содержание шести ПАУ в воде Великих озер США изменялось от 6 до 24 нг/л [139]. В провинции Онтарио (Канада) суммарная концентрация 12-ти ПАУ изменялась от 0,1 до 34,4 нг/л.

В поверхностных водах Европы отмечены гораздо более высокие концентрации ПАУ. Так, согласно оценкам, содержание 3,4-БП в речных и озерных водах ФРГ составляет в среднем 10—25 нг/л [107].

Напротив, низкое содержание ряда незамещенных ПАУ было определено в 1984 г. в оз. Тзукубо (Япония), служащим источником питьевой воды: нафталина 0,09 нг/л, флуорена 0,04 нг/л, фенантрена 0,34 нг/л [248]. Сходная картина прослеживается и для Китая [307].

Что касается поверхностных вод фоновых районов СССР, по литературным данным, малые концентрации 3,4-БП наблюдаются во внутренних водоемах северо-западной части ЕТС — 0,01—5 нг/л [11]; в поверхностных водах п-ва Камчатка и Курильских о-ов — 0,1... 1 нг/л [112, 113].

Обнаружение ПАУ в донных отложениях пресноводных бассейнов может свидетельствовать как об антропогенном поступлении ПАУ, так и о естественном образовании. Так, например, в озерных отложениях национального парка Скалистые горы (США) содержание флуорантена в поверхностном слое составило 8... 375 нг/г, а в глубинных слоях — 30... 55 нг/г [203]. Аналогичная закономерность распределения флуорантена наблюдалась в озерных отложениях Адирондакского национального парка: 80... 1200 нг/г на поверхности и 10—40 нг/г в глубине [287]. Такая же картина характерна для пирена: в поверхностном слое озерных отложений северо-востока США его концентрации составляли 80... 600 нг/г, а в глубинных слоях 10... 20 нг/г. По мнению авторов, это свидетельствует в пользу антропогенного происхождения пирена и флуорантена, обусловленного процессами атмосферного переноса из промышленных районов.

Такого же мнения придерживаются и авторы работ [205, 220, 260], исследовавшие морские отложения. В работе [260] при изучении морских отложений бухты Дабов (северо-западное побережье США) было обнаружено, что наибольшие концентрации ПАУ наблюдаются у поверхности раздела отложение — вода. Содержание всех идентифицированных здесь незамещенных ПАУ (флуорантен, пирен, 3,4-бензфлуорантен, 11,12-бензфлуорантен и 3,4-БП) резко уменьшалось с глубиной. Эти результаты близки к результатам работ [205, 220] по определению ПАУ в отложениях бухты Базардс (восточное побережье США), где загрязнение происходит главным образом за счет сжигания ископаемого топлива. И в том, и в другом случае на фоне резкого уменьшения содержания перечисленных выше ПАУ с глубиной концентрация

пентациклического углеводорода перилена оставалась постоянной и на глубине более 20 см составляла примерно 75... 80 нг/г. Такая особенность поведения перилена исключала биodeградацию других ПАУ как возможную причину резкого уменьшения их содержания с глубиной.

По данным работы [220], большинство исследованных образцов поверхностного слоя донных отложений имеют одинаковый состав незамещенных ПАУ. Все образцы содержат порядка 12 % фенантрена, 16 % флуорантена, 15 % пирена, 23 % углеводородов $C_{18}H_{12}$ (тетрафен, трифенилен, хризен и т. п.) и 35 % углеводородов $C_{20}H_{12}$ (3,4-БП, перилен, 1,1,2-бензфлуорантен и т. п.), т. е. одинаковое относительное содержание ПАУ, хотя абсолютные значения концентраций иногда отличаются на два порядка. Как правило самая высокая абсолютная концентрация ПАУ обнаружена в образцах, взятых вблизи обитаемых районов. Качественный состав ПАУ в этих образцах близок к их составу в продуктах сгорания органического сырья, что указывает на их антропогенное происхождение.

Однако существуют и аномалии в распределении ПАУ в донных отложениях. В пресноводных и морских донных отложениях достаточно часто углеводороды $C_{20}H_{12}$ составляют 94... 97 % всей суммы ПАУ, а бензфлуорантены и бензпирены в них — около 3 %; остаток суммы приходится на перилен. При этом содержание перилена резко увеличивается с глубиной. Так, например, в донных морских отложениях залива Саанах (Канада) от поверхностного слоя до глубины 34,8 м содержание перилена возрастает от 329 до 2310 нг/г, а в донных отложениях бухты Санта Барбара (шт. Калифорния, США) от поверхности до глубины 1,4 м — от 78 до 260 нг/г [120, 250]. В речных и озерных отложениях наблюдаются случаи 20—30-кратного увеличения содержания перилена с глубиной [206, 287, 301]. Столь высокую концентрацию одного ПАУ нельзя объяснить антропогенными влияниями; содержание перилена по отношению к 3,4-БП составляет в сажах 0,5... 0,6, в выхлопных газах — 0,1... 0,4, в воздухе городов — 0,1... 0,4 [60, 80, 94, 100, 137, 187, 224]. Та же закономерность прослеживается и для атмосферных осадков и выпадений [51, 61, 224], в поверхностных горизонтах загрязненных почв [85], в поверхностных озерных и речных отложениях [179, 287, 300]. Поэтому описанные выше аномалии в распределении концентрации перилена можно объяснить только наличием природного источника.

Содержание 3,4-БП в верхних слоях пресноводных и морских отложений сильно зависит от близости изучаемых районов к промышленным центрам, от интенсивности сжигания углеводородного сырья, а также от интенсивности судоходства.

В озерных отложениях северо-восточного региона США [202] содержание 3,4-БП изменяется от 16 до 170 нг/г, а в поверхностном слое озерных отложений Адирондакского национального парка достигает почти 700 нг/г, а 1,1,2-БПЛ — 1400 нг/г. Содержание суммы незамещенных ПАУ в современных отложениях

Великих озер США изменяется от 10 нг/г в прибрежных образцах до 1000 нг/г в мелкодисперсных фракциях открытых районов, причем флуорантен и пирен преобладали над фенантреном, хризеном и 3,4-БП [198, 202, 220, 287].

В озерных отложениях Европы содержание 3,4-БП составляет 100... 700 нг/г (Швейцария) и 200... 300 нг/г (ФРГ). Содержания пирена и флуорантена в озерных отложениях Швейцарии достигают 5000 и 450 нг/г соответственно [190, 300, 301].

В отложениях Чудско-Псковского озера (северо-запад СССР) содержание 3,4-БП находится в пределах 3... 24 нг/г [85] и определяется в значительной степени характером грунта: в илистых грунтах содержание 3,4-БП на порядок выше, чем в песчаных. В песчаных грунтах в слое 15—20 см содержание 3,4-БП на порядок ниже, чем в поверхностном слое, и примерно соответствует фоновому уровню для почв в этом регионе.

По данным работы [22], две трети 3,4-БП водных экосистем находится в сорбированном состоянии на взвешенных частицах, которые играют большую роль в процессах переноса 3,4-БП в толщу воды и депонирования этого углеводорода в донных отложениях.

В литературе имеются некоторые сведения о потоках ПАУ, поступающих с аэрозолями из атмосферы в современные отложения пресноводных бассейнов [136, 198, 232, 261, 295]. Так, например, в современных отложениях группы озер, расположенных в фоновом районе северо-востока США, потоки ПАУ, поступающие из атмосферы, достигают в настоящее время значений, показанных в табл. 4.35. В этой же таблице показаны такие же потоки

Таблица 4.35

Средние значения потоков ПАУ (нг/(см²·год)) в современные отложения группы озер северо-востока США [198]

ПАУ	1900 г.	1950 г.	1975—1980 гг.
Фенантрен	0,4	3	1
Антрацен	0,03	0,2	0,1
Монометилфенантрены	0,4	4,5	1,5
Флуорантен	0,4	4	3
Пирен	0,3	3	2
Тетрафен	0,1	1,5	0,8
Хризен + трифенилен	0,2	2,5	1,5
C ₂₀ H ₁₂ *	0,5	3	1,5
3,4-бензпирен	0,1	1,5	0,8

* Изомеры C₂₀H₁₂, кроме перилена.

ПАУ для 1900 и 1950 гг. Хорошо видно, что с начала века поток ПАУ в современные отложения увеличился примерно на порядок, но максимум этой величины приходится на 1950 г. В фоновых

районах северо-востока США потоки, например, 3,4-БП в современные отложения в 1975—1980 гг. составляли 0,8 нг/см²·год.

Близкие значения потока ПАУ из атмосферы в современные отложения получены и для р. Колумбия (шт. Вашингтон): для 3,4-БП в среднем эта величина составила 1 нг/см²·год [136, 198, 261].

Для сравнения приведем значения потоков ПАУ для урбанизированных районов (табл. 4.36), где эти значения существенно воз-

Таблица 4.36

Средние значения потоков ПАУ (нг/(см²·год)) в современные отложения водоемов северо-западной части США (шт. Вашингтон) [261]

Фенантрен	36,5	Хризен	29,2
Антрацен	8	3,4-Бензфлуорантен	54,7
Метилфенантрены	47,4	1,2-Бензпирен	23,7
Флуорантен	54,7	3,4-Бензпирен	21,9
Пирен	58,4	Перилен	27,4
Ретен	27,4	1-Метилпирен	21,9
Тетрафен	20,1	Производное перилена	25,6

растают. В частности, поток 3,4-БП составляет 21,9 нг/см²·год, а поток суммы 14-ти ПАУ — 310 нг/см²·год.

4.3.2. Почвы и растительность

Аналогично донным отложениям, почвы играют роль своеобразного «депо», куда ПАУ попадают в результате глобального переноса выбросов из антропогенных источников [112, 144] и природных поступлений в атмосферу (главным образом магматический и грязевой вулканизм, природные пожары лесов и степей). Кроме этого, в почвах могут депонироваться ПАУ, сопровождающие скопления полезных ископаемых и загрязняющие почву при их добыче (особенно угля, нефти и газа), а также ПАУ, поступающие из недр и образующиеся при трансформации погребенной в почвах биоты. Поэтому наличие ПАУ в почвах может играть индикаторную роль, отражая наличие источника. Из почвы ПАУ перемещаются в атмосферу, воду и биоту.

Фоновые концентрации 3,4-БП в почвах зависят от их типа, генезиса, механического состава, а также от ландшафтно-геохимической структуры природной системы и характера ее функционирования. Минимальные количества 3,4-БП найдены в материнских породах, максимальные — в поверхностном слое [63, 112] или в кумулятивных горизонтах почв [63].

На основании анализа большого количества образцов был установлен фоновый уровень содержания 3,4-БП в поверхностном слое почв сельских районов. Там, где не обнаружены источники экзогенного загрязнения, фоновый уровень 3,4-БП составил 1... 3 нг/г; в районах с незначительным загрязнением — 5... 10 нг/г [45, 112]. Предложена следующая шкала оценки

степени загрязнения почвы 3,4-БП: умеренное — до 20... 30 нг/г, значительная — от 31 до 100 нг/г, высокое — свыше 100 нг/г. Было показано, что содержание 3,4-БП в почвах кальдеры вулкана Узон (п-ов Камчатка) колеблется от 0,9 до 7,1 нг/г [46], в почве с возрастом более 4 тыс. лет (в районе вечной мерзлоты на Чукотке на глубине 75—85 см) содержание 3,4-БП составляет $4,4 \pm 0,9$ нг/г, а в ископаемых почвах вечной мерзлоты с возрастом 25 тыс. лет — не более 5 нг/г [64].

Концентрации 3,4-БП в поверхностном слое почв фоновых районов мира приведены в табл. 4.37.

Самые низкие концентрации 3,4-БП в Западной Европе были определены в лавовых почвах Исландии, в смешанных лесах южных областей ФРГ, в почвах горных районов ЧССР, причем в гумусовых почвах, отобранных в районе Высоких Татр, наблюдались существенно большие концентрации 3,4-БП. В Южной Ботемии (ЧССР) и центральных департаментах Франции эти значения заметно выше.

На территории США суммарное содержание ПАУ с молекулярной формулой $C_{20}H_{12}$ (3,4-БП, 1,2-БП и перилен) закономерно возрастает по мере приближения к урбанизированному району: в почве соснового леса одного из национальных парков Калифорнии — 1 нг/г, в луговой почве того же штата — 10 нг/г, в болотной почве шт. Каролина — 13 нг/г, в луговой почве шт. Небраска — 37 нг/г, а в лесной почве шт. Мэн — 250 нг/г.

На Европейской территории СССР концентрация 3,4-БП в поверхностном слое почв Эстонии на пахотных землях составляет 3,4 нг/г, в дерново-карбонатных почвах — 0,67... 12,6 нг/г [92, 112]; в почвах Литвы — 0,3... 3,2 нг/г, в почвах Кандалякского заповедника — 0,01... 2,6 нг/г и заповедника Аскания Нова — 2... 2,5 нг/г [34], на Валдайской возвышенности — 0,2... 12,8 нг/г [63]; в почвах Киевской, Черкасской и Львовской областей — 0,2... 22,4 нг/г, на Азиатской территории СССР содержание 3,4-БП в поверхностном слое почв изменялось от 0,1 до 14,6 нг/г [112].

Содержание в почвах других ПАУ изучено существенно меньше, особенно замещенных ароматических углеводородов. Интересным фактором является обнаружение преобладающего количества алкилированных фенантронов, особенно с двумя и четырьмя атомами углерода в боковых цепях, например, в почве Южной Каролины [220]. Авторы, считают, что такие структуры образовались, вероятно, в результате разложения каких-то органических остатков. Так, обнаруженный в этих почвах ретен (1-метил-7-изопропилфенантрен) мог образоваться в результате дегидрогенизации абиетиновой, а пимантрен (1,7-диметилфенантрен) — пимариновой кислот, которые являются компонентами сосновой смолы.

Ретен и родственный ему углеводород пимантрен были обнаружены в поверхностных (0—2 см) и в более глубоких (около 80 см) слоях почв из хвойных лесов вблизи озера Вашингтон

Таблица 4.37

Фоновые концентрации (нг/г) 3,4-БП в поверхностном слое почв фоновых районов мира [107—109]

Район наблюдений	Почва или место отбора	Период наблюдений, гг.	Концентрация 3,4-БП
Северная Америка (США)			
Шт. Мэн	Лесная	1975—1977	250*
Шт. Небраска	Луговая	1975—1977	37*
Шт. Южная Каролина	Болотная	1975—1977	13*
Шт. Калифорния	Луговая	1975—1977	10*
Йосемитский нац. парк (шт. Калифорния)	Сосновый лес	1975—1977	1*
Европа			
Франция (центральные департаменты)	Лесная	1962	2—170
Норвегия, Киркенес	Пастбища сев. оленя	1962	10
ФРГ (южные области)	Смешанные леса	1962—1963	1,5—4
Исландия	Лавовые	1972	0,01—5,8
ЧССР			
Южная Богемия	Горные районы	1966	13—49
Высокие Татры		1966	2—6
То же	Гумусовая	1966	24—127
СССР			
Эстонская ССР	Пахотные земли	1972—1978	3,4—5,2
	Дерново-карбонатные	1971	0,67—12,6
Латвийская ССР	Нет данных	1974	0,3—1,5
Кандалакшский з-к	„	1974	0,01—2,6
Валдайская возвышенность	„	1978	0,2—12,8
Киевская, Черкасская, Львовская области	Черноземы	1977—1978	0,2—22,4
Ростовская обл.	Черноземы	1974	0,01—0,1
З-к Аскания Нова	Черноземы	1974	2—2,5
Азия			
СССР			
Сары-Челекский БЗ	Коричневые	1975	0,4—5
Узбекская ССР (Ферганская обл.)	Нет данных	1971	0,2—8,2
Казахская ССР (Павлодарская обл.)	Нет данных	1971	0,1—3,5
Таджикская ССР	„	1971	0,1—9,3
Узбекская ССР (Самаркандская обл.)	„	1971	0,1—0,8
Камчатка и Курильские острова	Пеплово-вулканические	1977—1978	0,3—14,6

* Суммарная концентрация ПАУ C₂₀H₁₂ (бензпирены, бензфлуорантены, периллен).

[301]. Причем, если в поверхностном слое эти углеводороды являются минимальными составляющими, то в глубоких слоях они становятся преобладающими.

Авторы работы [220] считают, что большая часть компонентов сложных смесей ПАУ, обнаруживаемых в почвах фоновых районов США чаще всего на глубине 2—20 см, попали в почву с осажденными из воздуха частицами, образовавшимися в результате сгорания органического сырья. В таких почвах относительное содержание фенантрена составляло около 12 %, флуорантена — 16 %, пирена — 15 %, углеводородов $C_{18}H_{12}$ (хризен, трифенилен и др.) — 23 % и соединений состава $C_{20}H_{12}$ (бензфлуорены, бензпирены и перилен) — 35 %.

Те же авторы приводят данные о распределении углеводородов в почвах на территории национальных парков США (в районе болотистого участка лесопарка и в районе залесенного соснового участка), где на глубине 10—20 см наблюдается высокое содержание фенантрена (51—58 %), низкое содержание пирена (8—9 %) и углеводородов $C_{20}H_{12}$ (8 %). Содержания углеводородов $C_{18}H_{12}$ в этих почвах составляет 14—17 %, а флуорантена 8—17 %. Большую часть фенантроновых производных составляют алкилзамещенные, особенно с двумя и четырьмя атомами углерода в боковой цепи. Такое аномальное распределение ПАУ авторы считают результатом естественного образования фенантроновых производных благодаря молекулярной деградации исходных компонентов органического вещества почв в процессе геохимического диагенеза.

Разнообразные сочетания ПАУ обнаружены и в растительных тканях. Как уже указывалось, в литературе существуют противоположные взгляды на образование ПАУ в растениях. Одни авторы считают, что ПАУ поступают в растения из воздуха или почвы, другие считают ПАУ результатом эндогенного синтеза растительной клетки. Так, например, в работе [102] приведены данные определения различных ПАУ (3,4-БП, 3,4- и 10,11-бензфлуорантены, тетрафен и 2,3-орто-фениленпирен) в листьях древесных растений и различных частях зерновых, овощей и фруктов, растущих в условиях, исключающих возможность аэрального загрязнения. Полученные результаты рассматриваются в пользу эндогенного синтеза ПАУ. Об этом же говорят и данные работы [114]: обнаруженный в проросших семенах различных культур (фасоли, гороха, укропа, шпината, люпина, ржи и овса) 3,4-БП в количестве от 1 до 7 нг/г эндогенно синтезируется, как считают авторы, во время прорастания на углеродсодержащем субстрате.

При исследовании 123 образцов зерна (без прорастания) наблюдается изменение содержания 3,4-БП в широких пределах [29]. что, по мнению авторов, свидетельствует не об эндогенном поступлении, а о загрязненности растений ПАУ. В зерне пшеницы содержание 3,4-БП колеблется от следов (0,01 нг/г и менее) до 0,56 нг/г, в семенах подсолнечника от 0,01 до 0,18 нг/г, в зерне ржи от 0,08 до 0,80 нг/г. В отдельных образцах зерна количество

3,4-БП находилось на пределах погрешности определения, что говорит о незначительном вкладе эндогенного синтеза или об его отсутствии. Если такой вывод справедлив, то зерно, собранное в различных районах, должно содержать различные количества 3,4-БП. Исследования показали, что в сельской местности ФРГ содержание 3,4-БП в зерне составляет 0,17... 0,38 нг/г, а в промышленных районах — до 4,13 нг/г. В сельской местности ГДР — от 0,4 до 1,6 нг/г (в среднем 0,73 нг/г), а вблизи промышленных центров — 2,2 нг/г.

Отсутствие биосинтеза ПАУ в растениях констатировалось и в работе [102] на примере растений, выращенных в полевых условиях и в климатической камере, снабженной специальными фильтрами для полного поглощения ПАУ. В растениях, выращенных в полевых условиях, были обнаружены бензпирены, перилен, антантрен, бензперилен, дибензантрацен, коронен, фенантрен, антрацен, пирен, флуорантен, бензантрацен, хризен. В растениях, выращенных в климатической камере, ПАУ отсутствовали.

Существует мнение, что биосинтез ПАУ в высших растениях до сих пор исследован недостаточно и возможность их эндогенного синтеза в растительных тканях проблематична. Однако на основе экспериментов с изотопами углерода ^{14}C получены данные о возможном эндогенном образовании в водорослях флуорантена, тетрафена, 3,4-бензфлуорантена, 3,4-БП, 1,12-БПЛ, 11,12-бензфлуорантена, 2,3-орто-фениленпирена [102]. В то же время в морских водорослях наибольшее количество 3,4-БП сосредоточено только в разновидностях, собранных в плавающем состоянии; так, для водорослей Балтийского моря оно колеблется от 41 до 171 нг/г, для водорослей Черного моря — от 5 до 315 нг/г, а для Азовского моря — от 156 до 206 нг/г [21]. Этот факт скорее подтверждает их экзогенное поступление, хотя возможно образование некоторого количества и путем биосинтеза.

Анализ многочисленных литературных данных о содержании ПАУ в растительных тканях позволяет сделать вывод о том, что если биосинтез таких соединений в растениях и протекает, то в результате его образуются очень незначительные количества углеводородов (от сотых долей до единиц нг/г).

В многочисленных обзорах приведены данные о том, что 3,4-БП может переходить из воздуха в почву, из почвы в растения, в корма сельскохозяйственных животных и затем в пищу человека. По данным работы [76], чем интенсивнее 3,4-БП переходит из почв в воду, тем в большей степени он может усваиваться растениями, и из черноземов и суглинистых почв переход 3,4-БП в воду менее интенсивен, чем из супесчаных, т. е. ослабевает по мере возрастания сорбционной способности почв.

Фоновые концентрации 3,4-БП в растениях зависят от их видовых и возрастных отличий: при одинаковых условиях произрастания в желтых листьях деревьев найдено 3,4-БП больше, чем в зеленых; в хвое старых сосен содержится 3,4-БП в два раза больше, чем в хвое молодых [8]. Повышенным содержанием 3,4-БП

отличаются мхи и лишайники (до 50 нг/г и более). В травах и в пустынных растениях концентрации 3,4-БП довольно низкие (менее 1 нг/г); в отдельных видах растений, в том числе и в разнотравье, концентрации 3,4-БП могут достигать 20... 30 нг/г. В листьях и опаде содержание 3,4-БП колеблется от 5 до 80 нг/г. Содержание 3,4-БП в растениях, выросших на незагрязненной почве, обычно не превышает 20... 30 нг/г, а чаще всего бывает гораздо ниже (табл. 4.38) [8, 112, 258, 285].

Исследования, проведенные в Швейцарии [291], показали, что растения являются важным объектом для контроля загрязнения среды ПАУ, хлоруглеводородами, тяжелыми металлами и т. д. В растительном материале были идентифицированы 3,4-БП, 1,12-БПЛ, флуорантен и ортофениленпирен. Особенно обогащены ПАУ мхи и лишайники. Изучение содержания ПАУ во мхах по разрезам через Центральную Европу показало, что вариации их концентраций в растениях связаны с антропогенными выбросами в той или иной местности [290].

Таблица 4.38

Фоновая концентрация (нг/г) 3,4-БП в растительности [107]

Район наблюдений	Вид растительности	Концентрация 3,4-БП
ФРГ	Бук, листья зеленые	16
	листья желтые	66
	Дуб, листья зеленые	8
	листья желтые	42
СССР, ЕТС	Береза (листья)	6,5
	Тополь (листья)	3,1
	Тополь (опадающие листья)	41,4
	Липа (опадающие листья)	13,0
	Ясень (опадающие листья)	5,0
Челябинская обл.	Ива (опадающие листья)	32
	Береза (опадающие листья)	78
	Хвоя сосны	10
	Опавшая хвоя	22
Литовская ССР	Травяной покров	1,1
Камчатка и Курильские о-ва	Травяной покров	0,7—16,4

4.4. ПАУ в поверхностных водах, почвах, донных отложениях и растительности фоновых районов СССР и других стран—членов СЭВ

4.4.1. Поверхностные воды и донные отложения ряда фоновых районов СССР, ВНР, ЧССР и ГДР

Поверхностные воды фоновых районов СССР были изучены в ходе экспедиционных наблюдений.

Содержание ПАУ в поверхностных водах Березинского БЗ (р.Березина) за все время наблюдений не превышало 6 нг/л, а средние значения для 3,4-БП и 1,12-БПЛ составляют 3,2 и 3,7 нг/л соответственно. Пробы поверхностных вод в Приокско-террасном БЗ отбирались в реках Пониковка, Межа, Таденка, Павлов ручей и на верховом болоте. Полученные значения 3,4-БП

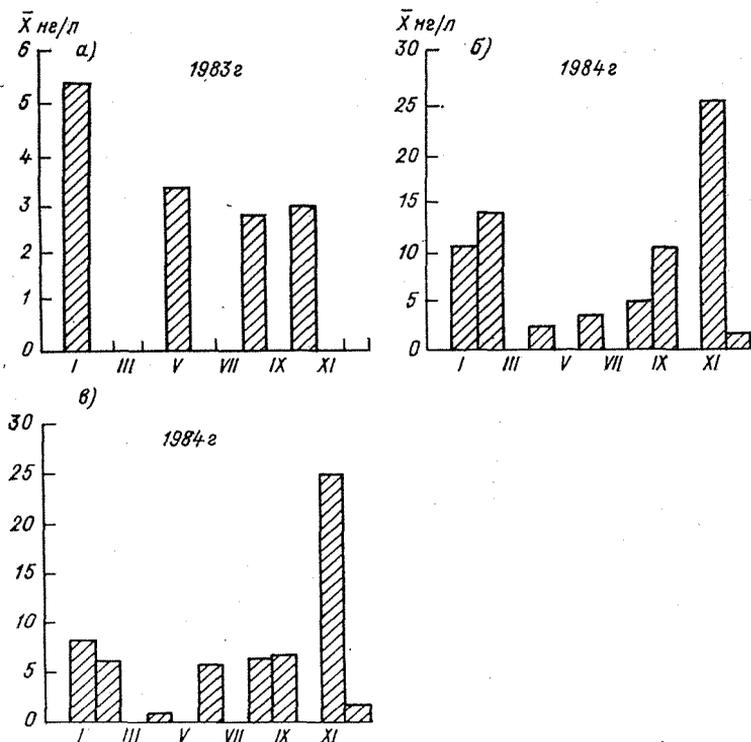


Рис. 4.17. Содержание 3,4-БП (а, б) и 1,12-БПЛ (в) в поверхностных водах р. Ачипсе (Кавказский БЗ).

и 1,12-БПЛ были достаточно постоянны и находились в диапазоне 3... 10 нг/л для обоих углеводородов. Содержание идентифицируемых ПАУ оставалось в этих пределах во время весенних и осенних паводков. Содержание двух идентифицированных ПАУ в поверхностных водах Центрально-лесного БЗ было примерно одинаковым: 2,0... 3,8 нг/л (3,4-БП) и 3,3... 7,2 нг/л (1,12-БПЛ). В Астраханском БЗ пробы отбирались в реках Волге, Полдней, Бирюль, на протоках и створах в летние месяцы 1985 и 1986 гг. Содержание ПАУ не было стабильным и колебалось в диапазоне 1... 15,3 (3,4-БП) и 1,1... 17,5 (1,12-БПЛ) нг/л; средние значения — 3,4 и 4,2 нг/л соответственно. На леднике Абрамова (Памир) содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ в пробах воды, взятых

в 1985 г., изменялось в диапазоне 0,3... 2,7 нг/л и 0,4... 1,2 нг/л. Для сравнения, на ст. Молодежная (Антарктида) в 1980 г. содержание 3,4-БП в верхнем слое льда составляло 3 нг/л, в воде кернового льда — 1... 3 нг/л [117]. Пробы в Кавказском БЗ брались из р. Ачипсе (кордон Лаура). За все время наблюдений содержание 3,4-БП в воде реки изменялось в диапазоне 0,7... 26,3 нг/л. Максимальная концентрация 26,3 нг/л была определена в ноябре 1984 г., когда в воздухе были отмечены также максимальные концентрации ПАУ. На рис. 4.17 представлено распределение 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воде р. Ачипсе за 1984 г. В тех случаях, когда в месяц отбиралось несколько проб, на рисунке приводилось максимальное значение концентрации определяемого углеводорода. Здесь в какой-то степени отражен сезонный ход ПАУ в речной воде — максимум концентраций идентифицированных ПАУ зимой и минимум летом. Содержание ПАУ в воде оз. Боровое изменялось в диапазоне 1... 13,9 (3,4-БП) и 3,2... 16,9 (1,12-БПЛ) нг/л. Во время весеннего паводка концентрации углеводородов обычно повышались до максимальных значений.

Обобщенные данные по уровню содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ представлены в табл. 4.39. Если оценивать состояние

Таблица 4.39

Концентрации (нг/л) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в поверхностных водах фоновых районов СССР, ВНР, ЧССР и ГДР

Район наблюдений	Период наблюдений	3,4-БП	1,12-БПЛ
Березинский БЗ	1980—1983	1,3—5,8	1,8—6
Прижско-террасный БЗ	1984	2,8—6	3,6—5
	1985	2,1—10,3	3,9—8,3
Центрально-лесной БЗ	1985	2,0—4,5	2,7—7,2
	1985	1,0—3,2	1,0—3,4
Астраханский БЗ	1986	0,6—15,3	1,1—17,5
Кавказский БЗ	1982—1984	0,7—26,3	1,7—25,3
	1985	1,9—14,5	2,2—8,3
Чаткальский БЗ	1984	2—4,9	—
Боровое	1980—1985	1—13,9	3,2—16,9
Ледник Абрамова (Памир)	1985	0,3—2,7	0,4—1,2
Сары-Челекский БЗ	1984	3,2—4,9	—
Чаткальский БЗ	1984	0,4—4,5	—
ВНР, Сарваш	1979	5	—
ЧССР, Кошетице	1980	1,5	—
ГДР, оз. Штехлин	1984		
	глубина 5 м	0,3—0,5	0,4—0,7
глубина 20 м		0,8—1,3	0,5—1,0

загрязнения поверхностных вод фоновых районов по нижней границе диапазона концентраций 3,4-БП, то наиболее чистыми оказались поверхностные воды Астраханского, Кавказского БЗ и ледника Абрамова. А наиболее типичные концентрации 3,4-БП, как правило, не превышают в среднем 5,0 нг/л, что соответствует

литературным данным [45] и данным для фоновых районов ВНР, ГДР и ЧССР. Отношение концентраций 1,12-БПЛ и 3,4-БП составляет 0,6... 1,4, что близко к таковому в атмосфере и атмосферных осадках.

Немногочисленные данные по содержанию 3,4-БП и 1,12-БПЛ в донных отложениях фоновых районов представлены в табл. 4.40.

Из табл. 4.40 видно, что в донных отложениях ряда изученных фоновых районов наблюдается достаточно низкое содержание

Таблица 4.40

Концентрация (нг/г сухого вещества) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в донных отложениях рек (1985 г.)

Район наблюдений	Глубина, см	3,4-БП	1,12-БПЛ
Березинский БЗ	0—5	7,0	9,4
	5—10	5,4	9,2
	10—20	4,4	8,7
	0—5	1,8	1,2
Приокско-террасный БЗ	0—5	1,9	1,8
	5—10	0,9	0,7
	10—20	0,6	0,5
Центрально-лесной БЗ	0—10	1,4	2,3
Астраханский БЗ	0—10	0,8	0,8
	17—32	0,1	1,4
СКФМ Боровое	0—5	1,9	1,8
	5—10	0,9	0,7
	10—20	0,6	0,5

3,4-БП и 1,12-БПЛ, достигающее в поверхностном слое только 7,0 и 9,4 нг/г соответственно. С глубиной концентрация ПАУ достаточно плавно уменьшается.

4.4.2. Почвы и растительность фоновых районов СССР

В ходе режимных наблюдений ПАУ в почвах фоновых районов СССР определялись как в поверхностном слое 0—5 см, так и в более глубоких слоях соответствующих генетических горизонтов. Обобщенные материалы наблюдений приведены в табл. 4.41.

Из таблицы видно, что содержание 3,4-БП в поверхностном слое почв на станциях фонового мониторинга СССР редко превышало 10 нг/г, обычно оно составляло не более 5 нг/г сухого вещества, что характерно для почв фоновых районов мира [45, 107—109, 112, 113, 277], находящихся вдали от промышленных центров.

Пространственное распределение концентраций, например 3,4-БП, в поверхностных горизонтах почв фоновых районов СССР указывает на слабое изменение уровней содержания этого углево-

Таблица 4.41

Диапазон концентраций (нг/г) 3,4-БП и 1,12-БПЛ
в поверхностном слое почв (1980—1985 гг.)

Район наблюдений	Почва	3,4-БП	1,12-БПЛ
Березинский БЗ	Палево-подзолистая, дерново-луговая	0,5—7,2	0,5—9,4
Приокско-террасный БЗ	Дерново-слабоподзоли- стая	0,2—4,4	0,1—3,5
Центрально-лесной БЗ	Палево-сильноподзоли- стая	0,6—8,4	1,0—8,1
Астраханский БЗ	Дерново-луговая солон- чаковая	0,6—0,9	0,7—1,2
Кавказский БЗ	Дерново-луговая, бурая горно-лесная	0,1—5,1	0,5—5,6
Репетекский БЗ	Песчаная	0,4—4,8	1,2—1,3
Сары-Челекский БЗ	Бурая лесная и дерно- вая горно-луговая	0,1—4,9	0,6—2,9
Боровое	Дерново-подзолистая, темно-каштановая	0,9—5,0	1,8—9,3
Баргузинский БЗ	Каштановая степная	2,0—4,3	2,2—4,9
	Черноземная лесная	3,6—4,8	5,3—6,2
	Лесная	1,2—5,0 0,9—1,3	1,1—7,0 0,8—1,4

дорода в почвах, формирующихся в разных природных зонах. Аналогичная тенденция прослеживается и при анализе литературных данных о содержании 3,4-БП. Отсутствие заметной изменчивости, возможно, связано с достаточно интенсивным микробиологическим и химическим разложением ПАУ в почвах, результатом которого является выравнивание уровней содержания ПАУ до фоновых значений, свойственных почвам данного региона.

Однако для таких районов, как Астраханский и Кавказский БЗ, в поверхностном слое почв содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ существенно ниже, чем в Березинском и Центрально-лесном БЗ. Так, например, если в Астраханском БЗ содержание 3,4-БП в поверхностном слое почвы доходит только до 0,9 нг/г, то в Центрально-лесном — до 8,4 нг/г, а в Березинском БЗ — до 7,2 нг/г. Значение концентрации 3,4-БП для других заповедников, как правило, не превышает 5 нг/г.

Данные о содержании 3,4-БП в аэрозолях атмосферного воздуха и в поверхностных горизонтах почв ряда фоновых районов СССР приведены в табл. 4.42 и свидетельствуют о том, что содержание 3,4-БП в поверхностных горизонтах почв не зависит от количества этого углеводорода в воздухе тех же фоновых районов. Так, например, среднее многолетнее содержание \bar{X} 3,4-БП в воздухе Приокско-террасного БЗ составляет 0,61 нг/м³, а в воздухе СКФМ Боровое — 0,22 нг/м³, т. е. почти в три раза меньше, в то время, как наиболее типичные многолетние значения концентрации углеводорода в поверхностных горизонтах почв этих районов

Таблица 4.42

Средние многолетние концентрации 3,4-БП в аэрозолях атмосферного воздуха (нг/м³) и наиболее типичные многолетние концентрации в поверхностном слое почв (нг/г) ряда фоновых районов СССР

Район наблюдений	Концентрация	
	в воздухе	в почве
Приокско-террасный БЗ	0,61	3 (1,0—4,4)
Березинский БЗ	0,48	5 (0,5—7,2)
СКФМ Боровое	0,22	4 (0,9—5,0)
Репетекский БЗ	0,10	<1 (0,4—4,8)
Кавказский БЗ	0,07	1,5 (0,1—5,1)
Баргузинский БЗ	0,05	1,5 (1,2—5,0)
Астраханский БЗ	0,03	<1 (0,6—0,9)

Примечание. В скобках приведен диапазон изменения концентраций.

равны соответственно 3 и 4 нг/г, в воздухе Березинского БЗ — 0,48 нг/м³ 3,4-БП, а в почве — 5 нг/г. Однако согласно данным для Репетекского, Кавказского, Баргузинского и Астраханского БЗ вместе с существенным уменьшением среднего (многолетнего) содержания 3,4-БП в воздухе соответственно до 0,10; 0,07; 0,05 и 0,03 нг/м³ происходит уменьшение содержания его в поверхностных горизонтах почв до 1,5 нг/г и менее (наиболее типичные многолетние значения), но без явных различий между районами исследований.

Содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ определялось не только в поверхностном слое почв фоновых территорий СССР, но и в более глубоких слоях, отобранных по интервалам и генетическим горизонтам. Некоторые примеры результатов определений приведены в табл. 4.43. Так, например, в Кавказском БЗ было изучено девять профилей горных бурых лесных почв и один профиль горно-луговой почвы. Максимальные количества 3,4-БП (3,3 нг/г) выявлены в поверхностном гумусо-аккумулятивном горизонте горной бурой лесной почвы. Для большинства почв Кавказского БЗ характерно постепенное уменьшение содержания 3,4-БП с глубиной. Только в одном разрезе горной бурой лесной почвы наблюдается иная картина его вертикального распределения: аккумуляция 3,4-БП в горизонте В₁ на глубине 34... 70 см. Почвенный разрез с таким распределением занимает наиболее подчиненное положение в ландшафте по сравнению с остальными, а это при условии хорошего дренирования способствует развитию вертикальных миграционных процессов и относительной аккумуляции 3,4-БП в одном из глубоких горизонтов. Для неполноразвитой горной бурой лесной почвы Кавказского БЗ, отобранной под пихтовым лесом, также отмечается повышенное содержание 3,4-БП в переходном горизонте АС на глубине 8... 28 см, а не в поверхностном горизонте А₁, что, по-видимому, может быть связано также с миграцией из вышележащего горизонта.

Таблица 4.43

Концентрация (нг/г) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в почвенных разрезах (1983—1985 гг.)

Район исследований	Почва	Генетический горизонт	Интервал отбора, (см)	3,4-БП	1,12-БПЛ
Березинский БЗ	Дерново-подзолистые		0—5	1,7—5,5	7,8
			5—10	0,9—2,5	2,7
			10—20	0,8—1,1	1,2
	Дерново-подзолистая контактно-глеявая песчаная		0—5	2,8—6,3	4,2
			5—10	2,2—3,2	2,9
			10—20	1,1—3,9	3,8
	Дерново-луговая		0—5	0,7—7,1	9,4
			5—10	1,4—5,4	9,2
			10—20	1,6—4,4	8,7
Приокско-террасный БЗ	Дерново-слабоподзолистая (оглеенная)		0—5	1—4,4	1,1—3,5
			5—10	0,3—3,5	0,2—2,6
			10—20	0,2—1,2	0,2—1,1
Центрально-лесной БЗ	Дерново-палево-сильноподзолистые	A ₀	0—5	8,4	8,1
		A ₁ A ₂	5—15	3,1	2,9
		A ₂	15—60	0,8	0,7
		B ₁	60—74	—	—
	Торфянистая среднеподзолистая грунтово-глеяватая	A ₀	0—5	1,5	1,0
		A ₁	0—10	1,3	1,0
		A ₂	13—22	—	—
Кавказский БЗ	Бурая горно-лесная	A	0—20	0,8—3,3	—
		AB	10—20	0,1—2,7	—
		B	25—55	0,1—2,6	—
		C	55—100	0,05—0,4	—
Астраханский БЗ	Аллювиальная лесная	A ₀	0—3	0,9	1,2
		A ₁	5—15	0,9	1,3
		A ₁ B	25—35	0,8	1,0
		B	45—60	1,1	1,4
		C ₁	60—80	—	—
		C ₂	115—130	—	—
	Аллювиальная дерново-луговая песчаная	A ₀	0—3	0,9	1,0
		A ₁	0—12	—	—
		C ₁	35—45	0,5	0,9
		C ₂	100—110	—	—
		C ₃	125—135	0,7	—
	Солончак аллювиальный	Солевой I	0—15	0,6	0,7
		Солевой II	15—24	43,5	5,6
		C ₁	30—40	0,5	1,0
		C ₂	60—80	0,6	0,5

Район исследований	Почва	Генетический горизонт	Интервал отбора (см)	3,4-БП	1,12-БПЛ
Боровое	Дерново-подзолистая		0—5	4,3—11,0	4,7—6,2
			5—10	2,5—5,0	3,5—13,9
			10—20	0,8—2,4	1,9—2,5
	Темно-каштановая		0—5	2,5—4,8	—
			5—10	2,1—2,5	—
			10—20	0,8—2,2	—
Сары-Челекский БЗ	Горно-луговая	A ₁	0—12	4,9	2,9
		B	12—45	2,3	1,7
	Светло-коричневая карбонатная	A	0—10	2,6—5,9	0,6—2,9
		B	10—40	3,1—5,6	0,4—6,3
		BC	40—90	3,0—3,2	0,9—1,3
Чаткальский БЗ	Горная коричневая		0—10	2,0	—
Баргузинский з-к	Мерзлотно-таежные		0—5	1,2—3,5	1,2—3,8
			5—15	1,0—1,9	0,8—2,0

Исследование разрезов почв на остальных фоновых станциях показало, что для них более характерно убывание содержания 3,4-БП с глубиной.

Максимальное содержание 3,4-БП, преимущественно наблюдающееся в поверхностных горизонтах почв некоторых фоновых районов СССР, может быть связано с тем, что верхние гумусовые горизонты этих почв, имеющие наибольший запас органических веществ, обладают наибольшей сорбционной способностью, благодаря которой в этих горизонтах происходит максимальная аккумуляция 3,4-БП. Частичное перераспределение содержания 3,4-БП по профилю некоторых разрезов почв Кавказского БЗ объясняется выше; перераспределение по профилю некоторых разрезов почв Березинского (кв. 566) и Сары-Челекского БЗ может быть также связано с вертикальными миграционными процессами в условиях промывного режима. В Астраханском БЗ возможно образование некоторого количества 3,4-БП в органогенных горизонтах почв в результате трансформации биогенного материала, хотя это предположение кажется наименее обоснованным.

В почвах фоновых районов СССР изучалось содержание других ПАУ [17]. Качественный и количественный состав ПАУ был исследован в разновозрастных горно-луговых и горных лесолуговых почвах Центрального Кавказа (Приэльбрусье). Из табл. 4.44 видно, что среди обнаруженных в этих почвах ПАУ преобладает фенантрен. Его содержание только в одном случае составляет 6 % от суммы идентифицированных ПАУ, в остальных случаях — его содержание чаще всего составляет более 50—60 %. В почвах, формирующихся в условиях более интенсивного биологического

Таблица 4.44

Состав и содержание ПАУ (нг/г) в разновозрастных почвах Приэльбрусья [17]

Тип почвы	Глубина, см	Название горизонта	Абсолютный возраст (лет)	Углево								
				Флуорен	Нафталин	Аценафтен	2,3-Бенз-флуорен	Фенантрен	Хризен	Тетрафен	Антрацен	Пирен
Горные лесолуговые	0—4	A ₀	100	6,55	0,3	17,2		1,59				2,23
	0—3	A ₀	1000	2,92			1,43	22,8		0,69	0,94	3,80
	3—15	A _{IVZ}	1000	4,67	1,24	15,6	12,0	46,9		0,90		3,71
Горные луговые	0—8	A _{IV}	300	3,71		1,94		30,0		0,24	0,63	5,97
	8—16	A _I	300	10,7	2,00	14,6		58,5	0,25	0,85	0,98	9,94
	0—8	A ₀	100	11,2								
Горные лесолуговые	0—5	A ₀	1000	14,3	2,66	44,3		72,5	0,17	0,71	3,14	10,4
	5—20	A _{IVZ}	1000	20,9	0,16	23,7		71,7		1,29	2,47	5,26
Горные луговые	0—9	A _{IV}	1000	9,1				47,2		0,05		7,56
	9—18	A _I	1000	22,8	8,06	96,4		72,8		0,42		9,74

круговорота, обнаружен и более сложный состав ПАУ, более высокие уровни содержания таких углеводов, как фенантрен, аценафтен, нафталин; появляется хризен, трифенилен.

Было показано, что образование ряда ПАУ сопутствует процессам формирования этих почв. Особенно это относится к фенантрону, увеличение содержания которого происходит параллельно процессам накопления гумуса в почвах. Даже в поверхностных горизонтах таких фоновых почв относительные содержания фенантрена (Ф) достаточно высокие. Так, например, Ф/3,4-БП в поверхностных горизонтах изменяется от 73,5 до 290, причем в двух случаях из четырех это отношение более 200. Отношение Ф/1,12-БПЛ в поверхностных горизонтах изменяется от 38 до 518; отношение Ф/П — от 5 до 7. Все это указывает на существование процессов естественного генерирования фенантрена в условиях фоновых почв. Поэтому отношение содержания фенантрена и таких «наиболее антропогенных» ПАУ, как 3,4-БП и 1,12-БПЛ, для фоновых почв может быть очень высоким и выступать в качестве репера проявления природных процессов. Эта мысль находит подтверждение и при сопоставлении данных табл. 4.44—4.45 и табл. 2.3, 2.4, 2.8, 2.9, а также табл. 4.22 и 4.23. В ряду: источник эмиссии ПАУ — загрязненный воздух — загрязненные почвы — фоновый воздух — фоновые почвы, в основном только два отношения — Ф/3,4-БП и Ф/1,12-БПЛ очень резко изменяются при переходе к фоновым почвам. Если для источников эмиссии они изменяются в интервале — 0,5... 10, для загрязненного воздуха — 0,4... 5, для загрязненных почв — 1... 2, для фонового воздуха — 0,1... 4, то для фоновых почв этот интервал составляет 40... 500,

дород							ПАУ/ПАУ					
1-Метил-пирен	4-Метил-пирен	3-Метил-пирен	Трифенилен	3,4-Бенз-пирен	1,12-Бенз-перилен	Ф/Σ ПАУ %	Σ ПАУ, нг/г	Ф/3,4-БП	Ф/1,12-БПЛ	Ф/П	П/3,4-БП	П/1,12-БПЛ
0,48		0,03				6	28,4					
1,16	0,72	0,37		0,31	0,60	64	35,7	73,5			12,3	6,3
3,36	1,51	0,75		0,20	0,20	50	94,0	234	234	12,7	18,6	18,6
2,02	0,17	0,17		0,13		67	45,0	231	—	5	46	—
3,60	1,84	0,90				56	104,2	—	—	6	—	—
						—	11,2	—	—	—	—	—
4,27	1,64	1,32	5,17	0,25	0,14	45	161,0	290	518	7	42	74
1,05	1,33	1,71				55	129,6	—	512	13,6	—	—
1,75	1,45	1,09		0,42	0,29	68	68,9	112	163	6,2	18	26
5,32	1,81	0,87				33	218,2	—	—	7,5	—	—

причем чаще всего — 200... 300. В то же время в перечисленном ряду от источников эмиссии ПАУ до фоновых почв отношения П/ФЛ, 3,4-БФЛ/ФЛ, 3,4-БФЛ/1,12-БПЛ, Т/ФЛ достаточно постоянны и колеблются около единицы. Как и для других сред, для фоновых почв эти отношения, особенно П/ФЛ и 3,4-БФЛ/ФЛ, могут служить реперами антропогенного влияния.

Данные о концентрациях ПАУ в растительности фоновых районов представлены в табл. 4.46.

Из таблицы видно, что на станциях фонового мониторинга содержание 3,4-БП в травяном покрове колеблется в широких пределах — от 0,1 до 36 нг/г. Обращает на себя внимание высокое содержание этих углеводородов во мхах, особенно на СКФМ Боровое и в Березинском БЗ. Повышение содержания ПАУ во мхах естественно, так как они являются аккумуляторами загрязняющих веществ, и в последнее время успешно используются при анализе химического состава осадений из атмосферы [153].

Эти результаты достаточно хорошо согласуются с литературными данными по содержанию 3,4-БП в растениях. Для фоновых районов максимальные значения обычно не превышают 20—50 нг/г.

4.4.3. Почвы и растительность фоновых районов НРБ, ВНР, ГДР, ЧССР

В соответствии с программой комплексного фонового мониторинга во время международных экспедиционных экспериментов в районах мест расположения фоновых станций в сотрудничающих

Таблица 4.45

Отношение концентраций * ПАУ в городских почвах и современных загрязненных отложениях

ПАУ/ПАУ	Почва	Отложения		ПАУ/ПАУ	Почва	Отложения	
Ф/3,4-БП	1,1	1	0,4	К/3,4-БП	0,3	—	—
П/3,4-БП	1,5	1,8	0,2	3,4-9,10-ДБП/3,4-БП	0,9	—	—
ФЛ/3,4-БП	1,2	1,8	0,3	Ф/П	0,7	0,5	1,7
Т/3,4-БП	1,5	1	0,4	Ф/ФЛ	0,9	0,5	1,2
ХР/3,4-БП	2,8	—	—	Ф/1,12-БПЛ	2,1	—	0,3
1,2-БП/3,4-БП	1,6	0,9—1,7	1,1	П/ФЛ	1,3	0,7—1	0,7
3,4-БФЛ/3,4-БП	0,8	—	—	П/1,12-БПЛ	2,9	—	0,1
ПЛ/3,4-БП	2,6	—	—	Т/ФЛ	1,2	0,5	1,2
1,12-БПЛ/3,4-БП	0,5	—	1,4	ФЛ/1,12-БПЛ	2,2	—	0,2
ОФП/3,4-БП	—	—	1,2	3,4-БФЛ/ФЛ	0,6	—	—
1,2-5,6-ДБА/3,4-БП	0,5	—	0,3	3,4-БФЛ/1,12-БПЛ	1,4	—	—
1,2-3,4-ДБА/3,4-БП	0,9	—	—	ХР/ФЛ	2,4	—	—

* Значения получены по данным работ [94, 140, 198].

Таблица 4.46

Концентрация (нг/г сухого вещества) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в растительности фоновых районов

Район наблюдений	Период наблюдений, гг.	Вид растительности	3,4-БП	1,12-БПЛ
Березинский БЗ	1979—1981	Трава	2,4—24,8	—
		Мох	25,6—48,2	—
	1982—1984	Трава	8,7—21,4	8,4—27,2
		Мох	10,6—36,6	18—23,5
	1985	Трава	3—4,7	5,7—6,3
		Мох	4,1—14,4	4,6—16,8
Приокско-террасный БЗ	1984	Трава	3,8—12	9,2—14
	1985	Трава	1—2,6	2—3,7
Центрально-лесной БЗ	1985	Листья,	1,8—3,3	2,6—3,9
		хвоя	2,9—17,8	4,6—22,8
		Лишайники	12,3	10,4
Астраханский БЗ	1985	Листья	0,4—0,9	0,6—0,9
		Водные растения	0,5—8,3	0,5—7,5
Кавказский БЗ	1982—1983	Трава	2,6—6	4,1—12,9
		Мох	9,8	21,7
	1984	Трава	7,7—12	9,2—14,1
	1985	Трава	1—2,6	2—3,7
		Лишайники	9,9	—
Репетекский БЗ	1980—1982	Пустынные растения	0,1—35,7	—
	1983	Мох	2,3—4,5	2,4—2,9
				25,2
Сары-Челекский БЗ	1984	Трава	0,1—0,2	—
Боровое	1979—1982	Трава	0,1—32,6	—
		Мхи	91,2	—
		Трава	1,4—4	0,9—5,3
	1985	Трава	2,4—8,8	4,1—37,3
Баргузинский заповедник	1983	Трава	2,4—8,2	5,8—21,7
	1984	Трава	3,7—4,2	4,5—6,1
	1985	Трава	1,6—2,7	2,9—4,7

странах — членах СЭВ проводились определения ПАУ в почвах и растительности. Для этих целей на представительных для каждого района участках были отобраны пробы, которые затем анализировались в стационарных условиях. Некоторые результаты наблюдений для почв приведены в табл. 4.47.

Таблица 4.47

Концентрация (нг/г) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в почвах фоновых районов

Район наблюдений	Период наблюдений	Механический состав почвы	Глубина, см	3,4-БП	1,12-БПЛ
НРБ, Алепу	V 1982 г.	Песчаная	0—5	2,4	2,2
			5—10	1,9	1,8
			10—20	0,4	0,4
НРБ, Аркутино	V 1982 г.	Песчаная	0—5	1,0	1,4
			5—10	1,6	2,6
			10—20	1,0	1,4
НРБ, Ропотамо	V 1982 г.	Песчаная	0—5	1,3	1,8
			5—10	1,5	1,6
			10—20	2,4	4,3
ВНР, Сарваш	IX 1979 г.	Тяжелый суглинок	0—5	8,5—41,5	—
ВНР, Кечкемет	IX 1979 г.	Супесь	0—5	7,8—37,9	—
ГДР, Нойглобзов	V 1984 г.	Песчаная	0—5	22,6	14,03
		Объединенная проба		4,7	3,3
ЧССР, Кошетице	VII—VIII 1980 г.	Тяжелый суглинок	0—5	60,1	—
			5—10	61,1	—
			10—20	2,8	—

Распределение 3,4-БП в почвах по глубине (до 20 см) показывает, что в согласии с литературными данными в целом происходит уменьшение содержания этого углеводорода вниз по разрезу, хотя в отдельных случаях он может накапливаться в горизонтах, лежащих ниже поверхностного слоя. Так, содержание 3,4-БП увеличивается в слое 5—10 см по сравнению с поверхностным слоем на территории Ботанического сада (Сарваш) и уменьшается с глубиной на территории обсерватории (Кечкемет). При переходе от супеси к связанному песку наблюдается увеличение содержания 3,4-БП по профилю, от связанного песка к рыхлому песку — уменьшение содержания 3,4-БП по профилю (Сарваш, Кечкемет); при переходе от суглинка к легкой глине — увеличение содержания 3,4-БП по профилю (Сарваш).

Аналогичная картина прослеживается и по почвенным разрезам в фоновых районах ЧССР, где отмечены максимальные (из измеренных) концентрации ПАУ (до 60 нг/г). Выше (см. п. 4.3.2) приведены данные о содержании 3,4-БП в почве для непромышленных районов Южной Богемии в 1966 г.: 13—49 нг/г.

Самое высокое содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ обнаружено в лесной подстилке фоновой станции Нойглобзов (ГДР), в то время как в других почвах этого же района оно было в 20—25 раз меньше. Содержание не только 3,4-БП и 1,12-БПЛ, но и целой гаммы ПАУ было определено в объединенной пробе почв, отобранных на представительных участках фоновой станции Нойглобзов, и в лесной подстилке, отобранной на той же станции (табл. 4.48). Из таблицы видно, что в лесной подстилке все ПАУ

Таблица 4.48

Концентрация (нг/г) индивидуальных ПАУ в почвах фонового района ГДР

Соединение	Лесная подстилка	Объединенная проба	Соединение	Лесная подстилка	Объединенная проба
Флуорантен	694,7	97,2	Перилен	11,9	3,2
Пирен	155,4	32,0	3,4-Бензфлуорантен	278,4	20,8
3-Метилпирен	29,2	16,0	1,12-Бензперилен	83,3	3,3
Диметилпирен	34,8	12,4	Антрацен	8,4	15,6
Этилпирен	9,8	4,0	3,4-9,10-Дибензпирен	4,2	—
Тетрафен	16,9	4,4			
3,4-Бензпирен	97,1	4,7			

присутствуют в гораздо более высоких концентрациях по сравнению с нижележащими горизонтами. В составе ПАУ преобладают наиболее стабильные соединения — флуорантен, 3,4-бензфлуорантен, затем содержание ПАУ уменьшается в ряду пирен — 3,4-бензпирен — 1,12-бензперилен. Фенантрен на этапе исследования почв ГДР не определялся. Поэтому в настоящее время трудно сказать что-либо определенное о степени антропогенного изменения почв этого района. Состав в основном антропогенных ПАУ и их достаточно высокое количественное содержание свидетельствует скорее не в пользу фонового состояния исследуемой почвы.

Сравнительный анализ данных табл. 4.48 показывает, что лесная подстилка выступает в качестве своеобразного аккумулятора антропогенных ПАУ, так как содержание флуорантена здесь в семь раз больше, чем в почвах, пирена — в пять раз больше, 3,4-БП — в 20 раз, 1,12-БПЛ — в 25 раз, 3,4-бензфлуорантена — в 13 раз, перилена и тетрафена в четыре раза больше, чем в объединенной пробе почвы.

Интересные данные получены при изучении содержания ПАУ, адсорбированных на почвенных частицах разных размеров. Как видно из табл. 4.49, содержание ПАУ убывает с глубиной, причем 3,4-БП и 1,12-БПЛ ведут себя практически одинаково. При этом содержание этих углеводородов на частицах диаметром менее 0,25 мм для слоя до 25 см в 4—5 раз больше, чем на частицах диаметром до 1 мм, а в более глубоких слоях почвы в среднем в 1,5 раза.

Таблица 4.49

Распределение концентраций (нг/г) ПАУ по размерам частиц почвы (ст. Нойглобзов, ГДР, 1984 г.)

Глубина отбора проб, см	Углеводород	
	3,4-БП	1,12-БПЛ
0—5	36,2/9,09	31,7/6,34
5—25	1,05/0,25	1,08/0,29
25—45	0,29/0,46	0,41/0,55
45—70	0,43/0,18	0,98/0,34
Более 70	0,54/0,43	0,51/0,40

Примечание. Числитель — концентрация частиц диаметром менее 0,25 мм, знаменатель — диаметром 0,25... 1 мм.

Вертикальное распределение содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ с резким преобладанием этих углеводородов в поверхностных горизонтах почв с интенсивным промывным режимом подтверждает то, что ПАУ поступают на почвенный покров из атмосферы. Затем в ходе почвенных миграционных процессов ПАУ сорбируются преимущественно на мелких фракциях почвенных частиц, так как именно эти частицы обладают большей сорбционной способностью.

Большое загрязнение 3,4-БП и 1,12-БПЛ фонового района ГДР (табл. 4.50) еще раз свидетельствует о высокой аккумуляционной

Таблица 4.50

Концентрация (нг/г) 3,4-БП и 1,12-БПЛ в растениях (ст. Нойглобзов, ГДР)

Объект	3,4-БП	1,12-БПЛ
Мох	30,6—65,3	19,2—62,4
Кора сосны	8,7	8,5
Хвоя сосны	4,2	4,0

способности мхов в отношении веществ, поступающих из атмосферы на подстилающую поверхность.

В растительном материале ГДР было проанализировано не только содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ, но и других ПАУ. Содержание ПАУ в объединенных пробах растений показано в табл. 4.51. Большинство идентифицированных в растениях ПАУ присутствуют и в среднемесячной пробе аэрозолей воздуха изучаемого района (см. табл. 4.26), что, по всей вероятности, свидетельствует о преимущественно техногенном загрязнении растений. Особенно высоко содержание флуорантена, 3,4-бензфлуорантена и пирена. Эти углеводороды — характерные представители антропогенных ПАУ.

Таблица 4.51

Концентрация (нг/г) индивидуальных ПАУ в растительности фонового района ГДР

Соединение	Мох	Объединенная проба	Соединение	Мох	Объединенная проба
Флуорантен	1230	415,0	3,4-Бензпирен	45,7	6,4
Пирен	152,7	78,7	Перилен	0,5	0,2
3-Метилпирен	44,0	25,2	3,4-Бензфлуорантен	219,1	37,0
Диметилпирен	15,8	21,6	1,12-Бензперилен	39,1	6,3
Этилпирен	19,1	4,8	Антрацен	0,7	0,2
Тетрафен	14,1	10,1			

Сравнительный анализ данных табл. 4.51 и 4.48 показывает, что лесная подстилка в данном случае является лучшим аккумулятором для некоторых ПАУ, чем мох. В частности, в лесной подстилке содержится в два раза больше 3,4-БП и 1,12-БПЛ и в 24 раза больше перилена, чем во мхе, но приблизительно такое же количество пирена, 3,4-бензфлуорантена и тетрафена. Если сравнивать мох и почву, то мох является более активным сорбентом ПАУ. Приведенный пример показывает, что во мхе по сравнению с почвой в 13 раз больше флуорантена, в 10—12 раз больше 3,4-БП, 1,12-БПЛ и 3,4-бензфлуорантена, в пять раз больше пирена и в три раза больше тетрафена. Согласно табл. 4.51, мох является лучшим сорбентом и по сравнению с хвоей и корой сосны. Содержание пирена, флуорантена, 3,4-БП и 1,12-БПЛ во мхе в 2—7 раз выше, чем в объединенной пробе хвои и коры.

В литературе широко обсуждается способность мхов и лишайников сорбировать вещества, загрязняющие атмосферу. Как показали наши исследования, лесная подстилка может выступать в роли еще более активного аккумулятора загрязнений.

Изучение содержания 3,4-БП в разнотравье фоновых районов ВНР показало, что самые низкие значения получены в районе фоновой станции Сарваш для люцерны и травяного покрова — 1... 1,8 нг/г; им соответствовали невысокие концентрации 3,4-БП в почве (в среднем 8,4 нг/г). Для растительности (Сарваш и Кечкемет) наблюдалось умеренное загрязнение — от 3,9 до 11 нг/г. Эти данные достаточно хорошо согласуются с приведенными в литературе, а также с результатами исследований фоновых районов СССР (см. табл. 4.38 и 4.47): в листьях дуба (Сарваш) содержание 3,4-БП составляло 22,6 нг/г; в хвое сосны (Сарваш, Кечкемет) — 6... 14 нг/г. Значения концентрации 3,4-БП, полученные для травяного покрова фоновой станции Кошетице, лежат в том же диапазоне — 3,07... 29,92 нг/г.

4.5. Техногенная нагрузка 3,4-БП на территорию СССР

Процессы техногенного загрязнения атмосферы и других природных сред ПАУ связаны главным образом с термической переработкой углеводородного сырья. Максимальная эмиссия ПАУ наблюдается при пиролизе угля, нефти и газа [252, 285]. В связи с этим представляет интерес расчет возможной техногенной нагрузки ПАУ и, в частности, 3,4-БП, образовавшегося в ходе различных технологических процессов с использованием ископаемого сырья и топлива.

В работах Глазовского [20] приводится пространственная структура техногенной миграции угля, нефти и газа, оценено их потребление в пределах экономических районов СССР, рассчитаны модули техногенного давления для отдельных химических элементов. На основе этой методики и данных по потреблению угля, нефти и газа были рассчитаны модули техногенной нагрузки 3,4-БП для экономических районов СССР (табл. 4.52)¹. Рассчитанные модули представляют собой средние значения для каждого экономического района. Для определения количества 3,4-БП, поступающего в атмосферу при использовании отдельных видов ископаемого топлива, были использованы данные по среднему содержанию 3,4-БП в выбросах различных производств и при открытом сжигании [265].

Для оценки максимально возможной техногенной нагрузки при расчетах выбирались наиболее высокие (из представленных средних) уровни содержания 3,4-БП в выбросах отдельных производств. Максимальные уровни содержания 3,4-БП составили: при использовании 1 кг угля — 1,5 мг (угольные топки), 1 кг нефти — 0,15 мг (котлы мощностью 7,5 кВт для отопления зданий), 1 м³ газа — 10 мкг (отопительные котлы на газовом конденсате) [265].

Согласно полученным результатам (табл. 4.52), суммарная эмиссия 3,4-БП в СССР при использовании угля, нефти и газа достигает приблизительно 985 т/год, максимальный средний модуль техногенной нагрузки 3,4-БП для территории СССР составляет 4,4 нг/см²·год. Значения этого показателя для экономических районов СССР изменяются от 0,7 нг/см² в год (Дальневосточный район) до 93,5 нг/см²·год (Донецко-Приднепровский район). Относительно низкие модули техногенной нагрузки 3,4-БП при термической переработке угля, нефти и газа имеют место в Восточно- и Западно-Сибирском районах (2,5 и 3,6 нг/см²·год, соответственно), на территории Средней Азии и Казахстана (1,3 и 2,5 нг/см²·год), в Северо-Западном экономическом районе (2,6 нг/см²).

Представленные расчеты не противоречат литературным данным. Например, суммарная ежегодная эмиссия 3,4-БП в США

¹ Расчеты модулей техногенной нагрузки выполнены И. С. Козиним.

Таблица 4.52

Эмиссия (т/год) 3,4-БП при использовании различных видов топлива и средний модуль техногенной нагрузки на территорию экономических районов СССР

Экономический район СССР	Площадь, $\times 10^3$ км ²	Топливо			Средний модуль техногенной нагрузки, нг/см ² ·год
		уголь	нефть	газ	
Северо-Западный	1663	40,5	2,1	0,10	2,6
Центральный	485	83,4	3,0	0,36	17,9
Волго-Вятский	263	13,1	0,8	0,05	5,3
Центрально-Черноземный	168	23,0	1,2	0,05	15,0
Поволжский	680	23,0	5,1	0,21	4,2
Северо-Кавказский	355	20,3	0,9	0,15	6,0
Уральский	680	132,3	6,7	0,23	20,5
Западно-Сибирский	2427	86,4	1,6	—	3,6
Восточно-Сибирский	4123	100,8	0,4	—	2,5
Дальневосточный	6216	44,6	0,6	0,02	0,7
Донецко-Приднепровский	221	135	11,4	0,29	93,5
Юго-Западный	270	41,1	0,8	0,10	15,6
Южный	113	21,8	0,8	0,02	20,0
Прибалтийский	189	13,5	1,1	0,03	7,7
Закавказский	186	6,8	2,6	0,10	5,1
Среднеазиатский	1227	15,2	0,9	0,16	1,3
Казахстанский	2717	66,5	0,7	0,04	2,5
Белорусский	208	9,8	0,8	0,04	5,1
Молдавский	33,7	3,3	0,4	0,01	11,0
СССР в целом	22400	940,4	41,9	1,87	4,4

составляет 1283 т/год, причем в результате использования угля, нефти и газа — 995 т/год [285]. Значения расчетных модулей техногенной нагрузки 3,4-БП для экономических районов СССР можно сравнить с реальными геохимическими потоками ПАУ, исследованными в урбанизированных и фоновых районах. Так, поток 3,4-БП в урбанизированных районах запада США (шт. Вашингтон) составлял 22 нг/см²·год, а в фоновых районах крайнего северо-востока США (шт. Мэн, Новая Англия) — 1 нг/см²·год [198, 261].

Для того, чтобы дифференцировать техногенную нагрузку ПАУ, целесообразно было разделить территории каждого экономического района по интенсивности техногенной нагрузки 3,4-БП в соответствии с распределением плотности населения. Такой подход позволяет более четко локализовать территории с максимально опасными масштабами эмиссии 3,4-БП и в то же время выделить фоновые районы. Например, если средний модуль техногенной нагрузки для территории Казахстанского, Западно-Сибирского и Восточно-Сибирского экономических районов составляет 2,8...

3,6 нг/см²·год, то примененная методика позволяет выявить ореолы с модулем техногенной нагрузки 7... 15 нг/см²·год и фоновые территории, где эмиссия 3,4-БП составляет менее 0,8 нг/см²·год. На основе такого районирования вычислены модули локальной техногенной нагрузки 3,4-БП на территорию ряда фоновых районов СССР (табл. 4.53). Полученные модули характеризуют интен-

Таблица 4.53

Модуль техногенной нагрузки 3,4-БП, плотность выпадений и концентрация в воздухе (среднее многолетнее значение) и в поверхностных горизонтах почв (наиболее типичное значение)

Район наблюдений	Модуль техногенной нагрузки, нг·см ² ·год	Плотность выпадений, нг/(см ² ·год)		Концентрация	
		сухих	дождевых	в воздухе, нг/м ³	в почве, нг/г
Приокско-террасный БЗ	15—30	19,2	0,26	0,61	3
Ст. Прейла	4—7	16,1	—	0,51	—
Березинский БЗ	4—7	15,1	0,39	0,48	5
СКФМ Боровое	0,8—1,5	6,9	0,13	0,22	4
Чаткальский БЗ	0,8—1,5	5,4	—	0,17	—
Сары-Челекский БЗ	0,8—1,5	3,8	—	0,12	—
Репетекский БЗ	<0,8	3,2	—	0,10	<1
Ледник Абрамова	<0,8	2,5	—	0,08	—
Кавказский БЗ	0,8—1,5	2,2	0,86 (1985 г.)	0,07	1,5
Баргузинский БЗ	0,8—1,5	1,6	0,14	0,05	1,5
Астраханский БЗ	0,8—1,5	1,0	0,05	0,03	<1
Архипелаг Северная Земля	<0,8	0,2	—	0,007	—

сивность техногенной нагрузки 3,4-БП на ландшафты в результате максимальной эмиссии ПАУ при использовании угля, нефти и газа.

Следует отметить, что общая техногенная нагрузка 3,4-БП при термической переработке любого углеводородного сырья на территории различных регионов может превышать представленные в табл. 4.52 средние и в табл. 4.53 локальные значения. Так, определенный вклад в эмиссию 3,4-БП вносят различные типы сжигания древесины и автотранспорт. Однако по данным глобальной инвентаризации в индустриально развитых странах в результате сжигания древесины происходит порядка 4 % общей эмиссии 3,4-БП, а работы транспорта — от 1 до 3 %.

Кроме того, реальная техногенная нагрузка на ландшафты зависит не только от масштабов выбросов ПАУ в пределах рассматриваемой территории, но связана и с атмосферной миграцией вещества. Например, важнейшее влияние западного широтного переноса атмосферных аэрозолей для территории СССР свидетельствует о необходимости оценки техногенной нагрузки 3,4-БП в странах Центральной и Западной Европы. Расчеты средних модулей техногенной нагрузки 3,4-БП, образующегося при сжигании

угля на территории зарубежной Европы (табл. 4.54) дают исключительно высокие значения для развитых и урбанизированных стран. В связи с этим, для оценки техногенной нагрузки на территории СССР необходимо учитывать дополнительный вклад ПАУ, обусловленный дальним переносом воздушных масс из Европы.

Таблица 4.54

Средний модуль техногенной нагрузки 3,4-БП при термической переработке угля на территории зарубежной Европы

Регион, страна	Площадь, $\times 10^3 \text{ км}^2$	Потребление угля, $\times 10^6 \text{ т/год}$	Средний модуль техногенной нагруз- ки 3,4-БП, $\text{нг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$
Западная Европа			
Норвегия	324	2	0,9
Швеция	449,7	2	0,7
Финляндия	337	2	0,9
Дания	43	2	7,0
Великобритания	244,1	142	87,3
Нидерланды	41	4	14,7
ФРГ	247,9	214	129,5
Бельгия	30,5	19	93,4
Франция	551	56	15,3
Австрия	83,9	4	7,2
Испания	503,5	15	4,5
Италия	301	9	7,5
Греция	132,6	15	10,2
Другие страны	339	10	4,4
Восточная Европа			
ГДР	108	280	389,0
Польша	311,7	145	69,8
Чехословакия	127,9	130	152,4
Венгрия	93	35	56,4
Румыния	237,5	10	6,3
Болгария	110,9	35	47,4
Югославия	255,8	35	20,6

На основе реально измеренных средних многолетних концентраций 3,4-БП в воздухе и в атмосферных осадках каждого района были получены значения плотности выпадений этого соединения на подстилающую поверхность. Сравнительный анализ этих значений с модулями локальной техногенной нагрузки 3,4-БП для каждого района показан в табл. 4.53.

Из таблицы видно, что для Приокско-террасного, Кавказского, Баргузинского, Астраханского БЗ плотность выпадений 3,4-БП на подстилающую поверхность, рассчитанная на основе реально измеренных концентраций этого углеводорода в воздухе и в атмосферных дождевых осадках каждого района, соответствует расчетному модулю локальной техногенной нагрузки 3,4-БП на территорию

того же района. В то же время для ст. Прейла, для Березинского БЗ, СКФМ Боровое и биосферных заповедников Средней Азии реально определяемая плотность выпадений 3,4-БП на подстилающую поверхность в несколько раз превышает расчетный модуль локальной техногенной нагрузки. Полученный результат, очевидно, может свидетельствовать о привносе дополнительного количества 3,4-БП с территории других экономических районов. В частности, для ст. Прейла и Березинского БЗ — с территории индустриальных стран Западной Европы; для СКФМ Боровое — с Южного Урала, для Репетекского и Чаткальского БЗ — из промышленной зоны г. Ташкента, для Сары-Челекского — из Ферганской долины.

Приведенные в п. 4.2.7 на основе данных работ [61, 62] значения атмосферных выпадений 3,4-БП на территорию фоновых районов Литовской ССР были существенно ниже (меньше $1 \text{ нг/см}^2 \cdot \text{год}$) и расчетных модулей локальной техногенной нагрузки для этого региона ($4\text{—}7 \text{ нг/см}^2 \cdot \text{год}$), и расчетных значений плотности выпадений 3,4-БП на основе реально измеренных средних многолетних концентраций 3,4-БП в воздухе этого района ($16 \text{ нг/см}^2 \cdot \text{год}$). Низкие уровни атмосферных выпадений 3,4-БП, экспериментально определенные авторами работ [61, 62], очевидно, могут быть объяснены имеющей место фотохимической деструкцией этого углеводорода во время длительного (в течение месяца) отбора проб атмосферных выпадений в открытые емкости.

В табл. 4.53 показаны также средние многолетние концентрации 3,4-БП в воздухе каждого фонового района, а также наиболее типичные концентрации этого соединения в поверхностных горизонтах почв некоторых территорий. Сопоставление этих данных с соответствующим значением модуля локальной техногенной нагрузки свидетельствует о достаточно хорошей корреляции между техногенной нагрузкой 3,4-БП и средним содержанием его в воздухе того же района. Иная картина наблюдается в почвах. По нашим данным, наибольшее содержание техногенных ПАУ и, в частности, 3,4-БП, как правило, обнаруживается в поверхностных горизонтах фоновых почв. Однако, как следует из табл. 4.53, корреляции между техногенной нагрузкой по 3,4-БП и его содержанием в поверхностных горизонтах почв неудовлетворительная, хотя общая тенденция уменьшения содержания с уменьшением нагрузки прослеживается. Причина такого явления, очевидно, в интенсивно протекающих в почвах процессах разложения и выноса загрязняющих веществ.

Глава 5

Методы количественного анализа ПАУ

5.1. Методы подготовки проб к анализу ПАУ

ПАУ составляют всего лишь небольшую часть органического вещества биосферы, но определяющую трансформирующую активность среды. Поэтому количественное определение ПАУ, и особенно в объектах фонового мониторинга, представляет собой сложную задачу, решение которой начинается с методов отбора, экстракции и предварительного хроматографического разделения.

Методы отбора и обработки проб в системе комплексного фонового мониторинга подробно описаны в книге [103]. В дополнение к имеющимся там сведениям можно заметить, что при полученной на сегодняшний день чувствительности определения ПАУ в пересчете на 3,4-БП (0,5 нг на 1 мл экстракта или элюата после хроматографии), можно оперировать пробами природных объектов следующего объема или массы.

При содержании в воздухе 3,4-БП, равном 10^{-3} нг/м³, для определения ПАУ достаточным является отбор на фильтр не менее 500 м³ воздуха, при содержании 10^{-2} нг/м³ — не менее 50 м³ воздуха и т. д. Однако, в целях представительности данной пробы ее объем обычно лежит в пределах 100—1000 м³, что позволяет использовать непосредственно для измерений ее аликвотную часть.

При содержании 3,4-БП в осадках, поверхностных и подземных водах фоновых районов 1 нг/л для измерений следует использовать не менее 0,5 л пробы; при содержании 10 нг/л — не менее 0,05 л и т. п. В практике режимных измерений объем таких проб обычно составляет 1 л.

При содержании 3,4-БП в почвах, донных отложениях и растениях фоновых районов 1 нг/г следует использовать не менее 20 г пробы, при содержании 0,1 нг/г или 10 нг/г — соответственно 200 или 2 г пробы и т. д. На практике масса отбираемых проб значительно больше этих значений, что позволяет оперировать аликвотными навесками.

В случае анализа малых проб чувствительность определения можно увеличить в 5 раз (0,1 нг/мл) и во столько же раз уменьшить навеску или объем пробы.

В отличие от многих других загрязняющих веществ ПАУ в ходе аналитического определения могут претерпевать определенные изменения и это требуется принимать во внимание.

В литературе и в работах авторов имеются сведения о распространенности ПАУ в растительных и животных тканях, микроорганизмах, фоссилизированных биоостатках, почвах, современных донных отложениях и ископаемых породах, нефтях, горючих сланцах, торфе, магматических горных породах, гидротермальных образованиях, вулканических выбросах, метеоритах, продуктах искусственной переработки природных углеродистых веществ. Анализируя эти данные можно сделать вывод, что наибольшее количество и качественное разнообразие ПАУ наблюдается в тех продуктах, органическое вещество которых подвергалось воздействию повышенных температур. В таких продуктах часто идентифицируют сотни составляющих.

Исходя из того, что пиролиз органического вещества является оптимальным путем образования ПАУ, методы подготовки проб к анализу и техника самого анализа должны исключать все виды температурного или какого-либо другого жесткого воздействия, особенно на такие объекты, как растительные и животные ткани, микроорганизмы, почвы, донные отложения и т. д. Это тем более важно, когда речь идет об установлении фоновых концентраций, поскольку жесткие для биологических объектов температурные методы обработки могут поставить под сомнение первичность извлеченных из пробы углеводородов. В процессе такого воздействия они могут образоваться из органических соединений клетки под влиянием температуры, кислорода и других факторов [95, 102]. О возможностях химических превращений в процессе температурного воздействия говорят и некоторые положения и эксперименты классической химии и биохимии. Например, реакции, связанные с перераспределением водорода в молекулах насыщенных углеводородов, исследованные академиком Зелинским и его школой [37]. Суть их состоит в том, что под влиянием некоторых катализаторов при весьма низких температурах (комнатных, меньше 10°C и даже меньше 0°C) и при наличии исходных простейших или циклогексановых углеводородов, у которых в боковой цепи одна или две ненасыщенные связи, возможно образование трех классов углеводородов: алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов с малой, средней и большой относительной молекулярной массой. Между тем циклогексановые углеводороды в растительных и животных тканях составляют основу стероидов, циклических терпенов, витаминов группы А, В и Д. Причем основа стероидов, как правило, представляет собой гидрированную форму молекулы фенантрена. И во всех этих соединениях имеются боковые цепи с ненасыщенными двойными связями. Кроме того, такие аминокислоты, как фенилаланин, триптофан, тирозин, пиримидиновые и пуриновые основания всех нуклеотидов, ряд жизненно важных витаминов (например, Е и К) имеют в своей основе бензолные ароматические кольца [57], и при от-

щеплении боковых цепей могут образоваться незамещенные ароматические соединения.

Из всего изложенного следует, насколько нежелательно повышение температуры (даже незначительное) при анализе растительных, животных тканей, а также почв и донных отложений. В этом случае возникает реальная опасность получения искаженных результатов.

Поэтому нельзя экстрагировать (часто в течение нескольких часов) образцы в аппарате Сокслета, поскольку при такой экстракции возможно не только новообразование ПАУ, но, главным образом, и образование смолистоасфальтовых компонентов. Экстракт, как правило, темнеет и дальнейшая работа с ним требует проведения тщательного химического хроматографического разделения, которому обязательно должна предшествовать трудоемкая процедура отделения и отмывания от ПАУ асфальтенов, являющихся хорошими сорбентами определяемых углеводов. В противном случае результаты хроматографического определения некорректны.

Необходимость использования только мягких методов экстракции органического вещества природных объектов была обоснована в начале семидесятых годов [95]. Затем была показана эффективность использования безтемпературных методов экстракции [61].

Поэтому в своей практике авторы используют методы экстракции только при комнатной температуре небольшими порциями растворителя и его испарения при той же температуре. Холодные способы экстракции не приводят к усложнению химического состава экстракта.

Экстракцию экспонированных фильтров с аэрозолями воздуха и холостых неэкспонированных фильтров проводят *n*-гексаном. Атмосферные осадки, поверхностные и подземные воды, почвы, донные отложения и растительные материалы экстрагируют сначала *n*-гексаном, а затем для полноты извлечения хлороформом. *n*-Гексан экстрагирует преимущественно неполярные и слабополярные соединения, какими являются и ПАУ, не извлекая при этом высокомолекулярные смолы и асфальтены, мешающие проведению анализа. Применение для экстракции более полярного хлороформа (последовательно после *n*-гексана) дает возможность извлечь дополнительные количества ПАУ, но вместе с полярными соединениями, высокомолекулярными смолами и нерастворимыми в *n*-гексане углеводородами. Затем хлороформ из экстракта испаряют, а вещество смывают *n*-гексаном и присоединяют к основному *n*-гексановому экстракту.

Экстракция только *n*-гексаном может привести к неполному извлечению ПАУ, особенно плохо растворимых в этом растворителе. Экстракция только одним хлороформом, хотя и является, как правило, более полной, но приводит к извлечению большого количества мешающих анализу компонентов.

Выбор *n*-гексана в качестве основного растворителя при экстракции ПАУ диктуется не только изложенными выше сообра-

жениями, но и тем, что используемые авторами спектры люминесценции большинства из обнаруженных в природных объектах ПАУ наиболее структурны в *n*-гексане при $t = -196^\circ\text{C}$. Тем самым сокращается промежуточный этап перевода экстракта в *n*-гексано-вый растворитель.

Полученный экстракт представляет собой многокомпонентную смесь различных ПАУ незамещенного и замещенного характера, а также часто большого количества сопутствующих соединений. Органическое вещество аэрозолей воздуха и атмосферных осадков и поверхностных вод фоновых районов в большей степени, чем органическое вещество других природных сред, свободно от таких сопутствующих соединений. Органическое вещество почв, донных отложений и растительного материала представляет собой самую сложную смесь ПАУ и сопутствующих им молекулярных и надмолекулярных структур различного характера (кислоты, фенолы, альдегиды, смолистые компоненты, гумины и т. д.). Причем в почвах, донных отложениях и растениях фоновых районов сопутствующие вещества по своей массе значительно преобладают над ПАУ, поэтому первым этапом дальнейшего хода анализа этих объектов является отделение ПАУ от всех (или почти всех) сопутствующих примесей.

Для целей выделения фракции ПАУ из органического вещества почв, донных отложений, растительного материала и в ряде случаев поверхностных и подземных вод (при наличии в них существенных количеств органических примесей) применяются различные виды хроматографического разделения. В последнее время — это, в основном, методы тонкослойной хроматографии (ТСХ) на закрепленном и незакрепленном слое. Закрепленные слои используются главным образом для качественного анализа, незакрепленные — и для количественного.

Хроматография на закрепленном слое дает возможность разделения малых количеств исходного материала и отличается большим разнообразием зон. В практике работы авторов использовались закрепленные слои силуфола и подвижные фазы из разных сочетаний растворителей. Для органического вещества аэрозолей воздуха использовалась смесь петролейного эфира и бензола в соотношении 8 : 2. Для органического вещества почв и растений использовалась сначала смесь бензола, этилформиата и муравьиной кислоты в соотношении 75 : 24 : 1, а затем смесь гептана, бензола и хлороформа в соотношении 2 : 4 : 4; для загрязненных поверхностных вод в качестве подвижной фазы использовалась смесь петролейного эфира, четыреххлористого углерода и уксусной кислоты в объемном соотношении 70 : 30 : 2 [2, 88].

Для количественного определения ПАУ в ходе режимных измерений использовалась хроматография на незакрепленном слое окиси алюминия 2-й степени активности по Брокману. Подвижной фазой являлась смесь *n*-гексана и бензола в соотношении 2 : 1. Элюирование ПАУ проводилось *n*-гексаном, активированным диметилсульфоксидом (ДМСО).

Однако применяемые виды ТСХ не удовлетворяют потребностям массового количественного анализа в системе фоновом мониторинга. В частности, хроматография на незакрепленном слое отличается недостаточной воспроизводимостью результатов, часто ведет к потере вещества и в ручном (не автоматизирован-

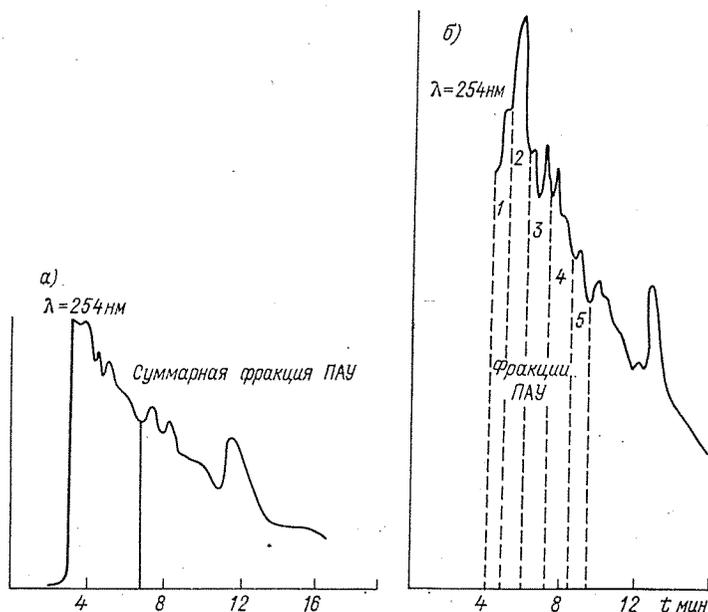


Рис. 5.1. Хроматограммы, полученные при выделении смеси ПАУ из органического вещества почвы (а) и ее разделении (б).

ном) варианте зависит от опыта лаборанта. Для того, чтобы устранить эти недостатки, авторами был разработан экспрессный вариант инструментального двухступенчатого хроматографического выделения ПАУ из органического вещества природных объектов с разделением их на достаточно узкие фракции по молекулярным структурам.

Метод инструментального двухступенчатого выделения и разделения ПАУ основан на принципе жидкостной хроматографии небольшой эффективности, под давлением, но без использования насоса. Установка состоит из двух колонок размером 150×4 мм и 250×4 мм, наполненных адсорбентом силасорбом-CN с размером частиц 9 мкм; в качестве элюента используется *n*-гексан, поступающий под давлением 5—7 атмосфер из резервуара емкостью 300 мл с помощью сжатого азота. В первую колонку (150×4 мм) микрошприцем вносится 10 мкл концентрированного *n*-гексанового экстракта и включается система подачи элюента. В течение шести минут из колонки в пробирку поступает суммарная фракция ПАУ, включая гекса-, гептациклические углеводороды и

соединения с большим числом циклов. Сопутствующие ПАУ вещества и особенно полярные компоненты остаются на адсорбенте. Затем 10 мкл суммарной фракции ПАУ вносится во 2-ю колонку (250×4 мм), эффективность которой не превышает 5—7 тыс. теоретических тарелок и которая в течение следующих 15 мин дает разделение суммарной фракции ПАУ по молекулярным структурам (два, три, четыре и более циклов) (рис. 5.1). В ряде случаев для анализа бывает достаточно использовать только первую колонку с выделением суммарной фракции ПАУ. Использование только второй, более эффективной колонки, без предварительного выделения суммарной фракции ПАУ на 1-й колонке, при анализе органического вещества природных объектов (например, почвы, растения, донные отложения и т. д.) приводит к «размазыванию» отдельных углеводородов по нескольким фракциям и, следовательно, к существенному усложнению их количественного анализа при описанном выше препаративном варианте с использованием автономных систем детектирования. Использование в этом случае систем детектирования самого хроматографа приведет к неправильной количественной оценке содержания определяемого углеводорода в детектируемой фракции.

5.2. Методы измерений концентраций ПАУ

Наиболее традиционные методы анализа полициклических ароматических углеводородов в органических смесях сложного состава можно условно разделить на две категории: спектральные и хроматографические. В последнее время эти методы используются совместно, поскольку в качестве систем детектирования в хроматографических методах применяется спектральная идентификация и количественная оценка.

Область фоновых концентраций ПАУ накладывает определенные ограничения на методы количественного анализа. Для анализа малых концентраций ПАУ эти методы должны обладать высокой чувствительностью (1 нг/мл анализируемого раствора и менее), следует избегать только мягкие воздействия на органическое вещество во избежание получения ложных результатов. Для определения большого количества достаточно близких по структуре веществ, в том числе замещенных изомерных соединений, обладающих повышенной канцерогенной активностью, используемые методы должны обладать высокой селективностью, а используемая аппаратура — большой разрешающей способностью, так как в условиях плохого спектрального разрешения предел обнаружения ограничивается не порогом чувствительности применяемой системы детектирования, а степенью разделения аналитических максимумов определяемого и мешающего компонента. Необходимость проведения массовых анализов требует экспрессности выполняемых определений, минимального количества промежуточных операций между получением экстракта и

определением в нем концентрации, высокой воспроизводимости результатов, простой формализации для компьютерной техники, использования доступного и надежного в эксплуатации оборудования.

Рассмотрим с позиций этих требований существующие в настоящее время аналитические методы определения ПАУ в системе фоновых мониторинга.

5.2.1. Хроматографические и спектральные методы (состояние вопроса)

Из спектральных и хроматографических методов анализа ПАУ для массовых определений содержания ПАУ в природных объектах применяются в основном спектрофотометрия и спектрофлуориметрия при комнатной температуре [33, 138], газожидкостная хроматография (ГЖХ), в том числе и с масс-спектрометрическим детектированием, т. е. хроматомасс-спектрометрия (ГХМС), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [31, 32], низкотемпературная спектрофлуориметрия небольшого разрешения [2] и квазилинейчатые спектры люминесценции (эффект Шпольского) [58, 95, 97]. Причем последние два метода в большей степени применяются в СССР, а остальные — за рубежом.

Хроматографические методы анализа ПАУ основаны на различиях в химической структуре и молекулярной массе веществ. Современная тенденция развития этих методов привела к переходу от колоночной адсорбционной (КАХ) [274], тонкослойной (ТСХ) [16, 275] и бумажной (БХ) [95] хроматографии к инструментальным хроматографическим методам, наиболее важными вариантами которых являются газо-жидкостная хроматография, хроматомасс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография.

КАХ, ТСХ и БХ в настоящее время чаще всего выступают не в качестве самостоятельных аналитических методов, а как способы предварительного выделения фракций ПАУ из многокомпонентных органических смесей. В ряде случаев, однако, сочетание ТСХ с люминесцентным детектированием зон используется не только в качестве предварительного, но и в качестве основного методического приема.

Тенденция развития инструментальных хроматографических методов связана с переходом от высоких температур в аналитической части приборов к почти комнатным, от жестких методов воздействия во время анализа органического вещества к более мягким, а также с улучшением селективности разделения компонентов сложной смеси и повышением чувствительности определения их содержания. Однако это повлекло за собой и усложнение технического оснащения приборной базы (систем разделения, компрессорного и вакуумного обеспечения, обеспечения герметичности, термостатирования и т. д.).

Из группы современных инструментальных хроматографических методов анализа ПАУ ГЖХ и ГХМС не удовлетворяют требованиям мягкости воздействия на анализируемое вещество фоновых объектов, поскольку переход анализируемых соединений в газовую фазу в рамках этих методов происходит при температуре 270—325 °С. При этом возникает возможность термического разложения, а в ряде случаев каталитического превращения компонентов пробы, искажающие результаты анализа [31]. Такое термическое воздействие представляет большую опасность особенно для органического вещества биоты, почв, донных отложений [95, 102]. Возможность искажения возникает и в ионной камере масс-спектрометра, где рабочая температура достигает 450 °С, а органические соединения подвергаются воздействию пучка электронов или ионов предварительно ионизированного газа-реагента (метана, изобутана и т. д.). Здесь возможно протекание гетерогенных каталитических процессов образования ПАУ из простых углеводов [48].

Однако методы ГЖХ и ГХМС анализа можно применять для определения ПАУ в аэрозолях, особенно городского воздуха и воздуха производственных помещений. Предел обнаружения 3,4-БП методом ГЖХ со спектрофотометрическим детектированием составляет порядка 10 нг/мкл, а в ряде случаев и ниже, с флуоресцентным детектированием — ниже 5 нг/мкл, а с применением методики масс-фрагментографии до 10^{-3} нг/мкл [53, 167].

Метод ГХМС дает возможность идентифицировать и определять большее количество отдельных ПАУ, чем метод ГЖХ. Определение проводится на основании двух критериев: времени удерживания на колонке и характера масс-фрагментации с помощью стандартных веществ. Причем для разделения изомерных и неизомерных молекул предлагаются новые хроматографические насадки (например, на жидких кристаллах) и современные методы ионизации, в том числе многофотонной лазерной, позволяющей различать элюирующиеся вместе соединения, например хризена и трифенилена [125] и доводящие предел обнаружения, например нафталина, до $2 \cdot 10^{-4}$ нг/мкл [299]. Но применение в ГХМС анализе приборов такого высокого разрешения для идентификации большого числа ПАУ в сложной смеси очень ограничено из-за высокой их стоимости и сложности как эксплуатации самих приборов, так и обработки масс-спектрометрических данных.

Кроме того, в методах ГЖХ и ГХМС на сегодняшний день имеется ряд методических и технических трудностей, которые не дают большой уверенности в строгой воспроизводимости результатов определения. Сюда относятся нестабильность температуры и скорости газа-носителя, степени воспроизводимости сорбентов и дозирования фаз, нелинейность изотерм сорбции, вероятность откочки молекул вместе с газом-носителем, которая возрастает с уменьшением относительной молекулярной массы определяемого компонента и затрудняет количественную обработку хроматограмм; кроме того, для метода ГХМС требуется поддерживать

высокий вакуум, обеспечивать высокие требования к термостабильности жидкой фазы и ее устойчивости к действию электронного удара: особенно высоки требования к термостабильности и нелетучести фаз при анализе компонентов смеси, находящихся в очень низких концентрациях, так как в этом случае приходится сильно увеличивать чувствительность масс-спектрометра; необходимо также учитывать постоянно меняющиеся количества вещества, поступающего в масс-спектрометр из колонки, и непостоянство времени его полного элюирования, в то время как полный масс-спектр одного вещества должен быть зафиксирован не позднее, чем через 2—3 с [13, 35, 173].

Из современных хроматографических методов наиболее мягким по воздействию на анализируемое вещество является метод ВЭЖХ, в котором разделение веществ происходит при комнатных температурах или температурах, близких к комнатным. Чувствительность определения зависит от применяемой системы детектирования: спектрофотометрическое детектирование для 3,4-БП дает от 10 до 0,3 нг/мкл [53, 87], флуоресцентное — от 50 до 0,1 нг/мкл [87], а в ряде случаев позволяет достигнуть 10^{-3} нг/мкл [169]. Правда, обычно применяемые флуоресцентные детекторы отличаются небольшой селективностью, т. е. имеют не более двух-трех длин волн для возбуждения флуоресценции. Описанное в работе [299] устройство с лазерным возбуждением (например, 337 и 308 нм) в качестве детектора в зависимости от выхода флуоресценции исследуемых веществ дает предел их детектирования от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10 нг/мкл. Делаются попытки применить и другие виды люминесцентного детектирования к ВЭЖХ и ГЖХ.

Однако при анализе смесей неизвестного состава методом ВЭЖХ, вообще говоря, нельзя сказать, соответствует ли полученный сигнал одному или нескольким индивидуальным соединениям. Совпадение времени выхода компонента неизвестной смеси и эталона нельзя в этом случае рассматривать как доказательство присутствия в смеси именно этого вещества и отсутствия других, имеющих такой же параметр удерживания. Во избежание ошибок такого рода необходимо в комплексе с ВЭЖХ применять методы высокоселективного детектирования [13].

При анализе органического вещества природных объектов, особенно почв, донных отложений и растительного материала, содержащих очень большие количества сопутствующих соединений, в том числе полярные, количественный анализ ПАУ методом ВЭЖХ требует особой осторожности. В этом случае необходимой процедурой перед анализом методом ВЭЖХ является предварительное выделение из органического вещества природных объектов «чистой» фракции ПАУ. В противном случае одно и то же соединение можно встретить в разных хроматографических зонах, что само по себе затрудняет, а в случае применения традиционных детекторов искажает результат количественного определения.

В ряде работ метод ВЭЖХ используется как метод предварительной очистки органического вещества, например атмосферной пыли, для последующего анализа на хроматомасс-спектрометре или газовом хроматографе с пределом обнаружения порядка 1 нг/мкл [243] или с последующим использованием люминесцентно-спектрального метода.

В спектральных методах анализа (за исключением спектрофотометрии) используется, в основном, специфическая особенность молекул ПАУ — способность люминесцировать, причем разная для молекулярных структур разного типа. Тенденция развития этих методов связана с поисками большей селективности определения близких по химической структуре молекул в многокомпонентных смесях и большей чувствительности анализа. Направленность такого развития связана с переходом от комнатных температур к низким, создаваемым жидким азотом (77 К) и жидким гелием (4 К); от спектров невысокого разрешения к полностью разрешенным электронно-колебательным спектрам индивидуальных молекулярных структур.

Среди традиционно принятых спектральных методов анализа ПАУ наиболее чувствительными и селективными являются люминесцентные. Для селективного анализа многокомпонентных смесей ПАУ не могут считаться эффективными люминесцентные методы при комнатной температуре. Наиболее эффективными в этом случае выступают такие низкотемпературные люминесцентные методы, селективность и высокая чувствительность которых обеспечивается эффектом Шпольского — расщеплением молекулярных спектральных максимумов при растворении веществ в *n*-парафиновых (или аналогичных им) растворителях и замораживании растворов при 77 К или более низкой температуре [118].

Иногда в литературе можно встретить мнение, что количественный анализ сложных смесей по спектрам Шпольского затруднен из-за их невоспроизводимости, связанной с особенностями образования поликристаллических растворов при замерзании *n*-парафиновых матриц. В этих работах ссылаются на возможность образования агрегатов и даже микрокристаллов веществ, на возможность появления эффектов внутреннего фильтра и ряда других донорно-акцепторных взаимодействий, на наличие фоновой люминесценции сопутствующих компонентов, на непрозрачность матриц, служащих источником большого рассеяния, на зависимость интенсивности и полуширины квазилиний от скорости замораживания и, наконец, на невоспроизводимость самого процесса замораживания раствора.

Действительно, такие эффекты в матрицах Шпольского могут иметь место, но только в условиях больших концентраций анализируемых растворов, существенно (на 2—4 порядка) превышающих 10^{-5} г/мл. При концентрациях ПАУ порядка 10^{-8} г/мл и меньше, при которых обычно проводится количественный анализ по квазилинейчатым спектрам люминесценции, не происходит образование агрегатов и тем более микрокристаллов, сведены

практически к нулю эффекты внутреннего фильтра и любые донорно-акцепторные взаимодействия, а также сведены к минимуму невоспроизводимости процессов замораживания. Незначительное проявление этих факторов в условиях низких суммарных концентраций всех люминесцирующих и нелюминесцирующих компонентов смеси в методе добавок учитывается самим характером метода, в методе единого стандарта — эмпирически, введением соответствующего коэффициента. Зависимость интенсивности и полуширины квазилиний от скорости замораживания существенна только при ускоренном (почти мгновенном) или замедленном (в течение нескольких часов) замораживании. Скорости замораживания, обычно применяемые в анализе небольших объемов раствора (от 1 до нескольких мл) простым погружением кюветы в жидкий азот, практического влияния на указанные параметры не оказывают. Небольшая степень невоспроизводимости самого процесса замораживания при низких концентрациях компонентов смеси может успешно компенсироваться введением внутреннего стандарта. Поэтому суммарная невоспроизводимость при соблюдении всех правил обращения с матрицами Шпольского столь мала, что не идет ни в какое сравнение с невоспроизводимостью, которую можно получить в других методах определения, например, в хроматографических методах анализа из-за большого количества описанных выше нестандартных и нестабильных промежуточных звеньев между получением экстракта и результатом его анализа, каждое из которых вносит свой вклад в невоспроизводимость. К этому следует добавить, что использование предварительного фракционирования смеси ПАУ на достаточно узкие фракции делает метод, основанный на эффекте Шпольского, наиболее высокочувствительным, селективным и достоверным способом детектирования и количественной оценки высокомолекулярных углеводов бензольного ряда.

Применение эффекта Шпольского для анализа ПАУ в органическом веществе природных объектов наиболее эффективно в спектрофлуориметрическом варианте, позволяющем получать спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения люминесценции в режиме попеременного или синхронного сканирования монохроматоров. Такой подход к анализу объектов фонового мониторинга с использованием стандартного спектрофлуориметра небольшой разрешающей способности (1,5 нм) был предложен авторами работы [2]. Увеличение спектрального разрешения спектрофлуориметрической аппаратуры дает возможность использовать гораздо больший объем информации по тонкой электронно-колебательной структуре квазилинейчатых спектров люминесценции отдельных молекул и тем самым резко увеличить селективность определения различных ПАУ в сложных смесях. Именно такой подход и предложен авторами этой книги в качестве наиболее эффективного способа детектирования индивидуальных углеводов бензольного ряда в природных объектах.

5.2.2. Тонкоструктурная люминесцентная спектроскопия на основе эффекта Шпольского (информационная база, методы)

В аналитической практике для определения канцерогенных и токсичных углеводов ароматического ряда, как было показано выше, часто используются методы тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии, основанные на открытом в 1952 г. проф. Э. В. Шпольским и его сотрудниками эффекте получения тонкой колебательной структуры электронных спектров сложных ароматических молекул [26, 43, 44, 60, 95, 97, 110]. Спектры люминесценции растворов таких молекул в специальных растворителях (*n*-парафиновых углеводородах от *n*-пентана до *n*-декана) при температуре -196°C (или 77 К) и ниже состоят из большого количества очень узких линий, положение которых в шкале длин волн, их взаимное расположение и относительные интенсивности настолько характерны для каждой молекулярной структуры, что могут являться паспортом ее нормального электронно-колебательного состояния.

Применение эффекта Шпольского к анализу сложных смесей началось практически сразу после его открытия. Дикуном с сотрудниками на основе эффекта Шпольского идентифицированы 3,4-БП, пирен, 1,12-БПЛ, перилен, коронен и ряд других ПАУ в природных и техногенных объектах, в продуктах питания, для изучения процессов канцерогенеза; получены квазилинейчатые спектры люминесценции ряда эталонных канцерогенных ароматических углеводов [26, 28].

Исследованию 3,4-БП и ряда других ПАУ в различных природных и техногенных объектах для изучения процессов канцерогенеза посвящены работы Хесиной [110]. Ильиной, Персоновым, Алексеевой и Теплицкой были идентифицированы перилен, 1,12-БПЛ, 3,4-БП, коронен и другие ПАУ в органическом веществе горных пород (разного возраста и генезиса) и в метеоритах [25, 43, 44, 58, 95].

Исследования Дикун и Хесиной по методам качественного и количественного определения группы канцерогенных углеводов в продуктах сложного состава обобщены в работе [60].

Начало разработки методов количественного анализа по квазилинейчатым спектрам флуоресценции было положено работой Мюэля и Лакруа [238], предложивших по аналогии с атомными эмиссионными спектрами использовать метод добавок для количественного определения 3,4-БП. Последующая разработка методов количественного анализа 3,4-БП по квазилинейчатым спектрам флуоресценции была описана в работах [2, 26, 77, 95, 110].

В работах [26, 77] для количественного определения 3,4-БП предложен метод эталонов с внутренним стандартом; в работе [110] — модифицированный для отечественного оборудования метод добавок; в работе [95] — метод сравнения с эталонным раствором без внутреннего стандарта для 3,4-БП, перилена и 1,12-БПЛ; в работе [105] для ряда ПАУ был предложен ком-

бинированный метод количественного определения, использующий сочетание метода добавок и метода внутреннего стандарта; в работе [2] для количественного анализа ПАУ был предложен метод единого стандарта в спектрофлуориметрическом варианте с использованием *n*-гексановых растворов и установленных по спектрам возбуждения оптимальных длин волн возбуждения люминесценции каждого определяемого ПАУ. Такой же спектрофлуориметрический вариант количественного анализа ПАУ, но с использованием метода добавок и *n*-октановых растворов, описан в работе [111].

Сочетание тонкослойной хроматографии с квазилинейчатой люминесценцией было использовано для количественного определения, например, некоторых ПАУ в саже отопительных систем и отработанных газах автомобилей [16]. Были изучены квазилинейчатые спектры двух биологически активных гидрооксипроизводных 3,4-БП и предложены оптимальные условия для их количественного определения [110]. Спектрографические и спектрометрические методы определения индивидуальных ПАУ в природных объектах сложного состава (горные породы, минералы, метеориты, природные воды, донные отложения, нефти) с предварительным хроматографическим разделением с помощью бумажной хроматографии (или без него) и учетом влияния кислородного тушения на люминесценцию предложены в работе [95]. Были получены и систематизированы квазилинейчатые спектры флуоресценции и фосфоресценции 100 эталонных молекул ПАУ [97]. Квазилинейчатые спектры гетероциклических аналогов ПАУ на примере бензологов тиофена (бенз-, нафто- и антрациофены), а также ариладамантанов, изучены в серии работ совместно с Меликадзе и сотр. [14, 99]; показаны аналитические аспекты их использования при исследовании реальных объектов.

Алексеевой и Теплицкой предложены спектрофлуориметрические методы анализа ПАУ в сложных природных и техногенных объектах в условиях эффекта Шпольского с применением спектрофлуориметров небольшого спектрального разрешения [2]. На большом фактическом материале были рассмотрены принципы методических подходов к анализу ПАУ в реальных образцах по спектрам флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции, принципы безэталонной идентификации молекулярных структур ПАУ незамещенного и замещенного типа [1, 2], группового спектрофлуориметрического анализа. Применение методических подходов низкотемпературной спектрофлуориметрии в сочетании с анализом тонкой электронно-колебательной структуры спектров люминесценции узких нефтяных фракций показано в работах [2, 42].

В обзоре [170] обсуждается применение эффекта Шпольского в отечественных и зарубежных исследованиях.

Аналитическому применению эффекта Шпольского посвящено значительное количество работ и за рубежом. Такие исследова-

ния, особенно в последние 10 лет, стали развиваться в Англии, Франции, США, Швеции.

Так, Лукашевич и Вайнфорднер [228] описали преимущества и проблемы качественного и количественного анализа ПАУ; Киркбрайт, де Лима и Вайнфорднер с сотрудниками [217, 221] изучили квазилинейчатые спектры эмиссии 23 ПАУ. Анализ модельной смеси из 11 углеводородов был описан в работе [308].

Существенный вклад в развитие аналитического направления эффекта Шпольского был внесен Колмсье, Остманом и Штенбергом [157—163]. Ими изучено влияние *n*-парафиновых растворителей на квазилинейчатые спектры 14 ПАУ и температурная зависимость (от 300 К до 63 К) в квазилинейчатых спектрах перилена, 1,2-5,6-дибензантрацена и трифенилена. Эти авторы предложили интересный метод идентификации пирена, коронена, 3,4-БП и 1,12-БПЛ, используя сочетание метода вакуумной сублимации с тонкослойных пластинок и спектроскопии эффекта Шпольского. На реальных образцах отработанных газов, аэрозолей городского воздуха и выбросов алюминиевого завода применялось сочетание предварительного разделения ПАУ методом ВЭЖХ с обращенными фазами в препаративном варианте и квазилинейчатой спектроскопии. Благодаря такому приему авторы идентифицировали 1- и 4-метилпирены, пирен, тетрафен, 1,2-бензпирен, 3,4-бензфлуорантен, 1,12-БПЛ, антантрен и коронен в отработанных газах и часть этих веществ — в воздухе Стокгольма; 3,4-БП, пирен, 1,12-БПЛ и коронен — в выбросах алюминиевого завода [159]. Было показано преимущество этой методики по сравнению с методом масс-спектрометрии и газовой хроматографии [158].

Метод анализа 3,4-БП, флуорантена, 3,4-бензфлуорантена, 1,12-БПЛ, 2,3-*o*-фениленпирена и пирена по квазилинейчатым спектрам при 77 К в образцах природных вод был предложен в работах [237, 271]. Ту же смесь ПАУ вместе с 1,2-бензпиреном 10,11-бензфлуорантеном и 3,4-бензтетрафеном при 10 К определяли с помощью специально сконструированной низкотемпературной ячейки [266]. Двенадцать ПАУ было идентифицировано в экстрактах угля и каменноугольной смолы без предварительной очистки и разделения [278].

Эффект Шпольского с применением специального низкотемпературного устройства (10—15 К) и гелиевого криостата (4 К) для органической геохимии использовался в работах [185, 208, 209, 227, 268, 278, 305]. В этих условиях в хроматографической фракции нефти были идентифицированы некоторые монометилфенантроны. Сравнение этого метода с методом ГХМС показало хорошее совпадение. Проведено сравнение эффекта Шпольского при 15 К на приборе высокого разрешения с методом матричной изоляции при 77 К. Более структурные спектры были получены в первом случае [185]. Методом квазилинейчатых спектров во фракции нефти после ВЭЖХ идентифицировано пять монометилфенантронов. Результаты количественного определения по спектрам Шпольского хорошо совпадают с результатом определения

методом ГХМС. Во фракциях (после ВЭЖХ) органического вещества геологических объектов при 4,2 К идентифицированы производные хризена [209]. Проведенное определение продемонстрировало высокую селективность эффекта Шпольского. В сырых нефтях после ВЭЖХ идентифицированы некоторые монометилпроизводные пирена, фенантрена и хризена [126, 210, 296].

Показано, что сочетание квазилинейчатой спектроскопии (77 К) и синхронной спектрофлуориметрии при одновременном сканировании монохроматоров с постоянной разницей энергии между потоками возбуждения и эмиссии дает некоторые преимущества в анализе: наблюдается большая тонкость спектральных линий, уменьшение рэлеевского и рамановского рассеяния, возникает лучшая возможность исследования сложных смесей [212, 283]. Получены квазилинейчатые спектры некоторых тиофенпроизводных [160, 163]. Эти соединения идентифицированы в образце сажи. Описана идентификация нескольких метилбензхинолинов во фракции сырой нефти [210].

Квазилинейчатые спектры индивидуальных соединений, полученные различными зарубежными лабораториями в *n*-парафиновых матрицах в диапазоне температур 63—77 К, описаны в приведенных ниже работах. В работе [158] приведены квазилинейчатые спектры 105 *n*-гексановых растворов ПАУ при температуре 63 К; в работе [217] — спектры незамещенных ПАУ; в работах [162, 217, 279] — спектры некоторых алкилзамещенных ПАУ, в том числе пирена и фенантрена; в работе [160] — серосодержащих ПАУ; в работах [161, 163] — спектры ПАУ с тиофеновыми и частично гидрированными кольцами.

В то же время следует заметить, что применение эффекта Шпольского в аналитической практике зарубежных лабораторий в достаточной степени ограничено исследованиями либо модельных смесей, либо небольшого количества реальных объектов. Для массовых анализов реальных объектов в зарубежной практике чаще используются приборно хорошо оформленные методы газожидкостной хроматографии, хроматомасс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В аналитической практике отечественных лабораторий массовые исследования ароматических углеводородов (особенно высокомолекулярных) в реальных объектах чаще всего выполняются по спектрам Шпольского. Это относится и к природным объектам, изучаемым по программе фоновых мониторингов. Интенсивному развитию такого направления способствовали и изложенные в п. 5.2.1 результаты сравнительного анализа современных инструментальных методов исследования состава и содержания ПАУ в органическом веществе различных природных объектов. Для объектов фоновых мониторингов, особенно для почв, донных отложений, растительности такое сопоставление было в пользу спектрально-люминесцентных методов детектирования, основанных на эффекте Шпольского.

Авторами для целей мониторинга полициклических ароматических углеводородов была создана информационная база спектров флуоресценции, фосфоресценции и спектров возбуждения люминесценции эталонных незамещенных и замещенных углеводородов бензольного ряда для анализа в условиях эффекта Шпольского. Получены и систематизированы спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции более 100 молекул ПАУ, их производных и аналогов. Спектры получены на стандартных приборах, которыми может быть оснащена любая аналитическая лаборатория. Созданный банк спектров в спектрографическом и спектрофлуориметрическом вариантах при 77 К опубликован в виде атласов [2, 97]. Систематизированы результаты машинной обработки положения в шкале длин волн 1320 линий спектров 85 эталонных ПАУ из Атласа квазилинейчатых спектров люминесценции ароматических молекул [97]. На основе такой систематизации составлен «Атлас спектральных линий», аналогичный известным атласам, широко применяемым в атомном эмиссионном спектральном анализе [12]. Работа проведена совместно с химическим факультетом Омского государственного университета. Атлас спектральных линий квазилинейчатой люминесценции позволяет в пределах использованной информационной базы (спектры 85-ти соединений) при неселективном возбуждении сложной смеси ароматических молекул оценить возможный эффект наложения квазилиний люминесценции присутствующих в смеси соединений и сделать первое предварительное отнесение максимумов в спектре неизвестной смеси к тем или иным соединениям из 85-ти, представленных в книге [97]. Окончательную идентификацию необходимо проводить при использовании селективного возбуждения, оптимального для каждой молекулярной структуры, с учетом не только положения аналитических максимумов в шкале длин волн, но и их относительной интенсивности.

Получены и проанализированы квазилинейчатые спектры (люминесценции и возбуждения) ряда аналогов ПАУ, широко распространенных в природных средах: сероорганических молекул нафто- и антра-бензтиофенов и молекул ариладамантанов [14, 99]. Работа приведена совместно с Институтом физической и органической химии АН СССР.

На основе использования перечисленной выше информации разработаны высокочувствительные и высокоселективные методы люминесцентного анализа ПАУ, их производных и аналогов в многокомпонентных природных и техногенных органических системах различной сложности: органическое вещество воздуха, почв, растений, атмосферных осадков, природных и сточных вод, донных отложений, горных пород, отдельных минералов и их ассоциаций, нефтей, их фракций, высокотемпературных пиролизатов, отработанных газов автомобильных двигателей, сажи и т. д.

Методы основаны на получении спектров люминесценции органического вещества в условиях эффекта Шпольского (*n*-парафи-

новые матрицы, -196°C) и использовании спектрофлуориметрии в качестве оптимального принципа анализа сложной смеси.

Чувствительность определения в однокомпонентных растворах для разных соединений находится в интервале $0,01 \dots 1$ нг. Селективность определения является высокой и дает возможность обнаруживать в смеси присутствие очень близких химических изомеров, отличающихся в ряде случаев только положением заместителя в боковой цепи.

Рекомендованы приемы идентификации индивидуальных соединений, использующие спектральное выделение соединений из свечения многокомпонентных смесей с помощью селективного возбуждения узким участком спектра в режиме сканирования одного монохроматора или широким участком спектра в режиме синхронного сканирования двух монохроматоров [2]. Разработаны методы идентификации индивидуальных структур по спектрам флуоресценции, фосфоресценции и спектрам возбуждения люминесценции с использованием эталонных аналогов [2, 58, 95, 97]. Разработан принцип безэталонной идентификации молекулярной структуры (с указанием возможных боковых замещений) любого неизвестного соединения, входящего в органическое вещество и дающего в условиях эффекта Шпольского тонкоструктурные спектры люминесценции, без химического выделения его из смеси, только на основе особенностей его люминесцентно-спектральных характеристик [1, 2]. В целях формализации принципа безэталонной идентификации на основании данных по квазилинейчатым спектрам люминесценции, а также спектрометрических и спектрофотометрических исследований при комнатных температурах составлены диаграммы уровней энергии S_1 и T — состояний для 500 незамещенных ароматических молекул с различным характером аннелирования бензольных колец, отражающие зависимость спектральных параметров ПАУ от особенностей их молекулярной структуры. Диаграммы уровней энергии сопровождаются типичными для каждой группы спектром поглощения. Такие диаграммы позволяют ориентировочно отнести спектры испускания неизвестных соединений к определенному типу молекулярной структуры, облегчая подход к эталонной и безэталонной идентификации [2].

На основе принципа безэталонной идентификации разработаны методические приемы спектрофлуориметрического структурно-группового анализа ПАУ в сложных природных и техногенных смесях, обладающего более высокой чувствительностью и селективностью по сравнению с традиционно принятыми спектрофотометрическими методами [2, 42].

В целях создания автоматизированной системы структурно-групповой безэталонной идентификации ПАУ сформирован и проанализирован на ЭВМ банк данных по электронным спектрам поглощения (ЭСП) 116 ароматических соединений, наиболее часто встречающихся в природных и техногенных объектах. Составлен атлас спектральных линий ЭСП по длинам волн; все соединения разбиты на 14 групп и для каждой группы построен

усредненный спектр нормированной частоты встречаемости каждого максимума и перегиба по всей группе [96]. Работа проведена совместно с физическим факультетом МГПИ им. В. И. Ленина.

Исследованы особенности межмолекулярной спектральной конкуренции ПАУ и их аналогов в сложных смесях подобных структур [72]. Определены оптимальные длины волн спектров возбуждения, оптимальные длины волн спектров флуоресценции и фосфоресценции ПАУ, по которым корректно проводить количественный анализ в условиях сложной смеси.

Разработаны методы высокочувствительного количественного анализа на основе единого стандарта, формализованные для применения ЭВМ.

Показано, что сочетание методов препаративной жидкостной хроматографии под давлением и тонкоструктурной спектрофлуориметрии в условиях эффекта Шпольского является наиболее эффективным при анализе индивидуального состава ПАУ, их производных и аналогов в органическом веществе природных объектов.

В кратком обзоре трудно охватить весь объем полученной информации и особенности разработанных методик. Поэтому для более подробного ознакомления авторы рекомендуют цитируемую литературу.

Конкретные приемы количественного анализа индивидуальных ПАУ в экстрактах или хроматографических элюатах, использованные для изучения объектов фоновой мониторинга, изложены в следующем параграфе.

5.2.3. Автоматизированная система измерения концентраций ПАУ для фоновой мониторинга природной среды

Режимные наблюдения в системе фоновой мониторинга требуют проведения большого количества измерений концентраций ПАУ в природных объектах. Для этих целей создан спектрофлуориметрический автоматизированный комплекс (СФАК) с цифровым, печатным и графическим выводом информации с помощью микро-ЭВМ, в котором автоматизированы все функции управления и обработки информации, в том числе и автоматизированный количественный анализ на основе эффекта Шпольского методом единого стандарта с выдачей показателей в единицах концентраций ПАУ в воздухе ($\text{нг}/\text{м}^3$), почве, донных отложениях и растительности ($\text{нг}/\text{г}$), воде ($\text{нг}/\text{л}$).

Основу СФАК составляют два сканирующих монохроматора МДР-23 и микро-ЭВМ «Электроника-60М». Осветительная система для возбуждения люминесценции осуществлена на основе лампы с ксеноновым наполнением ДКСШ-150 и зеркального отражателя, представляющего собой эллипсное зеркало, полностью заполняющее апертуру монохроматора возбуждения. Питание ксеноновой лампы осуществляется от импульсного стабилизатора при пульсации тока порядка 1%. Реализована схема оптической стабилиза-

ции интенсивности светового потока возбуждения лампы с использованием счетчика квантов — раствора родамина «С» в этиленгликоле (3 г/л) — и фотоумножителя ФЭУ-64. Такая система является одновременно системой автоматической коррекции спектров возбуждения.

Созданы согласующие устройства для управления работой шаговых двигателей монохроматоров в автоматическом режиме с ЭВМ для управления разверткой самописца; согласующие устройства для подключения принтера и графического видеомонитора.

В СФАК осуществлена оптимальная оптическая схема, позволяющая работать с сильно рассеивающими поликристаллическими матрицами в условиях эффектов Шпольского при -196°C . В этой схеме фокусирующие световой поток зеркала (или линзы) расположены таким образом, что потоки возбуждения и эмиссии скрещиваются на образце под острым углом, минимально допустимым применяемой оптикой. Такая система обеспечивает возможность регистрации люминесценции слабо поглощающих и в то же время сильно рассеивающих свет объектов, так как позволяет регистрировать люминесценцию объекта в том направлении, где ее интенсивность существенно больше мешающего анализу рассеянного потока. Кроме этого, цилиндрический кварцевый сосуд Дьюара для экспонирования образца в жидком азоте закрепляется таким образом, что ось его наклонена к плоскости оптических осей фокусирующих зеркал так, что отраженный от стенок сосуда свет возбуждающего потока не попадает в оптическую систему, фокусирующую поток эмиссии. Такое расположение позволяет избежать больших случайных ошибок, связанных с попаданием возбуждающего излучения в монохроматор эмиссии, что ведет к существенному увеличению точности низкотемпературных измерений.

Фокусировка возбуждающего потока на кювете с веществом и потока люминесценции от кюветы на щель регистрирующего монохроматора осуществляется с помощью трех сферических зеркальных объективов разных фокусных расстояний так, чтобы угол между этими двумя потоками был достаточно острым. В нашем случае угол составил $12,5^{\circ}$.

Для обеспечения оптимального использования интенсивности флуоресцентного свечения фокусировка на щели регистрирующего монохроматора должна производиться без увеличения размеров изображения выходной щели монохроматора возбуждения.

Принципиальная блок-схема описанного автоматизированного комплекса показана на рис. 5.2. Спектральный диапазон используемых монохроматоров — 200—2000 нм, обратная линейная дисперсия для решетки 1200 штр/мм равна 1,3 нм/мм, спектральное разрешение — порядка 0,1 нм, относительное отверстие 1:6, рабочая ширина щели — 0,1 мм. Примеры полученных на этой установке квазилинейчатых спектров флуоресценции, фосфоресценции и спектра возбуждения люминесценции приведены на рис. 5.3—5.5.

Управление работой комплекса и его использование осуществляется на основе разработанного пакета программ для независимого сканирования двух монохроматоров во всех направлениях, включая и синхронное; для связи с самописцем, принтером, цифровым дисплеем, графическим видеомонитором, для ввода и вывода данных, поиска максимумов и минимумов в спектре, для количественного анализа на основе единого стандарта, а также пакета программ математической обработки спектров.

Из методов количественного анализа ПАУ в природных объектах на фоновом уровне предпочтение для унификации должно

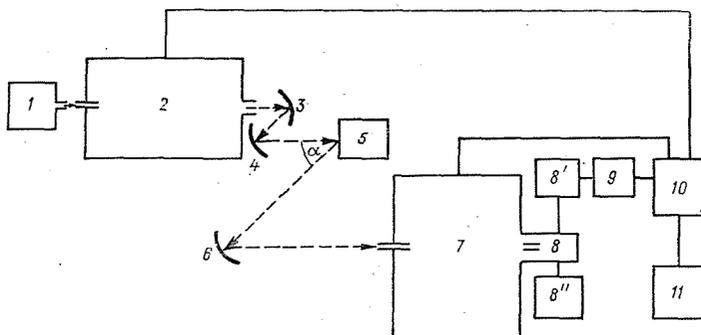


Рис. 5.2. Блок-схема спектрофлуориметрического автоматизированного комплекса (СФАК).

1 — источник возбуждения люминесценции (ксеноновая лампа); 2 — монохроматор возбуждения; 3, 4, 6 — сферические зеркала с внешним напылением; 5 — камера для образца, включающая прозрачный кварцевый сосуд Дьюара с жидким азотом и кювету с раствором; 7 — монохроматор регистрации люминесценции; 8 — ФЭУ с высоковольтным стабилизатором (8') и усилителем (8''); 9 — аналого-цифровой преобразователь (АЦП); 10 — микро-ЭВМ; 11 — блок выдачи цифровой и графической информации.

быть отдано экспрессным, высокочувствительным методам, дающим наиболее сопоставимые результаты, имеющим минимальное число промежуточных звеньев анализа между экстрактом и результатом и наиболее просто формализованным для компьютерной техники.

Перечисленные выше соображения привели к разработке метода единого стандарта.

Метод единого стандарта базируется на принципе измерения концентрации сильно разбавленных растворов, на методе простого сравнения с эталонным раствором и на отказе от использования при количественных определениях 3,4-БП и других фотохимических активных ПАУ постоянно действующих эталонных растворов этих углеводородов. Такой подход основан на следующих соображениях.

Измерения истинной концентрации замороженных поликристаллических растворов показывают, что она только для области малых концентраций (меньше 10^{-6} — 10^{-7} г/мл) равна концентрации растворов при комнатной температуре, а при больших концентрациях может уменьшаться на порядки и эта цифра сильно зависит

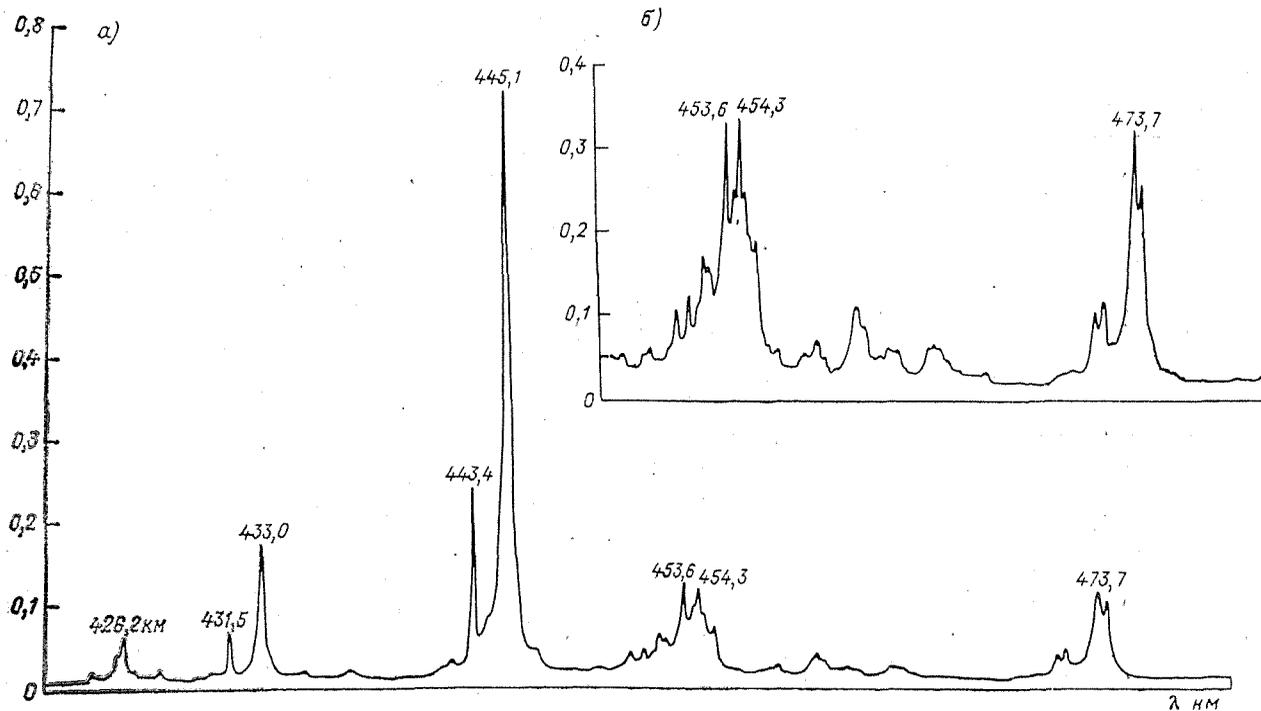


Рис. 5.3. Квазилинейчатый спектр флуоресценции коронена в *n*-гексане ($C=10^{-5}$ г/мл, $t=-196^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{в}}=340$ нм).
 а — коэф. усиления 1, б — коэф. усиления 3.

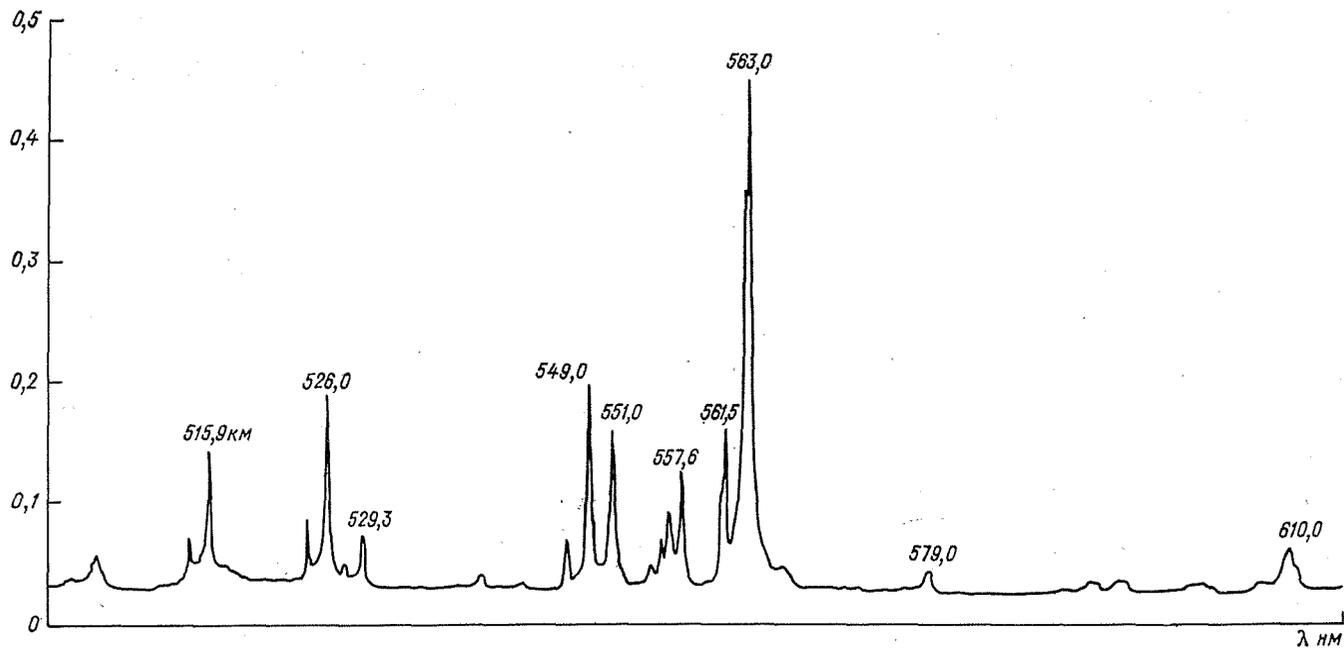


Рис. 5.4. Квазилинейчатый спектр флуоресценции коронена в *n*-гексане ($C=10^{-5}$ г/мл, $t=-196$ °С, $\lambda_{\text{в}}=340$ нм).

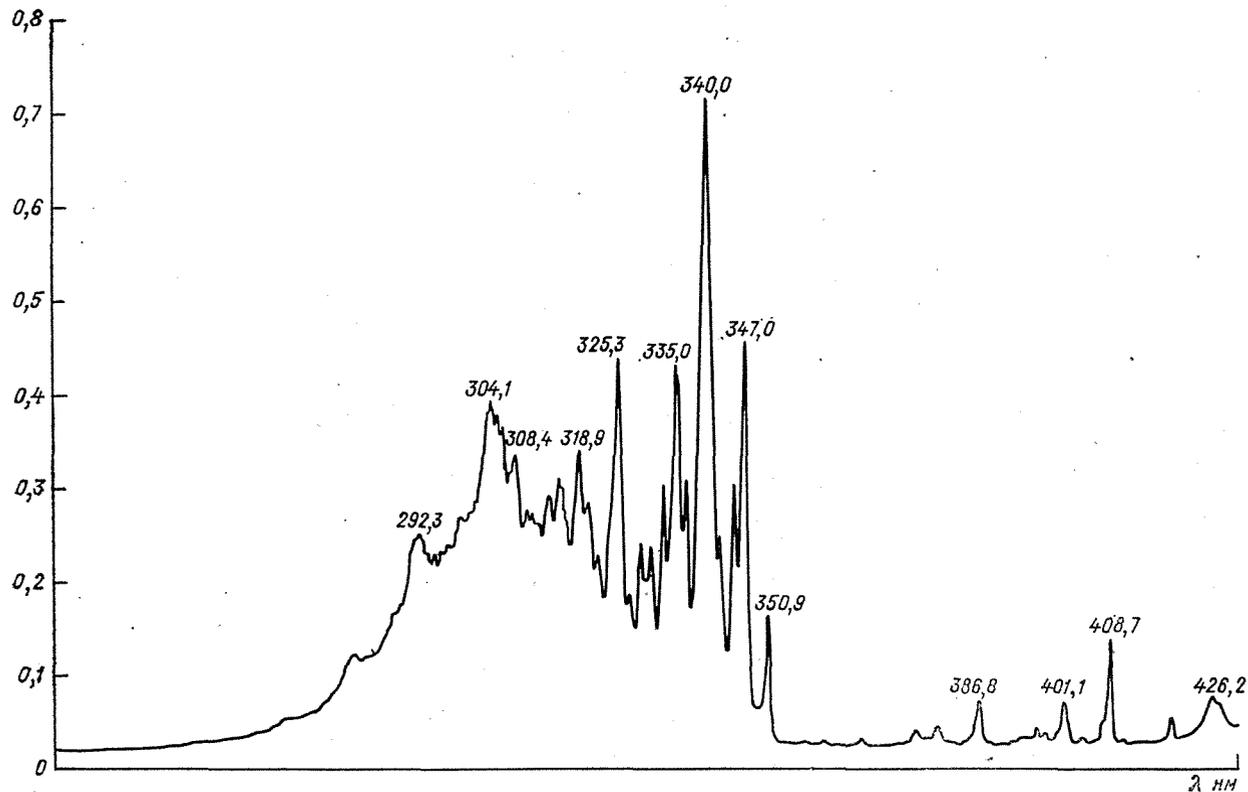


Рис. 5.5. Часть квазилинейчатого спектра возбуждения люминесценции коронена в *n*-гексане ($C=10^{-5}$ г/мл, $t=-196^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ФЛ}}=445$ нм).

от условий кристаллизации (замерзания) анализируемого раствора, что приводит к неконтролируемым ошибкам при каждом новом замораживании одного и того же раствора. Чтобы избежать этого, необходимо анализировать растворы с малой концентрацией как определяемых соединений, так и сопутствующих примесей. К этому следует добавить, что относительно высокие концентрации сопутствующих примесей (выше 10^{-4} г/мл) могут привести к изменению характера поликристаллической матрицы-растворителя, что тоже может неблагоприятно сказаться на количественных определениях ПАУ.

Кроме этого, результаты большого количества работ, посвященных исследованию природы эффекта Шпольского, указывают на то, что при малых концентрациях в поликристаллической матрице растворителя, являющегося основой для получения квазилинейчатого спектра, практически отсутствуют все взаимодействия между растворенными молекулами, в том числе и между анализируемыми ПАУ и молекулами, дающими в спектре люминесценции диффузный фон. Исключения могут составлять спектральные конкуренты, например ПАУ и молекулы пигментных систем, флуоресцирующих в красной области спектра и активно поглощающих флуоресцентное излучение ПАУ в видимой и ближней УФ-областях. Проведенные модельные эксперименты подтвердили правильность этих положений. Поэтому при количественном анализе разбавленных поликристаллических растворов систематическая ошибка определения обязана, в основном, не влиянию сопутствующих примесей, а зависит от правильности приготовления эталонных растворов. В таком случае целесообразнее пользоваться не методом добавок или комбинированным методом добавок и внутреннего стандарта, а более простым методом сравнения с эталонным раствором, основанным на однократном тщательном приготовлении эталонного раствора на длительный период времени. Метод простого сравнения с эталонным раствором уменьшает и ту часть случайной ошибки, которая связана с процессом приготовления исследуемых растворов, потому что не требует, как в методе добавок, введения в растворы дополнительных компонентов: дополнительных порций растворителя, добавки исследуемого вещества и внутреннего стандарта (для комбинированного метода). При массовых измерениях наличие большого количества промежуточных операций может привести к неконтролируемым ошибкам.

Однако применение метода сравнения с эталонным раствором для количественного определения 3,4-БП и других фотохимически активных ПАУ имело существенный недостаток, связанный с тем, что в качестве постоянно действующих эталонов использовались эталоны этих же нестабильных при УФ-облучении ПАУ. Как показали проведенные эксперименты, длительное использование одних и тех же эталонных растворов, например 3,4-БП в *n*-гексане, для многократных количественных измерений приводит к существенному уменьшению абсолютного количества этого угле-

водорода в растворе из-за фотохимической деструкции его под влиянием УФ-облучения. Необходимо было вместо эталонных растворов нестабильных ПАУ использовать раствор более стойкого к воздействию УФ-облучения вещества, характеристическая линия которого находится в центре спектрального диапазона 250—500 нм. Для этой цели был использован *n*-гексановый раствор 1,12-БПЛ с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл. Этот углеводород является устойчивым по отношению к УФ-облучению и имеет интенсивную характеристическую линию в спектре флуоресценции — 419,2 нм. Перекрытие УФ-потока во время процесса замораживания раствора 1,12-БПЛ сводит практически на нет возможность фотохимических превращений.

Близость спектральных диапазонов проявления характеристических линий в спектрах исследуемых ПАУ и стандартного раствора 1,12-БПЛ принципиальна для установок без автоматической коррекции спектра по спектральной чувствительности приемника с ФЭУ и непринципиальна для приборов с такой коррекцией.

Метод единого стандарта основан на следующих простых закономерностях.

Известно, что при малых концентрациях люминесцирующего вещества интенсивность его люминесценции пропорциональна его концентрации в растворе, т. е. имеет место отношение

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — разные концентрации одного и того же вещества, а I_1 и I_2 — соответствующие им интенсивности.

Если за C_1 принять концентрацию эталонного раствора определяемого ПАУ $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл и обозначать далее как $C_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}$, то интенсивность его характеристической линии в спектре флуоресценции (фосфоресценции) $I_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}$ можно оценить по отношению к интенсивности линии 419,2 нм в спектре флуоресценции *n*-гексанового раствора 1,12-БПЛ с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл, принятого в данном случае в качестве единого стандарта. Такая оценка приводит к появлению коэффициента

$$K^{\text{ПАУ}} = \frac{I_{\text{ед. ст.}}}{I_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}}, \quad (2)$$

откуда получим, что $I_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}} = \frac{I_{\text{ед. ст.}}}{K^{\text{ПАУ}}}$.

Если в соотношении (1) C_2 принять за искомую концентрацию этого же ПАУ и обозначить ее $C_x^{\text{ПАУ}}$, то соотношение (1) приобретет вид $C_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}/C_x^{\text{ПАУ}} = I_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}/I_x^{\text{ПАУ}}$, откуда с учетом формулы (2) получим:

$$C_x^{\text{ПАУ}} = \frac{I_x^{\text{ПАУ}}}{I_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}} \cdot C_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}} = K^{\text{ПАУ}} \frac{I_x^{\text{ПАУ}}}{I_{\text{ед. ст.}}} \cdot C_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}}. \quad (3)$$

Если $C_{\text{эт}}^{\text{ПАУ}} = 1 \cdot 10^{-8}$ г/мл, т. е. 10 нг/мл, то формула (3) преобразуется следующим образом:

$$C_x^{\text{ПАУ}} = 10 \cdot K^{\text{ПАУ}} I_x^{\text{ПАУ}} / I_{\text{ед. ст.}} \quad (4)$$

Коэффициент $K^{\text{ПАУ}}$ находится как отношение средних интенсивностей характеристических линий в спектрах флуоресценции единого стандарта и эталонного раствора ПАУ, полученных в результате многократных измерений. Этот коэффициент находится экспериментально для каждой аналитической установки. При применении спектральных приборов с автоматической коррекцией спектра по спектральной чувствительности приемника (монокроматор и ФЭУ) $K^{\text{ПАУ}}$ будет практически одним и тем же для любого типа прибора при соблюдении стандартности прочих внешних условий (источник света, длины волн возбуждения и т. д.) Если установка работает без спектральной коррекции, то значение $K^{\text{ПАУ}}$ правомерно только для данной установки. Как допустимое приближение, можно применять значения $K^{\text{ПАУ}}$, определенные на другом приборе, если аналитические линии эталона и определяемого вещества размещены в шкале длин волн не более, чем на единицы процентов рабочего диапазона спектральной чувствительности установки, т. е. в случае возможности пренебрежения спектральными неравномерностями.

Принципиальным моментом определения концентрации ПАУ по формуле (4) является анализ только сильно разбавленных растворов. Суммарная концентрация всех люминесцирующих и нелюминесцирующих компонентов анализируемого экстракта (или элюата), предварительно определяемая по показаниям флуориметра, не должна превышать 10^{-5} г/мл. Только такие растворы гарантированы от концентрационных эффектов и в большей степени от спектральных эффектов (типа эффектов внутреннего фильтра и т. п.). Так что предварительный концентрационный контроль на флуориметре для количественных измерений обязателен.

Из формулы (4) видно, что для определения концентрации искомого вещества достаточно однажды на длительный срок (при стабильной работе прибора) определить для каждого ПАУ коэффициент $K^{\text{ПАУ}}$. Тогда при данных внешних условиях анализа (геометрия кювет, точность фокусировки и т. п.) и внутренних параметрах прибора единственно постоянно измеряемой величиной является интенсивность характеристической линии определяемого ПАУ $I_x^{\text{ПАУ}}$. Строгая фиксация всех параметров установки дает возможность использовать одно значение интенсивности характеристической линии единого стандарта ($I_{\text{ед. ст.}}$) для определения многих концентраций исследуемого вещества.

Вместо раствора 1,12-БПЛ в качестве единого стандарта можно ввести любое другое стабильно люминесцирующее вещество.

Концентрации ПАУ по формуле (4) на СФАК измеряются автоматически с воспроизводимостью 92 %, случайная ошибка измерения не более 10 % при вероятности 0,95. Минимально определяемые концентрации ПАУ в однокомпонентных растворах составляют 10^{-2} нг/мл, в смесях — $5 \cdot 10^{-1}$ нг/мл; время измерения — 1—2 мин на одно определение.

Концентрацию ПАУ в исследованном объеме фонового воздуха находят по формуле:

$$Q_{\text{в}}^{\text{ПАУ}} = \frac{C^{\text{ПАУ}} \cdot V_{\text{э}}}{V_{\text{в}}}, \quad (5)$$

где $Q_{\text{в}}^{\text{ПАУ}}$ — концентрация ПАУ в воздухе, нг/м³; $C^{\text{ПАУ}}$ — концентрация ПАУ в экстракте, нг/мл; $V_{\text{э}}$ — общий объем полученного *n*-гексанового экстракта с учетом упариваний и разбавлений перед определением, мл; $V_{\text{в}}$ — объем анализируемого воздуха, пропущенного через фильтр, приведенного к нормальным условиям, м³.

Концентрация ПАУ в исследованном объеме природных вод фоновых районов определяется по аналогичной формуле:

$$Q_{\text{вод}}^{\text{ПАУ}} = \frac{C^{\text{ПАУ}} \cdot V_{\text{э}}}{V_{\text{вод}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{вод}}$ — объем исследуемой воды, л.

Концентрацию ПАУ в почвах, донных отложениях или растениях при исследовании элюата после хроматографии находят по формуле:

$$Q_{\text{п, до, р}}^{\text{ПАУ}} = \frac{C^{\text{ПАУ}} \cdot V_2 \cdot V_1 \cdot V_{\text{к.э}}}{\rho \cdot V'_1 \cdot V'_{\text{к.э}}}, \quad (7)$$

где $Q_{\text{п, до, р}}^{\text{ПАУ}}$ — концентрация каждого ПАУ в почве, в донных отложениях и растениях, нг/г сухого вещества; $C^{\text{ПАУ}}$ — концентрация отдельного ПАУ в *n*-гексановом элюате каждой фракции после 2-й хроматографической колонки, нг/мл; V_2 — общий объем *n*-гексанового элюата каждой фракции ПАУ после второй колонки, использованный для спектрального детектирования на СФАК, мл; V_1 — общий объем *n*-гексанового элюата, содержащий суммарную фракцию ПАУ после первого хроматографирования, мкл; V'_1 — объем аликвоты *n*-гексанового концентрированного элюата суммарной фракции ПАУ после первого хроматографирования, введенной во вторую колонку, мкл; $V_{\text{к.э}}$ — общий объем концентрированного *n*-гексанового экстракта перед началом хроматографирования, мкл; $V'_{\text{к.э}}$ — объем аликвоты концентрированного *n*-гексанового экстракта, введенной в первую колонку, мкл.

Для перечисленных выше формул введена соответствующая программа расчета на ЭВМ СФАК.

Характеристические максимумы в квазилинейчатых спектрах флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$) и фосфоресценции ($\lambda_{\text{ф}}$) для группы из 20 наиболее распространенных ПАУ приведены в табл. 5.1. Интенсив-

Таблица 5.1

Длины волн (нм) флуоресценции ($\lambda_{фл}$), фосфоресценции ($\lambda_{фос}$) и возбуждения люминесценции ($\lambda_{в}$) отдельных ПАУ для количественного анализа и идентификации на основе тонкоструктурной спектрофлуориметрии

Углеводород	$\lambda_{в}$	$\lambda_{фл}$	$\lambda_{фос}$	Характеристические линии для идентификации ПАУ
1	2	3	4	5
3,4-бензпирен	367 349*	402,0/402,4		401,4/402,0/402,4; 407,5/407,9
1,12-бензперилен	367	419,2		406,0; 414,9/415,6; 419,2
Пирен	337	371,5/372,3		371,5/372,3; 377,2/378,0 382,0/382,9/383,7
Хризен	269	360,0/360,4	498,3	360,0/360,4/364,4; 378,9/379,7
Фенантрен	293	345,8	456,1 467,8	345,8; 362,7/364,0
Антрацен	253 357	377,4		377,4/377,9/379,3; 383,2/384,9
Тетрафен	290	383,9	597,5	383,5/383,9/384,6; 591,0; 593,5; 597,5
Перилен	420	445,4		445,4; 452,6;
Коронен	340	445,1	563,0/563,5	443,4/445,1; 561,5/563,0/563,4
1,2—5,6-Дибенз-антрацен	299	393,0	547,7	544,0; 547,7; 554,2; 558,1
1,2-Бензпирен	333	387,6	536,6	376,3; 386,2; 387,6; 536,6; 540,7; 547,9; 550,1
Флуорен	288	301,6		301,6; 303,6; 305,4; 308,7
Трифенилен	287		461,7	453,9/455,0; 461,0/461,5/461,7
Флуорантен	288 360		543,0	543,0; 559,9; 588,4
3,4-Бензфлуорантен	302		525,4	424,5; 525,4
11,12-Бензфлуорантен	310	401,3		401,3/402,5; 405,5
3,4-9,10-Дибензпирен	387	430,8		430,3/430,8/431,3
3,4-8,9-Дибензпирен	422	448,1		448,1/448,5; 453,4/454,2
Пицен	285	374,5		373,6/374,5
Антантрен	427	432,8		432,8; 433,3; 439,4

* При наличии 11,12-бензфлуорантена.

ность этих максимумов в количественном анализе по методу единого стандарта сравнивается с интенсивностью линии 419,2 нм 1,12-БПЛ (10^{-8} г/мл в *n*-гексане). В этой же таблице для каждого ПАУ приведены и длины волн возбуждения его люминесценции (λ_B), а также характеристические линии в квазилинейчатых спектрах люминесценции каждого углеводорода, по которым устанавливается присутствие этого соединения в сложной смеси.

Заключение

Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводов (ПАУ) является одним из важнейших источников получения информации о состоянии биосферы.

ПАУ, их многочисленные производные и аналоги являются сильнейшими химическими трансформерами биосферы, вызывающими в живых организмах различные онкогенные, мутагенные, токсикогенные и т. п. изменения. Их совместное воздействие представляет реальную опасность для живых организмов, в том числе и для человека.

Основные источники эмиссии ПАУ связаны главным образом с различными технологическими процессами, особенно с производством тепла, энергии и с промышленными выбросами предприятий, использующих уголь. Показано, что различные природные источники ПАУ не могут вносить существенный вклад в глобальную атмосферную эмиссию этих углеводов, а скорее всего влияют на их содержание в современных отложениях (почвы, донные отложения, породы) тех мест, где наблюдается повышенная естественная генерация ароматических соединений.

Рассмотрение молекулярной структуры ПАУ с точки зрения ароматических свойств позволило определить степень их относительной стабильности и априорно предсказать особенности их поведения в естественных условиях. Были выделены ПАУ преимущественно антропогенного и природного происхождения.

При рассмотрении качественного и количественного состава ПАУ в ряду источников эмиссии — загрязненный атмосферный воздух — воздух фонового района — атмосферные выпадения фоновых районов — фоновые почвы обнаружено, что для антропогенных воздействий характерны одни значения отношения концентраций ПАУ, для природных процессов образования этих углеводов другие.

Приведенные в книге результаты систематических наблюдений за фоновым содержанием ПАУ в атмосферном воздухе, атмосферных осадках и выпадениях, в поверхностных водах, почвах, донных отложениях и растительности, а также многочисленные литературные данные показывают, что эти соединения распространены

во всех перечисленных выше средах, в том числе и в районах, достаточно удаленных от источников загрязнения. При этом поле концентраций ПАУ в природных средах является неоднородным. Максимальные фоновые концентрации наблюдаются в регионах с более высокой степенью урбанизации.

Уровни содержания только одного высококанцерогенного углеводорода 3,4-бензпирена (3,4-БП) в аэрозолях воздуха малообитаемых областей — гор, пустынь, каньонов, островов в океане — чаще всего составляют $0,01 \dots 0,05$ $\text{нг}/\text{м}^3$, в сельскохозяйственных районах с незначительным влиянием антропогенных источников — $0,1 \dots 0,5$ $\text{нг}/\text{м}^3$. На региональном уровне загрязнения (в сельскохозяйственных районах с ощутимым влиянием антропогенных источников) содержание 3,4-БП в пробах воздуха составляет от $0,5$ до нескольких $\text{нг}/\text{м}^3$. Для воздуха над Мировым океаном средние концентрации 3,4-БП составляют $0,01 \text{—} 0,03$ $\text{нг}/\text{м}^3$.

Расчет средних многолетних концентраций 3,4-БП и 1,12-бензперилена (1,12-БПЛ) в воздухе фоновых районов СССР позволил установить, что самые высокие концентрации этих углеводородов наблюдаются в воздухе центральной и западной части Европейской территории Союза (ЕТС): от $0,48$ до $0,61$ и от $0,55$ до $0,71$ $\text{нг}/\text{м}^3$ соответственно. Средняя многолетняя концентрация 3,4-БП в воздухе ЕТС составляет $0,41$ $\text{нг}/\text{м}^3$. Причем, самые низкие концентрации для этого региона наблюдаются в воздухе юго-восточной части ЕТС (Астраханский БЗ) и составляют $0,03$ $\text{нг}/\text{м}^3$ (3,4-БП) и $0,04$ $\text{нг}/\text{м}^3$ (1,12-БПЛ). В Северном Казахстане (СКФМ Боровое) средняя многолетняя концентрация 3,4-БП в воздухе составляет $0,22$ $\text{нг}/\text{м}^3$. Более низкие значения наблюдаются в среднеазиатском регионе — в среднем $0,13$ $\text{нг}/\text{м}^3$. В воздухе Баргузинского БЗ (Восточная Сибирь) средняя многолетняя концентрация 3,4-БП составляет $0,05$ $\text{нг}/\text{м}^3$, а в воздухе горных районов Европы и Азии (Кавказский БЗ и ледник Абрамова) — $0,07 \dots 0,08$ $\text{нг}/\text{м}^3$; в воздухе полярных районов СССР — $0,007$ $\text{нг}/\text{м}^3$.

Результаты проведения совместных экспедиционных экспериментов на территории стран—членов ЭСВ показали, что самое высокое содержание 3,4-БП в воздухе наблюдается в фоновых районах ВНР и ГДР (среднемесячные значения — $0,66$ и $0,56$ $\text{нг}/\text{м}^3$ соответственно), а самое низкое — в фоновых районах НРБ ($0,08$ $\text{нг}/\text{м}^3$).

Показано, что расчетное значение плотности сухих выпадений 3,4-БП из воздуха на территорию фоновых районов ЕТС составляет $10,7$ $\text{нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$, причем наибольшая плотность наблюдается в центральных и западных районах ЕТС — в среднем $16,8$ $\text{нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$. Для фоновых районов АТС расчетное значение плотности сухих выпадений составило $4,0$ $\text{нг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$.

Проведенное в работе сопоставление расчетных модулей техногенной нагрузки 3,4-БП со значениями плотности атмосферных выпадений этого углеводорода на подстилающую поверхность для различных экономических районов позволило выделить районы, в которых фоновые концентрации ПАУ формируются и за счет

привнесов дополнительного количества углеводородов с территории других экономических районов.

Пространственная дифференциация содержания 3,4-БП в поверхностных горизонтах почв фоновых районов свидетельствует о слабом изменении его концентраций в почвах, формирующихся в условиях различной техногенной нагрузки. Следовательно, существует определенный фоновый уровень 3,4-БП в почвах природных ландшафтов, связанный со способностью этих почв к самоочищению.

Подсчитано, что глобальный фоновый уровень содержания этого углеводорода в воздухе для суши северного полушария составляет $10^{-3} \dots 10^{-2}$ нг/м³. А если учесть, что содержание 3,4-БП в воздухе фоновых районов составляет всего сотые доли суммарного содержания обнаруженных ПАУ, то повсеместность распространения этих соединений становится очевидной.

Анализ результатов систематических наблюдений показал, что в последнее десятилетие уровни среднегодовых концентраций отдельных ПАУ в воздухе некоторых фоновых районов (особенно районов, близких к индустриальным центрам) практически непрерывно возрастают. Увеличение содержания ПАУ создает опасность накопления этих соединений в атмосфере и в других компонентах природной среды. Поэтому назрела необходимость организации постоянного контроля в масштабе континентов, полушарий и всей планеты — международной глобальной системы комплексного фонового мониторинга окружающей среды, в программу которой следует включить мониторинг ПАУ, наряду с другими приоритетными загрязняющими веществами антропогенного происхождения.

Созданная в СССР система комплексного фонового мониторинга, данные наблюдений которой составили основу полученной авторами оценки распространенности ПАУ в окружающей природной среде, является реальным вкладом в международную систему фонового мониторинга.

Список литературы

1. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Разработка принципов определения типа молекулярной структуры неизвестных соединений сложных смесей методами люминесцентной спектроскопии.—Изв. АН СССР, серия физич., 1978, т. 42, № 3, с. 669—674.
2. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах/Под ред. Ф. Я. Ровинского.—Л.: Гидрометеоздат, 1981.—215 с.
3. Андрюков В. П. Глобальный цикл бенз(а)пирена.—В кн.: Труды Ин-та прикладной геофизики. «Мониторинг загрязняющих веществ в окружающей среде».—М.: Гидрометеоздат, 1982, вып. 41, с. 71—80.
4. Андрюков В. П., Рябошапка А. Г. Перенос некоторых веществ через границу раздела «атмосфера—океан» в регионе Берингова моря.—Там же, с. 36—51.
5. Андрюков В. П., Королев С. М., Ермаков Е. А. Экспериментальные результаты исследований по определению бенз(а)пирена в природных средах.—Там же, с. 81—83.
6. Афанасьев М. И., Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Оценка газовой составляющей 3,4-бензпирена в воздухе на станциях фонового мониторинга.—В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природной среды.—Л.: Гидрометеоздат, 1982, вып. 1, с. 209—212.
7. Беджер Г. М. Химические основы канцерогенной активности.—М.: Медицина, 1966.—124 с.
8. Бенз(а)пирен в опадающих листьях липы, тополя и ясеня городских зеленых насаждений/Э. И. Слепян, Н. А. Шейнерман, А. Е. Гребень и др.—В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде. М.: Гидрометеоздат, 1979, с. 76—80.
9. Бенз(а)пирен. Серия «Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ».—М.: МРПХВ, 1983, № 43.—32 с.
10. Бюллетень фонового загрязнения окружающей природной среды в регионе восточно-европейских стран—членов СЭВ.—М., Гидрометеоздат, 1983, вып. 1; 1984, вып. 2; 1985, вып. 3; 1986, вып. 4.
11. Велдре И. А., Итра А. Р., Паальме Л. П. Опыт изучения миграции бенз(а)пирена в системе вода—донные отложения—водные растения одного озера Эстонии.—В кн.: Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеоздат, 1980, с. 243—249.
12. Вершинин В. И., Теплицкая Т. А., Збиглей О. А. Атлас спектральных линий квазилинейчатой люминесценции ароматических углеводородов—ВИНИТИ, Омск, 1982.—76 с. (№ 3487-82 Деп.).
13. Вигдергауз М. С. Методы идентификации хроматографических зон.—Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 1, с. 91—96.
14. Возможности идентификации тиофенпроизводных в сложных органических смесях на основе квазилинейчатых спектров люминесценции/Р. Н. Ахобадзе, Л. Д. Меликадзе, Т. А. Теплицкая, Л. Ф. Уткина.—ЖПС, 1977, т. 27, с. 1010—1014.

15. Вредные вещества в промышленности. I. Органические соединения.—Л.: Химия, 1971.—837 с.

16. Гаевая Т. А., Хесина А. Я. Количественное определение полициклических ароматических углеводородов в индивидуальных и многокомпонентных растворах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции и фосфоресценции.—ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 11, с. 2225—2231.

17. Геннадиев А. Н., Дельвиг И. С., Теплицкая Т. А. Полициклические ароматические углеводороды как индикаторы почвообразования (на примере разновозрастных почв Приэльбрусья).—ВИНИТИ, М., 1987.—17 с. (№ 6179—В87/Деп.).

18. Географические аспекты фонового загрязнения природных сред/Ф. Ровинский, Л. Бурцева, А. Воронцов и др.—В кн.: Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1986, вып. 4, с. 6—18.

19. Гигиенические проблемы охраны окружающей среды от загрязнения канцерогенами/Н. Я. Янышева, И. С. Киреева, И. А. Черниченко и др.—Киев: Здоровья, 1985.—103 с.

20. Глазовский Н. Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере.—В кн.: Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем.—М., Наука, 1982, с. 7—28.

21. Горталум Г. М. О накоплении бенз(а)пирена в морских водорослях.—В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, с. 95—97.

22. Губергриц М. Я., Трапидо М. А., Волль М. А. Проблема неравномерности загрязнения канцерогенами экосистемы Балтийского моря.—В кн.: Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана (МОНОК). I Международный симпозиум. Л.: Гидрометеоздат, 1985, т. 2, с. 408—414.

23. Девдариани Т. В., Кавтарадзе Л. К., Кварцхава Л. Ш. Об усвоении бенз(а)антрацена ^{9-14}C травянистыми растениями.—В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 90—92.

24. Деградация канцерогенных веществ в гидросфере/М. Я. Губергриц, Л. П. Паальме, Р. Я. Краснощекова, К. А. Куйв.—В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде. М.: Гидрометеоздат, 1979, с. 53—56.

25. Диагностика органических соединений в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения/В. Н. Флоровская, Р. Б. Зезин, Л. И. Овчинникова, Ю. И. Пиковский, Т. А. Теплицкая.—М.: Наука, 1968.—250 с.

26. Дикун П. П. Флуоресцентно-спектральное изучение источников и распространенности полициклических ароматических углеводородов в окружающей человека среде. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук.—Л.: 1970.

27. Дикун П. П. Канцерогенные свойства многоядерных ароматических углеводородов с конденсированными кольцами и их гетероциклических аналогов.—В кн.: Вредные вещества в промышленности. Л.: Химия, 1971, т. 1, с. 129—143.

28. Дикун П. П. Определение полициклических ароматических углеводородов.—В кн.: Проблемы аналитической химии. Методы определения газобразных загрязнений в атмосфере. М.: Наука, 1979, № 6, с. 100—116.

29. Дикун П. П., Калинина И. А. Фоновое содержание бенз(а)пирена в зерне.—В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 113—115.

30. Долгопериодные экологические исследования в импактных и фоновых районах Мирового океана/А. В. Цыбань, М. В. Вентцель, Г. В. Панов и др.—В кн.: Труды III Международного симпозиума по комплексному глобальному мониторингу состояния биосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986, т. 3, с. 45—60.

31. Другов Ю. С. Газохроматографический контроль качества воздуха рабочей зоны промышленных предприятий.—Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 1, с. 80—86.

32. Другов Ю. С., Березкин В. Г. Хроматографический анализ загрязненного воздуха.—М.: Химия, 1981, с. 197—203.

33. Завадска Х., Зербе Е., Баралкевич Д. Выделение, разделение и количественное определение полициклических ароматических углеводородов в природных водах.— В кн.: Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1986, № 4, с. 270—276.

34. Загрязнение почвы канцерогенными углеводородами вблизи промышленных комплексов/А. И. Шилина, Н. А. Логинова, А. В. Журавлева и др.— В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде.— М.: Гидрометеоздат, 1979, с. 69—72.

35. Зайкин В. Г. Хроматомасс-спектрометрия органических соединений.— Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 1, с. 67—72.

36. Захаров И. А. Микроорганизмы как тест-объекты для выявления химических мутагенов и канцерогенов-загрязнителей окружающей среды.— В кн.: Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды. Л.: Наука, 1981, с. 194—200.

37. Зелинский Н. Д. Контактные явления, изомеризующие химическую природу углеводородов.— В кн.: Труды сессии АН СССР по органической химии.— М.: изд-во АН СССР, 1939, вып. 57, с. 1066—1924.

38. Израэль Ю. А. Роль мониторинга в управлении экономикой; экологическое нормирование.— В кн.: Труды III Международного симпозиума по комплексному глобальному мониторингу состояния биосферы. Л., Гидрометеоздат, 1986, т. 1, с. 31—38.

39. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды.— М., Гидрометеоздат, 1984.— 560 с.

40. Израэль Ю. А., Ровинский Ф. Я. Комплексный фоновый мониторинг в СССР.— В кн.: Труды III Международного симпозиума по комплексному глобальному мониторингу состояния биосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986, т. 1, с. 89—105.

41. Израэль Ю. А., Цыбань А. В. Проблемы мониторинга экологических последствий загрязнения океана.— Л.: Гидрометеоздат, 1981.— 58 с.

42. Изучение молекулярных структур ароматических углеводородов Норийской нефти методами спектрофлуориметрии в условиях эффекта Шпольского/А. И. Оглоблина, Т. А. Теплицкая, Л. Д. Меликадзе, Ш. Ш. Барабадзе, Т. А. Алексеева.— М.: ВИНТИ, 1983.— 34 с. (№ 1397—83 Деп.).

43. Ильина А. А., Персонов Р. И. Определение перилена в нефтях и битумах.— Труды ВНИГНИ, 1960, вып. 27, с. 217—221.

44. Ильина А. А., Персонов Р. И. Линейчатые эмиссионные спектры 1,12-бензперилена и обнаружение его в некоторых естественных продуктах.— Геохимия, 1962, № 1, с. 963—967.

45. Ильницкий А. П. Канцерогенные углеводороды в почве, воде и растительности.— В кн.: Канцерогены в окружающей среде. М.: Гидрометеоздат, 1975, с. 53—71.

46. Ильницкий А. П., Белицкий Г. А., Шабад Л. М. О канцерогенном ароматическом углеводороде бенз(а)пирене в выбросах вулканов.— ДАН СССР, 1975, т. 225, № 1, с. 214—216.

47. Ильницкий А. П., Мищенко В. С., Шабад Л. М. Природные источники канцерогенных углеводородов.— В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде. М.: Гидрометеоздат, 1979, с. 25—29.

48. Исследование смолообразных продуктов гетерогенно-каталитических превращений углеводородов методами низкотемпературной люминесцентной спектроскопии/И. И. Кулакова, А. И. Оглоблина, А. Н. Руденко, Т. А. Теплицкая, В. Н. Флоровская.— ВИНТИ, М., 1980.— 35 с. (№ 4118—80 Деп.).

49. Канцерогенные вещества и их гигиеническое нормирование в окружающей среде/Н. Я. Янышева, И. А. Черниченко, Н. В. Баленко, И. С. Киреева.— Киев: Здоровья, 1977, 133 с.

50. К вопросу о выведении канцерогенных углеводородов из атмосферы/А. И. Шилина, Н. А. Логинова, Г. Г. Белов, А. В. Журавлева.— В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде. М.: Гидрометеоздат, 1979, с. 22—25.

51. Кертес М. Канцерогенные полициклические ароматические углеводороды в загрязнении атмосферного воздуха в Венгрии. Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата биологических наук.— М., 1977.

52. Клар Э. Полициклические углеводороды.— М.: Химия, 1971, т. 1, 2.

53. Король А. Н., Лысюк Л. С. Хроматографические методы определения полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде.— ЖАХ, 1979, т. 34, № 3, с. 577—590.

54. Краснощечкова Р. Я., Губергрциц М. Я. Взаимосвязь реакционной способности и гидрофобности ПАУ.— В кн.: Реакционная способность органических соединений, 1976, т. 13, вып. 4(48), с. 440—447.

55. Краснощечкова Р. Я., Пахапилль Ю. А., Губергрциц М. Я. Растворимость полициклических ароматических углеводородов в воде.— Химия твердого топлива, 1977, № 2, с. 133—136.

56. Лембик Ж. Л. О некоторых природных факторах деструкции бенз(а)пирена в пресноводных водоемах.— В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде.— М.: 1979, с. 56—60.

57. Ленинджер А. Биохимия.— М.: Мир, 1976.—957 с.

58. Люминесцентная битуминология/Под ред. В. Н. Флоровской.— М.: Изд-во МГУ, 1975.—192 с.

59. Мархинин Е. К. Вулканы и жизнь.— М.: Мысль, 1980, 196 с.

60. Методические указания по качественному и количественному определению канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в продуктах сложного состава/П. П. Дикун, И. А. Калинина, В. А. Конаваленко, Л. Д. Костенко, Н. Д. Красницкая, А. Я. Хесина.— М.: МЗ СССР, 1976.— 44 с.

61. Милукайте А. А. Разработка количественного метода определения полициклических ароматических углеводородов (бенз(а)пирена) и изучение их миграции в биосфере. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.— Вильнюс, 1979.

62. Милукайте А. А., Шопаускас К. К. Бенз(а)пирен в атмосферных выпадениях в Литовской ССР.— В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 194—195.

63. Никифорова Е. М., Теллицкая Т. А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Валдайской возвышенности.— Почвоведение, 1979, № 9, с. 89—101.

64. О возможной эволюционной роли бенз(а)пирена и других канцерогенных углеводородов/А. П. Ильницкий, Г. А. Белицкий, В. С. Мищенко, Н. В. Вишнякова, Р. Г. Бутенко.— ДАН СССР, 1984, т. 274, № 1, с. 216—219.

65. О метаболизме бенз(а)пирена микрофлорой различных почв и отдельными видами организмов/М. Н. Поглазова, Г. Е. Федосеева, А. Я. Хесина, М. Н. Мейсель, Л. М. Шабад.— ДАН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1211—1213.

66. Определение полициклических ароматических углеводородов в загрязненной окружающей среды по квазилинейчатым спектрам люминесценции и методом газовой хроматографии/А. Я. Хесина, Г. А. Смирнов, Е. А. Ермаков, А. А. Князева, А. И. Яшин.— ЖАХ, 1978, т. 33, вып. 10, с. 2032—2036.

67. Опыт и перспективы исследования химических канцерогенов в окружающей среде/М. Г. Шандала, Н. Я. Янышева, И. С. Киреева и др.— Гигиена и санитария, 1985, № 6, с. 7—10.

68. О разрушении микроорганизмами бенз(а)пирена в сточных водах/М. Н. Поглазова, А. Я. Хесина, Г. Е. Федосеева, М. Н. Мейсель, Л. М. Шабад.— ДАН СССР, 1972, т. 204, № 1, с. 222—225.

69. О роли вулканов в формировании природного фона канцерогенных веществ/А. П. Ильницкий, В. Ю. Гвильдис, В. С. Мищенко и др.— ДАН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 717—719.

70. Осадчий А. И., Шилина А. И., Малахов С. Г. Загрязнение бенз(а)пиреном приподнятого слоя атмосферы над акваторией Атлантического океана.— Метеорология и гидрология, 1980, № 4, с. 66—72.

71. О связи полициклических ароматических углеводородов современных океанических осадков с тектонически активными зонами земной коры/В. Н. Флоровская, Е. А. Романкевич, Т. А. Теплицкая, Ю. И. Пиковский.— В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1980, с. 251—255.

72. Особенности анализа полициклических ароматических углеводородов в сложных смесях/А. И. Оглоблина, Т. А. Алексеева, Т. А. Теплицкая, М. М. Вальдман.—ВИНИТИ, М., 1986.—43 с. (№ 5377-В 86 Деп.).

73. Особенности состава полициклических ароматических углеводородов в кимберлитах/А. И. Оглоблина, А. П. Руденко, И. И. Кулакова и др.—ДАН СССР, 1983, т. 272, № 4, с. 964—967.

74. Оценка эффективности фотохимической деградации нефтяных загрязнений Мирового океана/В. В. Аникиев, В. А. Бендерский, Е. Т. Денисов и др.—ДАН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1225—1229.

75. Павлова Н. А. О стабильности бенз(а)пирена в почве.—Гигиена населенных мест (Киев), 1980, № 19, с. 113—116.

76. Павлова Н. А., Дюнина И. Л. Значение растворимости бенз(а)пирена в воде для его перехода из почвы в растение.—В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 99—100.

77. Персонов Р. И. Количественное определение 3,4-бензпирена по линейчатым спектрам флуоресценции.—ЖАХ, 1962, т. 17, вып. 4, с. 506—509.

78. Петров Ал. А. Углеводороды нефти.—М.: Наука, 1984.—263 с.

79. Подклетнов Н. Е. Вулканическое органическое вещество.—М.: Наука, 1985.—126 с.

80. Полициклические ароматические углеводороды в выхлопных газах автомобилей при испытании по «Европейскому ездовому циклу»/А. Я. Хесина, Г. А. Смирнов, Л. М. Шабад и др.—Гигиена и санитария, 1978, № 1, с. 44—48.

81. Полициклические ароматические углеводороды в минералхлустниках алмаза/И. И. Кулакова, А. И. Оглоблина, А. П. Руденко и др.—ДАН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1458—1461.

82. Полициклические ароматические углеводороды нефтей и органического вещества пород как возможные источники загрязнения среды обитания растений/А. И. Богомолов, Н. А. Шейнерман, А. Е. Гребень, М. Б. Темянко.—В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 173—175.

83. Полиядерные арены в продуктах вулканических извержений/В. Н. Флоровская, Т. А. Теплицкая, Е. К. Мархинин, Н. Е. Подклетнов.—ДАН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 221—222.

84. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде.—Л.: Химия, 1975.—455 с.

85. Проблемы канцерогенной загрязненности Чудско-Псковского озера/М. Волль, М. Губергриц, К. Куйв и др.—Изв. АН ЭССР. Химия, 1982, т. 31, № 4, с. 269—276.

86. Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды/Под ред. Э. И. Слепяна.—Л.: Наука, 1981.—215 с.

87. Результаты разработки метода определения содержания 3,4-бензпирена и комплекса канцерогенных и токсичных ПАУ в природных средах/М. Кергес, А. Хорват, Ф. Ласло, К. Шош.—В кн.: Проблемы фоновое мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1986, вып. 4, с. 277—283.

88. Рожкова М. И., Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Получение и исследование узких фракций полициклических ароматических углеводородов техногенных потоков.—В кн.: Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука, 1982, с. 120—130.

89. Рохтла И., Паальме Л., Губергриц М. Фотоиницированное разложение некоторых полициклических аренов, сорбированных на дисперсном твердом носителе.—Изв. АН ЭССР. Химия, 1982, т. 31, № 3, с. 204—207.

90. Серковская Г. С., Сафонова Г. И. Определение группового углеводородного состава и бенз(а)пирена в нефти различных месторождений.—В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде. М.: 1979, с. 90—96.

91. Слепян Э. И. Трансформирующие элементы и соединения в биосфере и растениях.—В кн.: Изучение загрязнения окружающей природной среды и его влияние на биосферу. Л.: Гидрометеиздат, 1979, с. 54—58.

92. Содержание бенз(а)пирена в почвах и растениях Эстонии/ И. А. Велдре, М. А. Раху, А. П. Итра и др.— В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 101.

93. Сравнительная характеристика углеводов в метеоритах, в породах эндогенного генезиса/В. Н. Флоровская, Г. П. Вдовыкин, Т. А. Теплицкая, Р. Б. Зезин.— В кн.: Метеоритика. М.: Изд-во АН СССР, 1965, вып. 26 И, с. 169—176.

94. Сравнительные исследования полициклических ароматических углеводов в объектах окружающей человека среды/А. Я. Хесина, Г. А. Смирнов, Л. М. Шабад и др.— Гигиена и санитария, 1979, № 6, с. 39—43.

95. Теплицкая Т. А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей.— М.: Изд-во МГУ, 1971.— 78 с.

96. Теплицкая Т. А., Семья Г. В. Структурно-групповая идентификация полициклических ароматических углеводов по электронным спектрам поглощения с помощью ЭВМ.— В кн.: Современные аспекты тонкоструктурной и селективной спектроскопии (к 30-летию эффекта Шпольского). Меживузский сборник научных трудов.— М.: 1984, с. 127—132.

97. Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А., Вальдман М. М. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции ароматических молекул.— М., Изд-во МГУ, 1978.— 174 с.

98. Тонкопий Н. И., Шестопалова Г. Е., Розанова В. Я. Некоторые факторы, определяющие деградацию бенз(а)пирена в почве.— В кн.: Канцерогенные вещества в окружающей среде.— М.: 1979, с. 65—68.

99. Тонкоструктурные спектры люминесценции аридамамантов/Т. Н. Болотникова, Т. А. Теплицкая, А. В. Романов, Н. Н. Схиртладзе.— Изв. АН ГССР, серия химич., 1980, т. 6, № 3, с. 250—256.

100. Тульчинский В. М., Милукайте А. А., Хесина А. Я. Исследование полициклических ароматических углеводов в атмосферном воздухе промышленного города.— Метеорология и гидрология, 1983, № 3, с. 50—56.

101. Турусов В. С. Канцерогенное действие химических соединений.— В кн.: Профилактическая токсикология. Сборник учебно-методических материалов. МРПТХВ. М.: 1984, т. 1, с. 332—346.

102. Угрехелидзе Д. Ш. Метаболизм экзогенных алканов и ароматических углеводов в растениях.— Тбилиси, Мецниереба, 1976.— 223 с.

103. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды/Под ред. Ф. Я. Ровинского.— М.: Гидрометеоздат, 1986.— 182 с.

104. Усвоение бенз(а)пирена-7,10-¹⁴C корнями однолетних растений/С. В. Дурмишидзе, Т. В. Девдариани, Л. К. Кавтарадзе, Л. Ш. Иварцхава.— В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979, с. 87—88.

105. Федосеева Г. Е., Хесина А. Я. Исследование квазилинейчатых спектров люминесценции для количественного определения ряда полициклических углеводов.— ЖПС, 1968, т. 9, вып. 2.

106. Флоровская В. Н., Вихренко Н. М., Теплицкая Т. А. Новые данные о составе органического вещества осадков Гвинейской котловины.— В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука, 1970, с. 237—245.

107. Фоновое содержание хлорорганических соединений и 3,4-бензпирена в природных средах (по мировым данным)/Ф. Я. Ровинский, М. И. Афанасьев, Н. К. Вулых, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева.— В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природных сред.— Л.: Гидрометеоздат, 1982, вып. 1, с. 36—55.

108. Фоновое содержание хлорорганических соединений и 3,4-бензпирена в природных средах (по мировым данным)/М. И. Афанасьев, Н. К. Вулых, А. Н. Загзузина, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева.— В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоздат, 1984, вып. 2, с. 35—48.

109. Фоновое содержание хлорорганических соединений и полициклических углеводов в природных средах (по мировым данным)/М. И. Афа-

насьев, Н. К. Вульх, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева.— В кн.: Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеонздат, 1986, вып. 3, с. 27—53.

110. Хесина А. Я. Спектрально-люминесцентные методы в изучении некоторых механизмов химического канцерогенеза и в профилактике злокачественных преобразований.— Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук.— М., 1974.

111. Хесина А. Я., Хитрово И. А., Геворкян Б. З. Возможность количественного определения ПАУ в загрязнениях окружающей человека среды на основе квазилинейчатых спектров люминесценции и возбуждения.— ЖПС, 1983, т. 38, № 6, с. 928—934.

112. Шабад Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде.— М.: Медицина, 1973.— 300 с.

113. Шабад Л. М. О химических канцерогенах в окружающей человека среде.— В кн.: Комплексный глобальный мониторинг загрязнения окружающей природной среды.— Л.: Гидрометеонздат, 1982, с. 69—77.

114. Шабад Л. М., Хесина А. Я. О возможности эндогенного синтеза бенз(а)пирена в семенах растений при их прорастании.— В кн.: Растения и химические канцерогены.— Л.: Наука, 1979, с. 86.

115. Шевчук И. Реакционная способность полнареннов при фотоокислительной деградации.— Изв. АН ЭССР. Химия, 1986, т. 35, № 2, с. 128—133.

116. Шилина А. И., Логинова Н. А., Журавлева А. В. Содержание бенз(а)пирена в почвах некоторых районов Украины.— Труды ИЭМ, 1976, № 5, с. 63—65.

117. Шилина А. И. Миграция бенз(а)пирена в окружающей среде.— В кн.: Комплексный глобальный мониторинг загрязнения окружающей природной среды. Л.: Гидрометеонздат, 1982, с. 238—241.

118. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А. Спектры флуоресценции коронена в замороженных растворах.— ДАН СССР, 1952, т. 87, № 6, с. 935—941.

119. Acute and genetic toxicity of 1-nitropyrene and its fate after single oral doses to rats./T. Marshall, R. Rover, A. Li et al.— J. Toxicol. and Environ. Health, 1982, vol. 10, No. 3, p. 373—384.

120. Aizenshtat Z. Perylene and its geochemical significance.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, vol. 37, No. 3, p. 559—567.

121. Albert R. E. Validity of long-term and short-term assays for carcinogenesis.— In: Health Impacts Differ Sources Energy. Proc. Int. Symp., Nashville, 22—26 June, 1981, Vienna, 1982, p. 379—385.

122. Altheim I., Jebens A., Johansen S. Sampling ambient air for mutagenicity testing by high-volume filtration on glass-fibre filters and on XAD-2.— Environ. Int., 1985, vol. 11, No. 2—4, p. 111—118.

123. Ames B. N. Mutagens, carcinogens and anti-carcinogens.— In: Symp., Davis, Calif., 1—5 Nov., 1981, New York, London, 1982, p. 499—508.

124. Analyse de composés aromatiques isomères par spectrofluorimétrie haute résolution dans des extraits d'échantillons naturels (pétroles, sédiments, aérosols)/P. Garrigues, R. Sury, J. Bellocq, M. Ewald.— Analisis, 1985, vol. 13, No. 2, p. 81—86.

125. Analysis of polyaromatic hydrocarbon mixtures with laser ionization gas chromatography/mass spectrometry/G. Rhodes, R. B. Opsal, J. T. Meek, J. P. Reilly.— Anal. Chem., 1983, vol. 55, No. 2, p. 280—286.

126. Analysis of series of aromatic isomers by high resolution spectrofluorimetry and capillary gas chromatography in HPLC fractions of crude petroleum and sedimentary rock extracts/P. Garrigues, R. De Vazelles-De Sury, M. Angelin.— Org. Geochem., 1985, vol. 6, p. 829—837.

127. Analysis of the balance of carcinogenic impact from emission condensate of automobile exhaust by implantation into the lung of rats as a carcinogen specific detector/G. Grimmer, K.-W. Naujack, G. Dettbarn et al.— In: Polyn. Arom. Hydrocarbons: Form., Metabol. and Meas. Proc. 7th Int. Symp., Columbus, Oct. 26—28, 1982. Columbus, Richland, 1983, p. 571—582.

128. Anderson J. M., Murray G. Isolation of 4,9-dihydroxypyrene-3,10-quinone from a fungus.— Chem. Ind., 1956, p. 376—380.

129. Aromatic hydrocarbons from geological sources/C. Spyckerelle, A. C. Greiner, P. Albrecht, G. Ourisson.—*J. Chem. Res. (M)* 1977, p. 3746—3777; 3801—3828; (S), 1977, p. 330—331; 332—333.
130. "Atmospheric" exoxidation of benzo(a)pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo(a)pyrene-4,5-oxide/J. N. Pitts, D. M. Lokensgard, P. S. Ripley et al.—*Science*, 1980, vol. 210, No. 4476, p. 1347—1349.
131. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro-derivatives/J. N. Pitts, K. A. Van Cauwenberghe, D. Grosjean et al.—*Science*, 1978, vol. 202, No. 4367, p. 515—518.
132. Barrick R. C., Furlong E. T., Carpenter R. Hydrocarbon and azaarene markers of coal transport to aquatic sediments.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 11, p. 846—854.
133. Basile B. P., Middleditch B. S., Oro J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite.—*Org. Geochem*, 1984, vol. 5, No. 4, p. 11—16.
134. Basu D. K., Saxena J. Monitoring of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. Extraction and recovery of six representative compounds with polyurethane foams.—*Environ. Sci. Technol.*, 1978, vol. 12, No. 7, p. 791—795.
135. Basu D. K., Saxena J. Polynuclear aromatic hydrocarbons in selected U. S. drinking waters and their raw water sources.—*Environ. Sci. Technol.*, 1978, vol. 12, No. 7, p. 795—798.
136. Bates T. S., Hamilton S. E., Cline J. D. Vertical transport and sedimentation of hydrocarbons in the Central Main Basin of Puget Sound, Washington.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 5, p. 299—305.
137. Baum E. J. Occurrence and surveillance of polycyclic aromatic hydrocarbons.—In: *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer, Chemistry and Metabolism* (Eds. H. V. Gelboin and P. O. P. TS'O), Academic Press, N. Y., 1978, vol. 1, p. 45—70.
138. Benzo(a)pyrene content of the air of American communities/E. Sawicki, W. C. Elbert, T. R. Hauser et al.—*Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1960, vol. 21, No. 6, p. 443—451.
139. Bioconcentrations of PAH by some benthic organisms of the Great Lakes/B. J. Eadie, W. R. Faust, P. F. Landrum et al.—In: *Polynucl. Arom. Hydrocarbons: Form., Metabol. and Measur. Proc. 7th Int. Symp.*, Columbus, Richland, 1983, p. 437—449.
140. Bjørseth A., Knutzen J., Skei J. Determination of PAH in sediments and mussels from Saudafjord, W. Norway, by glass capillary gas chromatography.—*Sci. Tot. Environ.*, 1979, vol. 13, No. 1, p. 71—86.
141. Bjørseth A., Lunde G., Lindskog A. Long-range transports of polycyclic aromatic hydrocarbons.—*Atmos. Environ.*, 1979, vol. 13, No. 1, p. 45—53.
142. Blumer M. Curtisite, idrialite and pendletonite, polycyclic aromatic hydrocarbon minerals: their composition and origin.—*Chem. Geology*, 1975, vol. 16, No. 4, p. 245—256.
143. Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature.—*J. Sci. American*, 1976, vol. 3, p. 35—45.
144. Blumer M., Youngblood W. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments.—*Science*, 1975, vol. 188, No. 4183, p. 53—55.
145. Blumer M., Dorsey T., Sass J. Azaarenes in recent marine sediments.—*Science*, 1977, vol. 195, p. 283—285.
146. Boehm P. D., Farrington J. W. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank Region.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 11, p. 840—845.
147. Borneff I., Selenca F., Kunte M. Experimental studies on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants.—*Environ. Res.*, 1968, p. 222—229.
148. Broddin G., Cautreels W., Van Cauwenberghe K. On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and the Netherlands.—*Atmos. Environ.*, 1980, vol. 14, No. 8, p. 895—910.

149. Brorström-Lunden E., Lindskog A. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons during simulated stack gas sampling.—*Environ. Sci. Technol.*, 1985, vol. 19, No. 4, p. 313—316.
150. Budde W. L., Eichelberger J. W. Organics in the environment.—*Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, No. 6, p. 567—574 (A).
151. Cameron D. W., Cromartie R. T., Todd A. R. Coloring matters of the Aphididae. Part XVI. Reconsideration of the structure of Erythroaphins.—*J. Chem. Soc. (London)*, 1964, p. 48—50.
152. Campbell R. M., Lee M. L. Capillary column gas chromatographic determination of nitro polycyclic aromatic compounds in particulate extracts.—*Anal. Chem.*, 1984, vol. 56, No. 6, p. 1026—1030.
153. Carlberg G. E., Ofstad E. B., Drangsholt H. Atmospheric deposition of organic micropollutants in Norway studied by means of moss and lichen analysis.—*Chemosphere*, 1983, vol. 12, No. 3, p. 341—356.
154. Cautreels W., Van Cauwenberghe K. Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase.—*Atmos. Environ.*, 1978, vol. 12, No. 5, p. 1133—1141.
155. Cautreels W., Van Cauwenberge K., Guzman L. A. Comparison between the organic fractions of suspended matter at a background and *Sci. Tot. Environ.*, 1977, vol. 8, No. 1, p. 79—88.
156. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon minerals curtsite, idrialite and pendletonite using HPLC, GC, MS and NMR spectroscopy/S. A. Wise, R. M. Campbell, W. R. West et al.—*Chem. Geol.*, 1986, vol. 54, p. 339—357.
157. Colmsjö A. L., Östman C. E. Selectivity properties in Shpol'skii fluorescence of polynuclear aromatic hydrocarbons.—*Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, No. 13, p. 2093—2095.
158. Colmsjö A. L., Östman C. E. Atlas of Shpol'skii and other low temperature fluorescence spectra of POM.—University of Stockholm, Sweden, 1981.
159. Colmsjö A., Stenberg U. Identification of polynuclear aromatic hydrocarbons by Schpol'skii low temperature fluorescence.—*Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, No. 1, p. 145—150.
160. Colmsjö A., Zebühr Y., Östman C. Shpol'skii effect in the analysis of sulfur-containing heterocyclic aromatic compounds.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, No. 11, p. 1673—1677.
161. Colmsjö A., Zebühr Y., Östman C. Low-temperature quasilinear fluorescence spectra of some partial hydrogenated polyaromatic hydrocarbons.—*Chem. Scr.*, 1984, vol. 23, No. 4, p. 185—188.
162. Colmsjö A., Zebühr Y., Östman C. The effect of alkyl chain length of Shpol'skii spectra of some alkylated polyaromatic compounds.—*Chem. Scr.*, 1984, vol. 24, No. 1, p. 49—51.
163. Colmsjö A., Zebühr Y., Östman C. The utility of Shpol'skii fluorescence in the analysis of polynuclear aromatic compounds, containing condensed thiophene rings.—*Chem. Scr.*, 1984, vol. 24, No. 2, p. 95—99.
164. Coloring matters of the Aphididae. Part VIII. Studies on the nature of the aromatic ring system in the ring system in the Erythroaphins/B. R. Brown, A. M. Johnson, J. R. Quayle, A. R. Todd.—*J. Chem. Soc. (London)*, 1954, p. 107—112.
165. Comparison of methylphenanthrene isomer detection in petroleum extracts by gas chromatography/mass spectrometry and Shpol'skii luminescence spectrometry/P. Garrigues, G. Bourgeois, A. Veyres et al.—*Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, p. 1068—1070.
166. Contribution to bacterial mutagenicity from nitro-PAH compounds to ambient aerosoles/J. Siak, T. Chan, T. Gibson, G. Wolff.—*Atmos. Environ.*, 1985, vol. 19, No. 2, p. 369—376.
167. Daisey J. M., Leyko M. A. A combined thin-layer/gas chromatographic method for the analysis of aromatic and aliphatic hydrocarbons in airborne particulate matter.—*Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, No. 1, p. 24—26.

168. Daisey J. M., McCaffrey R. J., Gallagher R. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons and total extractable particulate organic matter in the Arctic aerosol.—*Atmos. Environ.*, 1981, vol. 15, No. 8, p. 1353—1363.
169. Das B. S., Thomas G. H. Fluorescence detection in high performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons.—*Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, No. 7, p. 967—973.
170. De Lima C. G. The Shpol'skii effect as an analytical tool.—*CRC Crit. Rev. Analyt. Chem.*, 1986, vol. 16, No. 3, p. 177—221.
171. De Serres F. J. Evaluation of tests for mutagenicity as indicators of environmental mutagens and carcinogens.—*Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1979, vol. 329, p. 75—84.
172. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions/J. N. Pitts, J. A. Sweetman, B. Zielinska et al.—*Atmos. Environ.*, 1985, vol. 19, No. 10, p. 1601—1608.
173. Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry/G. Grimmer, J. Jacob, K.-W. Naujack, G. Dettbarn.—*Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, p. 892—900.
174. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes and thiaarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas chromatography/mass spectrometry/G. Grimmer, J. Jacob, G. Dettbarn, K.-W. Naujack.—*Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, vol. 322, No. 6, p. 595—602.
175. Determination of trace azaarenes on water by gas chromatography and gas chromatography—mass spectrometry/R. Shinohara, A. Kido, Y. Okamoto, R. Takeshita.—*J. Chromatogr.*, 1983, vol. 256, No. 1, p. 81—91.
176. Die Synthese von 3,4-benzopyren und anderen polyzyklischen Kohlenwasserstoffen in Pflanzen/L. Borneff, F. Selenka, M. Kunte, A. Maximos.—*Arch. Hyg. Bakt.*, 1968, vol. 152, No. 3, p. 279—284.
177. Distribution of carbazole derivatives in petroleum/M. Dorbrunn, J. M. Schmitter, P. Garriques et al.—*Org. Geochem.*, 1984, vol. 7, No. 2, p. 111—120.
178. Dutkiewicz T., Lebek G., Masny N. Wstepne badania nad biodegradacja wielopierscieniowych wglowodorow aromatycznych.—*Arch. ochr. s'rodow.*, 1980, n. 3—4, p. 85—88.
179. Eisenreich S. L., Looney B. B., Thornton J. D. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem.—*Environ. Sci. Technol.*, 1981, vol. 15, No. 1, p. 30—38.
180. Environmental transformation of 1-nitropyrene on glass surfaces/J. M. Benson, A. L. Brooks, Y. S. Cheng et al.—*Atmos. Environ.*, 1985, vol. 19, No. 7, p. 1169—1174.
181. Experimentale untersuchungen zur wirkung von rohöl und rohöl/tensidgemischen in ökosystem wattermeer. IV Fluoreszenzspektroskopische untersuchungen zum ölabbau durch Bakterien/E. Zeeck, P. Franke, S. Gross et al.—*Schokenberg. marit.*, 1984, vol. 16, No. 1—6, p. 57—68.
182. Faoro R. B. Trends in concentrations of benzene soluble suspended particulate fraction and benzo(a)pyrene.—*J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 1975, vol. 25, No. 6, p. 638—640.
183. Faoro R. B., Manning J. A. Trends in benzo(a)pyrene, 1966—77.—*J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 1981, vol. 31, No. 1, p. 62—64.
184. Formation of mutagenic metabolites from 2-nitrofluorene in the rat/L. Möller, L. Nilsson, J. A. Gustafsson, J. Rafter.—*Environ. Jnt.*, 1985, vol. 11, No. 2—4, p. 363—368.
185. Garrigues P., Ewald M. Identification of monomethylated polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils by liquid chromatography and high-resolution Shpol'skii effect fluorescence spectrometry.—*Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, No. 13, p. 2155—2159.
186. Geissman T. A., Sim K. J., Murdoch J. Organic minerals picene and chrysene as constituents of the mineral curtisite (idrialite).—*Experimentia*, 1967, vol. 23, No. 10, p. 793—799.
187. Giger W., Schaffner C. Determination of polycyclic aromatic

hydrocarbons in the environment by glass capillary chromatography.—*Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, No. 2, p. 243–249.

188. Gordon R. J. Distribution of airborne aromatic hydrocarbons throughout Los Angeles.—*Environ. Sci. Technol.*, 1976, vol. 10, No. 4, p. 370–373.

189. Grimmer G. Analysis of automobile exhaust condensates.—In: *Air pollution and cancer in man*, IARC (No. 16), 1977, p. 29–41.

190. Grimmer G., Böhnke H. Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and metal content in sediment layers of a lake.—*Cancer Lett.*, 1975, vol. 1, No. 2, p. 75–83.

191. Grimmer G., Glaser A. Massenspektrometrische untersuchungen von PAH aus Schmieröldestillat-schnitten (sowie S-haltiger polycyclischer aromaten).—*Erdöl und Kohle*, 1975, vol. 28, No. 12, p. 570.

192. Grimmer G., Bönke H., Glaser A. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Abgas von Kraftfahrzeugen.—*Erdöl und Kohle*, 1977, vol. 30, No. 9, p. 411–417.

193. Grimmer G., Jacob J., Naujack K. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. Part 3. Inventory by GCGC/MS-PAH in environmental materials.—*Fr. Z. Anal. Chem.*, 1983, vol. 314, No. 1, p. 29–36.

194. Grimmer G., Naujack K.-W., Schneider D. Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by glass capillary gas chromatography in atmospheric suspended particulate matter in the nanogram range collecting 10 m³ of air.—*Fr. Z. Anal. Chem.*, 1982, vol. 311, No. 5, p. 475–484.

195. Grimmer G., Naujack K.-W., Schneider D. Changes in PAH-profiles in different areas of a city during the year.—In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Chemistri and Biolog. Effects*. Eds. A. Bjorseth and J. Dennis. Battell Press, 1980, p. 107–125.

196. Grosjean D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon glass and quartz filters.—*Atmos. Environ.*, 1983, vol. 17, No. 12, p. 2565–2575.

197. Grosjean D., Fung K., Harrison J. Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants.—*Environ. Sci. Technol.*, 1983, vol. 17, No. 11, p. 673–679.

198. Gschwend P. M., Hites R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, vol. 45, No. 12, p. 2359–2368.

199. Guerin M. R. Energy sources of polycyclic aromatic hydrocarbons.—In: *Polycyclic hydrocarbons and cancer*. Eds. H. V. Gelboin and P. O. P. TS'Ō, Academic Press, N. Y., 1978, vol. 1, p. 5–15.

200. Harkov R., Greenberg A. Benzo(a)pyrene in New Jersey—results from a twenty-seven-site study.—*J. Air Pollut. Control Assoc.*, 1985, vol. 35, No. 3, p. 238–243.

201. Hase A., Hites R. A. On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, vol. 40, No. 9, p. 1143–1149.

202. Heit M. The relationship of a coal-fired power plant to the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the sediments of Cayuga Lake.—*Water., Air, Soil Pollut.*, 1985, vol. 24, No. 1, p. 41–61.

203. Heit M., Klusek C., Baron J. Evidence of deposition of anthropogenic pollutants in remote Rocky Mountain Lakes.—*Water, Air, Soil Pollut.*, 1984, vol. 22, No. 4, p. 403–416.

204. High and low energy collision mass spectrometry of aza- and amino-polynuclear aromatic compounds in coal-derived liquids/J. D. Clulpek, D. Zakett, R. G. Cooks, K. V. Woods.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, No. 11, p. 2215–2219.

205. Hites R. A., Laflamme R. E., Farrington J. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: the historical record.—*Science*, 1977, vol. 198, No. 4319, p. 829–831.

206. Hites R. A., Laflamme R. E., Windsor J. G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA).—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, No. 6, p. 873–878.

207. Hoffmann G. R. Mutagenicity testing in environmental toxicology.—*Environ. Sci. Technol.*, 1982, vol. 16, No. 10, p. 560—574.
208. Identification of dimethyl- and ethylphenanthrenes in HPLC-fractions of rock and coal extracts by capillary gas chromatography and high resolution spectrofluorimetry at 15 K/M. Radke, H. Willsch, P. Garrigues et al.—*Chromatographia*, 1984, vol. 19, p. 355—361.
209. Identification of geochemical polycyclic aromatic hydrocarbons from terpenes by high-resolution Shpol'skii effect fluorescence spectrometry/M. Ewald, A. Moinet, A. Saliot, P. Albrecht.—*Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, No. 6.
210. Identification of triaromatic azaarenes in crude oils by high-resolution spectrofluorimetry in Shpol'skii matrices/P. Garrigues, R. De Vazelhes, M. Ewald et al.—*Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, p. 138—143.
211. Ignatiadis I., Dorbon M., Arpino P. Analyse comparative et identification des derives du carbazole extraits de deux petroles bruts de Congo.—*Analysis*, 1985, vol. 13, No. 9, p. 406—414.
212. Inman E. L., Winefordner J. D. Constant energy synchronous fluorescence for analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, No. 12, p. 2018—2022.
213. Katz M. Advances in the analysis of air contaminants (a critical review).—*J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 1980, vol. 30, No. 5, p. 528—557.
214. Katz M., Heddle J., Salamone M. F. Chemical identification and mutagenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. 6 Congr. mond. qualite air, Paris, 16—20 mai, 1983, Textes conf. Paris, s. a., vol. 2, p. 149—156.
215. Keith L. H. Organic pollutants in water: identification and analysis.—*Environ. Sci. Technol.*, 1981, vol. 15, No. 2, p. 156—162.
216. Keith L. H., Telliard W. A. Priority pollutants (I—a perspective view).—*Environ. Sci. Technol.*, 1979, vol. 13, No. 4, p. 416—423.
217. Kirkbright G. F., de Lima C. G. The detection and determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by luminescence spectrometry utilising the Schpol'skii effect at 77 K.—*Analyst*, 1974, vol. 99, No. 1179, p. 338—354.
218. Kirso U., Belykh Z., Stom D. Cooxidation of carcinogenic benzo(a)pyrene and phenols by plant phenol oxidases.—*Acta hydrochim. et hydrobiol.*, 1983, vol. 11, No. 4, p. 467—471.
219. Курчатова Т., Тенеева М., Модева Ж. Влияние метеорологических факторов на концентрацию 3,4-бензпирена в приземном слое в районе Софии.—*Пробл. на хигиена*, 1976, т. 2, с. 123—128.
220. Laflamme R. E., Hites R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, No. 3, p. 289—303.
221. Lai E. P., Inman E. L., Winefordner J. D. Conventional fluorescence spectrometry of polynuclear aromatic hydrocarbons in Shpol'skii matrices at 77 K.—*Talanta*, 1982, vol. 29, p. 601—607.
222. Later D. W., Wright B. W. Capillary column chromatographic separation of amino-polycyclic aromatic hydrocarbons isomers.—*J. Chromatogr.*, 1984, vol. 289, p. 183—193.
223. Lesko S. A., Lorentzen R. J. Benzo(a)pyrene dione-benzo(a)pyrene diol oxidation—reduction couples; involvement in DNA damage, cellular toxicity and carcinogenesis.—*Toxicol. and Environ. Health*, 1985, vol. 16, No. 5.
224. Ligocki M. P., Leuenberger C., Pankow V. F. Trace organic compounds in rain. III Particle scavenging of neutral organic compounds.—*Atmos. Environ.*, 1985, vol. 19, No. 10, p. 1619—1628.
225. Lijinsky W. Transport and fate of chemicals in evaluation of their carcinogenicity.—In: *Dyn. Exposure and Hazards Assessment Toxic Chem.*—Ann Arbor, Mich., 1980, p. 437—449.
226. Louda G. W., Baker E. W. Perylene occurrence, alkylation and possible sources in deep-ocean sediments.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, vol. 48, No. 5, p. 1043—1058.
227. Low-temperature spectrofluorimetry of complex mixtures of PAH, application to the analysis of isomeric PAH extracted from environmental samp-

- les (petroleum, marine sediments)/P. Garrigues, M. Ewald, M. Lamotte et al.—*Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1982, vol. 11, p. 305—311.
228. Lukasiewicz R. J., Winefordner J. D. On the analytical utility of quasi-linear molecular emission spectra.—*Talanta*, 1972, vol. 19, p. 381—390.
229. Lunde G. Long-range aerial transmission of organic micropollutants.—*Ambio*, 1976, vol. 5, No. 5—6, p. 207—208.
230. Mallet L., Tissier M. Biosynthese expérimentale des hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3,4-pyrène aux dépens des terres de forêts.—*Compt. Rend. Soc. Biol.*, 1969, vol. 163, No. 1, p. 63—65.
231. Mallet L., Miaussat P. Apparition de benzo-3,4-pyrène dans diverses souches de phytoplancton marine cultivées *in vitro*. Rôle éventuelle des bactéries associées.—*Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1969, vol. 268, No. 7, p. 1109—1112.
232. Marty J. C., Tissier M. J., Saliot A. Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from the marine atmosphere.—*Atmos. Environ.*, 1984, vol. 18, No. 10, p. 2183—2190.
233. McNair H. M. Analysis of priority pollutants—current status.—*Trends Anal. Chem.*, 1982, vol. 1, No. 6, p. IV—VI.
234. Miguel A. H., Friedlander S. K. Distribution of benzo(a)pyrene and coronene with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range.—*Atmos. Environ.*, 1978, vol. 12, No. 12, p. 2407—2413.
235. Mix M. C., Schaffer R. L. Concentrations of unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in softshell clams from Coos Bay, Oregon, USA.—*Mar. Pollut. Bull.*, 1983, vol. 14, No. 3, p. 94—97.
236. Møller M., Alfhelm I. Mutagenicity and PAN-analysis of airborne particulate matter.—*Atmos. Environ.*, 1980, vol. 14, No. 1, p. 83—88.
237. Monarca S., Causey B. S., Kirkbright G. F. A rapid routine method for quantitative determination of benzo(a)pyrene in water by low temperature spectrofluorimetry.—*Water, Res.*, 1979, vol. 13, p. 503—507.
238. Muel B., Lacroix G. Caractérisation et dosage du 3,4-benzopyrène par spectrophotométrie de luminescence à -190°C .—*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, vol. 5, p. 2139—2142.
239. Müller J. Atmospheric residence time of carbonaceous particles and particulate PAH-compounds.—*Sci. Tot. Environ.*, 1984, vol. 36, p. 339—346.
240. Mutagenicity and chemical characteristics of carbonaceous particulate matter from vehicles on the road/W. R. Plerson, R. A. Gorse, A. C. Szkarlat et al.—*Environ. Sci. Technol.*, 1983, vol. 17, No. 1, p. 31—44.
241. Mutagenic 1-nitropyrene in wastewater from oil-water separating tanks of gasoline stations and in used crankcase oil/Y. Manabe, T. Kinouchi, K. Wakisaka et al.—*Environ. Mutagenes*, 1984, vol. 6, No. 5, p. 669—681.
242. New results in the detection, identification and mutagenic testing of heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons/W. Karcher, R. J. Fordham, A. Nellen et al.—In: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (eds. Cooke and Dennis), V Int. Symp., 1981, p. 317—327.
243. Nielsen T. Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroderivatives in complex mixtures by liquid chromatography.—*Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, No. 2, p. 268—290.
244. Nielsen T., Seitz B., Ramdahl T. Occurrence of nitro-PAH in the atmosphere in a rural area.—*Atmos. Environ.*, 1984, vol. 18, No. 10.
245. Nikolaou K., Masclet P., Mouvier G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere—a critical review.—*Sci. Tot. Environ.*, 1984, vol. 32, No. 2, p. 103—132.
246. Nikolaou K., Masclet P., Mouvier G. PAH stability scale established *in situ* in an urban region.—*Sci. Tot. Environ.*, 1984, vol. 36.
247. Novotny M., Wiesler D., Merli F. Capillary gas chromatography/mass spectrometry of aza arenes isolated from crude coal tar.—*Chromatographia*, 1982, vol. 15, No. 6, p. 374—377.
248. Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water/H. Shiraishi, M. H. Pilkington, A. Otsuki, K. Fuwa.—*Environ. Sci. Technol.*, 1985, vol. 19, No. 7, p. 585—589.
249. Oehme M. Determination of isomeric polycyclic aromatic hydrocarbons

in air particulate by high-resolution gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry.—*Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, No. 14, p. 2290—2295.

250. Orr W. L., Grady J. R. Perylene in basin sediments of Southern California.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, vol. 31, No. 7, p. 1201—1209.

251. Oxidation and accumulation of benzo(a)pyrene in the presence of the Baltic algae/N. Jrha, U. Kirso, E. Urbas, U. Kukk.—*Acta hydrochim. et hydrobiol.*, 1983, vol. 11, No. 4, p. 449—456.

252. Particulate polycyclic organic matter. Biologic effects of atmospheric pollutants.—NAS, Washington, D. C., 1972.—380 p.

253. Perylene in sediments from Namibian Shelf/S. G. Wakeham, C. Schaffner, W. Giger et al.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, No. 7.

254. Petters J., Seifert B. Losses of benzo(a)pyrene under the conditions of high-volume sampling.—*Atmos. Environ.*, 1980, vol. 14, No. 1.

255. Pierce R. C., Katz M. Determination of atmospheric isomeric polycyclic arenes by thin-layer chromatography and fluorescence spectrometry.—*Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 1743—1748.

256. Pierce R. C., Katz M. Chromatographic isolation and spectral analysis of polycyclic quinones-application to air pollution analysis.—*Environ. Sci. Technol.*, 1976, vol. 10, p. 45—51.

257. Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: a comparison of winter and summer concentrations over a two-year period/A. Greenberg, F. Darrock, R. Harkov et al.—*Atmos. Environ.*, 1985, vol. 19, No. 8, p. 1325—1339.

258. Polycyclic hydrocarbons and cancer. *Environment, Chemistry and Metabolism* (Eds. H. V. Gelboin and P. O. P. TS'O) N. Y. Academic Press, 1978, vol. 1, p. 3—81.

259. Polynuclear aromatic hydrocarbons composition at the atmosphere in some large American cities/E. Sawicki, T. R. Hauser, W. C. Elbert, F. T. Fox, J. E. Meeker.—*J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, 1962, vol. 23, No. 2, p. 137—144.

260. Prahf F. G., Carpenter R. The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, No. 12, p. 1959—1972.

261. Prahf F. G., Creucellus E., Carpenter R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: an evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 9.

262. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity testing for the characterization of ambient air particulate matter/S. A. Wise, S. N. Chesler, L. R. Hilpert et al.—*Environ. Int.*, 1985, vol. 11, No. 2—4, p. 147—160.

263. Rajagopalan R., Vohra K. G., Mohan R. A. Studies on oxidation of benzo(a)pyrene by sunlight and ozone.—*Sci. Tot. Environ.*, 1983, vol. 27, No. 1, p. 33—42.

264. Ramdahl T. Characterization of polar compounds such as polycyclic aromatic ketones in air pollution including wood smoke.—*Environ. Int.*, 1985, vol. 11, No. 2—4, p. 197—203.

265. Ramdahl T., Alfheim I., Bjørseth A. Sources and emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons.—In: *Polycyclic aromatic in the air*. Invited paper to the Organisation for economic cooperation and development workshop on P. A. H.—Paris, october 19—21, 1981, p. 41—67.

266. Réalisation d'un dispositif expérimental pour le dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques par spectrofluorimétrie Shpol'skii a 10 K/L. Paturel, F. Jarosz, C. Fachinger, J. Suptil.—*Anal. Chim. Acta*, 1983, vol. 147.

267. Reichardt P. B., Reidy S. K. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: an aspect of air pollution in Fairbanks, Alaska.—*Arctic*, 1980, vol. 33, No. 2, p. 316—325.

268. Rima J., Lamotte M., Jousset-Dubien J. Application of the Shpol'skii effect to quantitative analysis of monomethylphenanthrene isomers.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, No. 7, p. 1059—1064.

269. Rosen H., Novakov T., Bodhaine B. A. Soot in the Arctic.—*Atmos. Environ.*, 1981, vol. 15, No. 8, p. 1371—1374.

270. Salamone M. F., Heddle J. A., Katz M. The mutagenic activity of thirty polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxides in urban airborne particulates.—*Environ. Int.*, 1979, vol. 2, No. 1, p. 37—43.
271. Santoni B., Mandon C. Dosage des hydrocarbures aromatiques polynucleaires dans les eaux et les sediments par fluorimetrie a basse temperature.—*Analysis*, 1981, vol. 9, p. 259—263.
272. Sawicki E. Analysis of atmospheric carcinogens and their cofactors.—In: INSEPM Symposia Series, IARC Scientific Publications, 1976, vol. 52, No. 13.
273. Sawicki E. Chemical composition and potential "genotoxic" aspects of polluted atmospheres.—*IARC Sci. Publ.*, 1977, No. 16, p. 127—157.
274. Sawicki E., Meeker J. E., Morgan M. J. Column chromatographic separation of basic polynuclear aromatic compounds from complex mixtures.—*J. Chromatogr.*, 1965, vol. 17, No. 2, p. 252—256.
275. Sawicki E., Stanley T. W., Elbert W. C. Characterization of polynuclear azaheterocyclic hydrocarbons separated by column and thin-layer chromatography from air pollution source particulates.—*J. Chromatogr.*, 1965, vol. 18, No. 3, p. 512—519.
276. Schomburg G., Weeke F., Schaefer R. G. Direct determination of the phenanthrene and methylphenanthrene isomer distribution in crude oils by multidimensional capillary G. C.—*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1985, vol. 8, No. 8, p. 388—390.
277. Sekimoto Y. Загрязнение почв бенз(а)пиреном в городской и сельской местности.—*J. Jap. Soc. Safety Eng.*, 1982, vol. 21, No. 2, p. 85—90.
278. Shpol'skii luminescence spectroscopy of extracts of coal and coaltar pitch/J. Drake, D. W. Jones, B. S. Causey, G. K. Kirkbright.—*Fuel*, 1978, vol. 57.
279. Siebrand W., Zgierski M. Charge transfer spectra of aromatic hydrocarbon crystals.—In: *Org. Mol. Aggregates Electron. Excitat and Interact. Process. Proc. Int. Symp.*, Schloss Elmau, Bavaria, June 5—10, 1983, Berlin e. a., 1983, p. 136—144.
280. Simmoneit B. R. T. Organic matter of the troposphere. III. Characterisation and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over western United States.—*Atmos. Environ.*, 1984, vol. 18, No. 1, p. 51—67.
281. Smith M. T. Quinones as mutagens, carcinogens and anticancer agents: introduction and overview.—*J. Toxicol. and Environ. Health*, 1985, vol. 16, No. 5.
282. Sources of mutagens in Contra Costa County community aerosols during pollution episodes: diurnal variations and relations to source emissions tracers/C. P. Flessel, G. N. Guirguis, J. C. Cheng et al.—*Environ. Int.*, 1985, vol. 11, No. 2—4, p. 293—301.
283. Spectral fingerprinting of PAH in high-volume ambient air samples by constant energy synchronous luminescence spectroscopy/M. J. Kergoff, T. M. Lee, E. R. Allen et al.—*Environ. Sci. Technol.*, 1985, vol. 19, No. 8.
284. Streibl M., Herout V. Terpenoids—especially oxygenated monosquis-, di- and triterpenes.—In: *Organic Geochemistry: Methods and Results*, Eds. G. Eglinton and M. Murphy. Springer, 1969, p. 402—424.
285. Suess M. J. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons.—*Sci. Tot. Environ.*, 1976, vol. 6, p. 239—250.
286. Summertime variations in polycyclic aromatic hydrocarbons at four sites in New Jersey/R. Harkov, A. Greenberg, F. Darack et al.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 4, p. 287—291.
287. Tan Y. L., Heit M. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two Adirondack Lakes.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, vol. 45, No. 11, p. 2267—2279.
288. The effect of atmospheric transformation upon the bacterial mutagenicity of airborne organics: the EPA experience/L. D. Claxton, L. Cupitt, R. Kamens, L. Stockberger.—In: *Short-term Bioassays Anal. Complex Environ. Mixtures. IV Proc. Symp.*, Chapel Hill, N. C., March 27—29, 1984, New York, London, 1985, p. 205—210.
289. The organic constituents of atmospheric particulate matter/ G. Ketseridis, J. Hahn, R. Jaenecke, C. Junde.—*Atmos. Environ.*, 1976, vol. 10, No. 8.
290. Thomas W., Herrmann R. Nachweis von Chlorpestiziden, PCB, PCA und Schwermetallen mittels epiphytischer Moose als Biofilter entlang

- eines Profils durch Mitteleuropa.—Staub—Reinhalt. Luft., 1980, vol. 40, No. 10.
291. Thomas W., Rühling A., Simon H. Accumulation of airborne pollutants (PAH, chlorinated hydrocarbons, heavy metals) in various plant species and humus.—*Environ. Pollut.*, 1984, vol. A36, No. 4, p. 295—310.
292. Thrane K. E., Mikalsen A. High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam.—*Atmos. Environ.*, 1981, vol. 15, No. 6, p. 909—918.
293. Tong S., Selkirk J. K. Metabolism of 6-nitrobenzo(a)pyrene by hamster embryonic fibroblasts and its interaction with nuclear macromolecules.—*J. Toxicol. and Environ. Health*, 1983, vol. 11, No. 3, p. 381—393.
294. Two pyrene derivatives of widespread environment distribution: cyclopenta(cd)pyrene and acepyrene/L. Wallcave, D. L. Nagel, J. W. Smith, R. D. Wanska.—*Environ. Sci. Technol.*, 1975, vol. 9, No. 2, p. 143—145.
295. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters/E. J. Hoffman, G. L. Mills, J. S. Latimer, J. G. Quinn.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 8, p. 580—587.
296. Utilisation d'un cryogénérateur à cycle fermé pour l'analyse fluorimétrique des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) en matrice Shpol'skii à 15 K. II. Application à l'analyse méthylphénanthrènes dans un pétrole/P. Garrigues, M. Lamotte, M. Ewald, J. Jussot—Dubien.—*C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1981, vol. 293, p. 567—573.
297. Vance W., Levin D. Structural features of nitroaromatics that determine mutagenic activity in *Salmonella typhimurium*.—*Environ. Mytagenes*, 1984, No. 6, p. 797—811.
298. Van Noort P. C. M., Wondergem E. Scavenging of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by rain.—*Environ. Sci. Technol.*, 1985, vol. 19, No. 11, p. 1044—1048.
299. Volgman K., Winefordner J. D. Two-photon photoionization detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and drugs in windowless flow cell.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, No. 11, p. 1834—1839.
300. Wakeham S. G., Schaffner C., Giger W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments.—I. Compounds having anthropogenic origins.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, No. 3, p. 403—413.
301. Wakeham S. G., Schaffner C., Giger W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, No. 3, p. 415—427.
302. Walters R. W., Luthy R. G. Equilibrium adsorption of polycyclic hydrocarbons from water into activated carbon.—*Environ. Sci. Technol.*, 1984, vol. 18, No. 6, p. 395—403.
303. Wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Netherlands/H. Den Hollander, D. Van de Meent, P. van Noort, E. Wondergem.—*Sci. Tot. Environ.*, 1986, vol. 52, N 3, p. 211—219.
304. Windsor J. G., Hites R. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soils.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, No. 1, p. 27—33.
305. Wittenberg M., Jarosz J., Paturel L. Analyse quantitative des hydrocarbures aromatiques polynucléaires par spectrofluorimétrie Shpol'skii à 10 K: utilisation de la raie de mercure excitatrice diffusée par la matrice comme intense lumineuse de référence.—*Anal. Chim. Acta*, 1984, vol. 160.
306. Wozniak T. P., Hites R. A. Analysis of hydroaromatics in coal-derived synthetic fuels: standard compounds.—*Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, No. 7.
307. Xu X. B., Lin Z. L. High-performance liquid chromatographic studies of environmental carcinogens in China.—*J. Chromatogr.*, 1984, vol. 317.
308. Yang Y., D'Silva A., Fassel V. Laser excited Shpol'skii spectroscopy for the selective excitation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons.—*Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, No. 6, p. 894—899.
309. Youngblood W. W., Blumer M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent sediments.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, vol. 39, No. 9, p. 1303—1314.

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ГЛАВА 1. ПАУ И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОРГАНИЗМЫ	8
1.1. Структура и физико-химические свойства ПАУ	—
1.1.1. Химическая структура и номенклатура полициклических углеводородов	—
1.1.2. Стабильность молекулярных структур ПАУ	11
1.1.3. Физические и химические свойства ПАУ	15
1.2. Превращение ПАУ в природных средах под влиянием естественных факторов	16
1.2.1. Превращение ПАУ в атмосфере	17
1.2.2. Превращение ПАУ в природных и техногенно измененных водах	26
1.2.3. Превращение ПАУ в почвах	29
1.3. ПАУ — трансформирующие агенты биосферы	31
1.3.1. Канцерогенная и мутагенная активность ПАУ	—
1.3.2. Нормирование уровней концентраций ПАУ в природных средах	38
ГЛАВА 2. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ПАУ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	40
2.1. Антропогенные источники ПАУ	—
2.1.1. Образование ПАУ в пиролитических процессах	—
2.1.2. Уровни содержания ПАУ в городской атмосфере	45
2.2. Природные источники ПАУ	51
2.2.1. Абиогенный природный синтез ПАУ	52
2.2.2. Термокаталитические процессы образования ПАУ в осадочных отложениях	56
2.2.3. Биосинтез и низкотемпературные процессы образования ПАУ	57
ГЛАВА 3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПАУ	59
3.1. Антропогенные ПАУ	—
3.2. ПАУ природного происхождения	69
3.3. Обоснование перечня приоритетных ПАУ для фонового мониторинга природной среды	86
ГЛАВА 4. ПАУ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ ФОНОВЫХ РАЙОНОВ	93
4.1. ПАУ в атмосфере, атмосферных осадках и выпадениях фоновых районов мира	—
4.1.1. Атмосферный воздух	—
4.1.2. Атмосферные осадки и выпадения	99
4.2. ПАУ в атмосфере, атмосферных осадках и выпадениях фоновых районов СССР и европейских стран—членов СЭВ	103
4.2.1. Уровни содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов СССР	—
4.2.2. Сезонные изменения содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе фоновых районов СССР	117
4.2.3. Динамика изменения содержания 3,4-БП и 1,12-БПЛ в приземном слое в фоновых районах СССР	122

4.2.4. Содержание ПАУ в воздухе фоновых районов СССР	127
4.2.5. Содержание ПАУ в воздухе фоновых районов европейских стран—членов СЭВ	132
4.2.6. Пространственное распределение концентраций 3,4-БП и 1,12-БПЛ в воздухе Евразии	137
4.2.7. Содержание ПАУ в атмосферных осадках и выпадениях фоновых районов СССР и других стран—членов СЭВ	139
4.3. ПАУ в поверхностных водах, донных отложениях, почвах и растительности фоновых районов мира	145
4.3.1. Поверхностные воды и донные отложения	—
4.3.2. Почвы и растительность	149
4.4. ПАУ в поверхностных водах, почвах, донных отложениях и растительности фоновых районов СССР и других стран—членов СЭВ	154
4.4.1. Поверхностные воды и донные отложения ряда фоновых районов СССР, ВНР, ЧССР, ГДР	—
4.4.2. Почвы и растительность фоновых районов СССР	157
4.4.3. Почвы и растительность фоновых районов НРБ, ВНР, ГДР, ЧССР	163
4.5. Техногенная нагрузка 3,4-БП на территорию СССР	170
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПАУ	175
5.1. Методы подготовки проб к анализу ПАУ	—
5.2. Методы измерений концентраций ПАУ	180
5.2.1. Хроматографические спектральные методы (состояние вопроса)	—
5.2.2. Тонкоструктурная люминесцентная спектроскопия на основе эффекта Шпольского (информационная база, методы)	186
5.2.3. Автоматизированная система измерения концентраций ПАУ для фонового мониторинга природной среды	192
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	204
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	207

Монография

Феликс Яковлевич Ровинский,
Тамара Ароновна Теплицкая,
Татьяна Анатольевна Алексеева

**ФОНОВЫЙ МОНИТОРИНГ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Редактор Н. Л. Гашина. Художник В. В. Быков. Художественный редактор Б. А. Денисовский. Технический редактор Н. В. Морозова. Корректор Л. И. Хромова
ИБ № 1789

Сдано в набор 11.04.88. Подписано в печать 26.08.88. М-27161. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 14. Кр.-отт. 14. Уч.-изд. л. 16,28. Тираж 830 экз. Индекс МОЛ-221. Заказ № 263. Цена 2 р. 90 к.
Гидрометеонздат, 199226, Ленинград, ул. Беринга, 38.

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.