

РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ МЕЖДУНАРОДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАУ В СОСТАВЕ АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ В РЕГИОНЕ ВОСТОЧНОЙ АЗИИ

Мишуков В.Ф.¹, Нерода А.С.¹, Хаякава К.²

¹*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, г. Владивосток,
vmishukov@poi.dvo.ru*

²*Каназавский университет, г. Каназав, Япония
hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются стойкими органическими соединениями различных структур, содержащими два или более ароматических колец. Значительная токсичность ПАУ делает их важным предметом экологических исследований. Они доказали мутагенное воздействие [1] и канцерогенное воздействие на живые организмы [2]. Фактический уровень токсичности ПАУ варьируется, и, по данным Агентства по регистрации токсичных веществ и болезней, 17 часто встречающихся ПАУ представляют наибольшую озабоченность. Большинство ПАУ имеют пирогенное происхождение; они образуются путем теплового разложения и рекомбинации (пиролиза и пиросинтеза) органических молекул. Другие ПАУ образуются при более низких температурах во время созревания сырой нефти и, таким образом, называются нефтегенными. Общим маршрутом этих ПАУ в окружающую среду является разлив нефти и ее продуктов. Источники ПАУ могут быть как природными, так и антропогенными. Природные источники включают лесные пожары, сжигание травы, вулканическую активность и биологическую активность микроорганизмов [3].

Антропогенные источники, преобладающие в городских условиях, включают сжигание древесины, угля, бензина и дизельного топлива [4] и другие промышленные процессы [5]. За последние несколько десятилетий 20-го века уровни ПАУ постепенно снижались [6], но интенсивная индустриализация в Восточной Азии привела к увеличению ПАУ в окружающей среде [7]. Атмосферный поток ПАУ только из Китая оценивался в 8092 тонны/год [8]. Из этого объема 1,4 тонны ПАУ достигли Северной Америки после более чем девятидневного переноса. ПАУ привлекли большое внимание к исследованиям загрязнения морской среды в связи с их неблагоприятным воздействием на морские организмы [9]. ПАУ, как правило, нерастворимы в воде, и они обычно встречаются адсорбированных на частицах и постепенно оседают на дне водоемов, как

глубоководные отложения [10], где они могут впоследствии нанести вред бентосным организмам [11]. ПАУ активно накапливаются в водных организмах, а затем передаются людям через пищевые цепи, создавая тем самым угрозу для здоровья человека [12].

На основании меморандумов о взаимопонимании и международных грантов РФФИ № 06-05-91577-ЯФ_а и № 12-05-92104-ЯФ_а «Поведение полициклических ароматических углеводородов и радиоактивных соединений в атмосфере и морской среде в регионе Восточной Азии» и Программы Президиума РАН №43П по стратегическим направлениям развития науки «Фундаментальные проблемы математического моделирования» по теме «Расчет полей течений, переноса и трансформация загрязняющих веществ (включая радионуклиды, тяжелые металлы и нефтяные углеводороды) и экологических угроз в Дальневосточном регионе России» гос.темы № 11 «Эколого-биогеохимические процессы в морских экосистемах: роль природных и антропогенных факторов», (0211-2021-0014) (Регистрационный номер: 121-21500052-93) были проведены многолетние комплексные исследования в регионе.

Целью данного исследования является: а) расширение знаний о глобальном распределении ПАУ, б) оценка роли атмосферы в переносе ПАУ. Общее количество взвешенного вещества атмосферных аэрозолей (ВВАА) было отобрано в теплые и холодные периоды в пяти городах Восточной Азии (Пусан, Пекин, Шанхай, Шэньян и Владивосток) с 1999 по 2018 год. Девять полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), содержащих от четырех до шести ароматических колец, были определены с помощью жидкостной хроматографии высокого давления с флуоресцентным детектором.

Средние концентрации ПАУ в сотни раз различались как во времени, так и в пространстве. Концентрации ПАУ сравнивали с нашими предыдущими данными в каждом городе (Рис. 1).

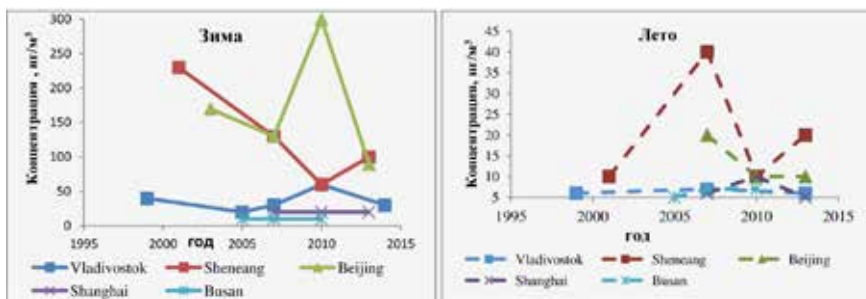


Рис. 1. Изменение суммарной атмосферной концентрации ПАУ ($\Sigma\text{ПАУ} = \text{FR} + \text{Py} + \text{BaA} + \text{Chr} + \text{BbF} + \text{BkF} + \text{BaP} + \text{BghiPe} + \text{IDP}$) в зимний и летний периоды с 1999 по 2014 г.

Результаты определения концентрации ПАУ указывают на относительно низкое качество воздуха в Шэньяне и Владивостоке. В этих городах существует более высокая угроза здоровью людей, чем в городах Японии. Годовые колебания ПАУ в Шэньяне показали, что их современные концентрации были значительно ниже, чем сообщалось в прошлых исследованиях. Сжигание угля в холодный период ухудшило уровень загрязнения воздуха в Шэньяне и Владивостоке и оказало влияние на японские города из-за зимнего муссона в Восточной Азии. Выбросы транспортных средств и судовых двигателей также являются потенциальными источниками ПАУ, особенно в Шэньяне и Владивостоке, во время летнего мусона, переносающего воздушные массы из океана.

Поскольку каждая страна придавала большее значение защите окружающей среды, концентрации ПАУ в этих городах снизились по сравнению с нашими прошлыми данными. Авторы считают, что многонациональное сотрудничество и регулярный одновременный мониторинг окажут положительное влияние на снижение загрязнения воздуха в регионе Восточной Азии.

Во Владивостоке концентрации ПАУ были выше зимой, чем летом (ПАУ: зима: $18,6 \pm 9,80$ нг/м³, лето: $0,54 \pm 0,21$ нг/м³). Диагностические коэффициенты показали, что ПАУ в основном поступают с выбросами автотранспорта в оба сезона, тогда как зимой основным источником загрязнения атмосферного воздуха были отопительные системы. Коэффициенты эквивалентной токсичности составили $2,90$ нг/м³ и $0,06$ нг/м³ зимой и летом, соответственно, что свидетельствует о значительном повышенном риске рака среди населения в целом зимой. Значения дополнительного риска развития рака в течение всей жизни (ILCR) свидетельствовали о потенциальном канцерогенном риске, поскольку значение составляло от 1×10^{-5} до 1×10^{-7} . Стоит отметить общую тенденцию к снижению концентраций ПАУ с 1999 по 2020 гг. Важной причиной этого является перевод ТЭЦ на газ во Владивостоке и значительное снижение выбросов летучей золы угля на ТЭЦ и в промышленности Китая. Более подробные результаты исследований приведены в работах [13-19].

Представленные результаты не только описывают текущие характеристики и годовые вариации ПАУ в типичных городах Восточной Азии, но также, что более важно, показывают, что влияние восточноазиатских муссонов играет важную роль в анализе поведения ПАУ в атмосфере. Кроме того, это исследование подтверждает роль многонационального сотрудничества по контролю над загрязнением воздуха в городах Восточной Азии.

Литература

1. Kawanaka Y., Matsumoto E., Sakamoto K., Wang N., Yun S.J.. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor // *Atmos. Environ.* 2004. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.021>
2. Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel G. Chemical Reactivity and Long-Range Transport Potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—A Review // *Chem. Soc. Rev.* 2013. 42. 9333.
3. Dat N.D., Chang. M.B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. // *Sci. Total Environ.* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>
4. Lee. W.J., Wang Y.F., Lin. T.C., Chen. Y.Y., Lin W.C., Ku C.C., Cheng J.T., PAH characteristics in the ambient air of traffic-source // *Sci. Total Environ.* 1995. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04323-S](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04323-S)
5. Mostert M.M.R., Ayoko G.A., Kokot S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2010. 29. P. 430–445. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.02.009>
6. Menichini E., Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability // *Sci. Total Environ.* 1992. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90368-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90368-3)
7. Tang N., Aoki K., Nagato E.G., Toriba A., Hayakawa K., Identification of Long-Range Transported Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Snow at Mt. Tateyama, Japan // *Aerosol Air Qual. Res.* 2018. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.05.0153>
8. Lang C., Tao S., Liu W., Zhang Y., Simonich S., Atmospheric Transport and Outflow of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from China // *Environ. Sci. Technol.* 2008. 42. P. 5196–5201. <https://doi.org/10.1021/es800453n>
9. Vecchiato. M., Turetta C., Patti B., Barbante C., Piazza R., Bonato T., Gambaro A., Distribution of fragrances and PAHs in the surface seawater of the Sicily Channel, Central Mediterranean. // *Sci. Total Environ.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.080>
10. Louvado A., Gomes N.C.M., Simões M.M.Q., Almeida A., Cleary D.F.R., Cunha A., Polycyclic aromatic hydrocarbons in deep sea sediments: Microbe-pollutant interactions in a remote environment // *Sci. Total Environ.* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.048>
11. Liu L.-Y., Wang J.-Z., Wei G.-L., Guan Y.-F., Zeng E.Y., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: Implications for anthropogenic influences on coastal marine environment // *Environ. Pollut.* 2012. 167. P. 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.038>
12. Qiu Y.-W., Zhang G., Liu G.-Q., Guo L.-L., Li X.-D., Wai O., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuar // Coast. Shelf Sci.* 2009. 83. P. 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.03.018>
13. Mishukov V., Hayakawa K., Tabata M. Some results of joint investigations of aerosols element concentrations at region of the Sea of Japan // *Journal of Ecotechnology Research.* 2001. V. 7. No. 2. P. 124-132.

14. Mishukov V.F., Medvedev A.N., Slinko E.N. Study of aerosol content at Russia Far East // *Journal of Ecotechnology Research*. 2001. V. 7. No. 1. P. 61-70.
15. Tang N, Tabata M, Mishukov V, Sergienko V, Toriba A, Kizu R., Hayakawa K. Comparison of Atmospheric Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vladivostok, Kanazawa and Toyama // *Journal of Health Science*. 2002. V. 48(1). P. 30-36.
16. Tang N., Hattori T., Taga R., Tamura K., Kakimoto H., Mishukov V., Toriba A., Kizu R., Hayakawa K. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries // *Atmospheric Environment*. 2005. No 39. P. 5817-5826.
17. Hayakawa K., Tang N., Nagato E., Toriba A., Lin J-M., Zhao L., Zhou Z., Qing W., Yang X., Mishukov V., Neroda, A., Chung, H.Y. Long-term trends in urban atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons: China, Russia, and Korea from 1999 to 2014 // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. 17(2). 431. DOI: 10.3390/ijerph17020431.
18. Neroda A.S., Goncharova A.A., Mishukov V.F. PAHs in the atmospheric aerosols and seawater in the North–West Pacific ocean and sea of Japan // *Atmospheric Environment*. 2020. V. 222. 1 February. 117117 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117117>.
19. Wang Y., Zhang H., Zhang X., Bai P., Neroda A., Mishukov V.F., & Tang, N. PM-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Vladivostok: Seasonal Variation, Sources, Health Risk Assessment and Long-Term Variability // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. 19(5). 2878. Art.no. 2878 DOI 10.3390/ijerph19052878.