

УДК 504.054:547.68

ВЫЯВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ И ПУТЕЙ ПОСТУПЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

© 2017 г. М. Ю. Семенов, И. И. Маринайте, Н. А. Жученко, О. И. Хуриганова,
Н. В. Башенхаева, Е. В. Моложникова

*Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук (ЛИН СО РАН),
ул. Улан-Баторская, д. 3, г. Иркутск, 664033 Россия. E-mail: smu@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.02.2016 г.

Предложена методология геоэкологического мониторинга, основанная на выявлении природных и антропогенных источников вещества и на наблюдении связей между ними и объектами среды. Объекты рассмотрены в качестве смесей, а источники — в качестве их компонентов. Объектами среды выступали речные воды и донные осадки, природными источниками вещества — органические и минеральные горизонты почв, антропогенными источниками — промышленные и коммунально-бытовые объекты Шелеховского района Иркутской области. На основе анализа содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), органических и минеральных компонентов в речных водах и донных осадках определены пути миграции вещества от источника к объекту и соотношения между количествами вещества источников в объектах. Установлено, что единственный способ доставки ПАУ в донные осадки — поверхностный сток, а состав ПАУ донных осадков является средневзвешенным по времени накопления и площади водосборного бассейна, лежащей выше данного створа. Зависимость между положением точки пробоотбора относительно источников ПАУ и составом ПАУ донных осадков отсутствует. Не обнаружены и сезонные изменения состава ПАУ осадков. В отличие от донных осадков состав ПАУ речной воды зависит от положения точки пробоотбора относительно источников выбросов и меняется в течение года в результате изменения пропорций между вкладами поверхностного, почвенного и грунтового стоков, содержащих различные фракции ПАУ, а также преобладания разных источников ПАУ в разные сезоны.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, источники выбросов, поверхностные воды, загрязнение, составляющие речного стока, многокомпонентное смешение, вклады источников.

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой класс органических соединений, состоящих из двух или более сконденсированных ароматических колец. Эти соединения относятся к суперэкоксикантам, поскольку крайне устойчивы и обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. ПАУ образуются, главным образом, в результате неполного сгорания органического вещества. Идентификация источников ПАУ, изучение миграции и механизмов трансформации ПАУ в объектах природной среды в настоящее время актуальны, как никогда. Повышение летних температур и усиление аридности климата Восточной Сибири приводит к возникновению новых источников

ПАУ, а также к изменению скорости и путей их миграции в масштабах от локального до регионального. Пресная вода — важнейший природный ресурс, поэтому все большее значение приобретают методы выявления источников и путей поступления ПАУ в водоемы и водотоки.

Большинство научных статей, связанных с поступлением ПАУ в водные экосистемы, посвящены оценке содержания ПАУ и закономерностей их пространственного и временного изменения. Исследуются, главным образом, взвеси и формирующиеся из них донные осадки морей, эстуариев и дельт рек [6]. В меньшей степени изучены донные осадки пресноводных водоемов и водотоков [22]. Взвеси содержат тяжелые пяти-шестичленные ПАУ. По сравнению с легкими

двух-четырёхчленными ПАУ они более устойчивы к микробному разрушению, фотоокислению и химическим реакциям [23]. Поэтому теоретически их происхождение выяснить проще, чем происхождение легких ПАУ. Однако даже в этом случае существуют затруднения. Один из традиционных способов идентификации источников ПАУ – определение отношений концентраций изомеров ПАУ в исследуемой среде и сопоставление их с данными о величинах этих же отношений в источниках [24]. Метод часто не работает, поскольку величины отношений концентраций для различных пар ПАУ значительно различаются внутри каждого источника, но могут быть сходны между разными источниками [16]. Кроме того, данные о выбросах конкретных источников зачастую отсутствуют. Другой способ – статистический. В качестве инструмента используют методы анализа многомерных данных, такие как метод главных компонент [17] и факторный анализ [13]. Их суть сводится к выделению групп ПАУ, изменение концентраций которых обусловлено единым процессом-фактором. Этот процесс-фактор интерпретируют как источник. Первая проблема, связанная с его использованием, та же, что и в случае с отношениями концентраций ПАУ: полученные в результате группировки наборы ПАУ не с чем сравнивать. Вторая заключается в том, что главная компонента – это просто линия, проходящая в направлении наибольшей вариабельности облака исходных данных, которая может быть обусловлена целым рядом причин [7].

Исследования происхождения ПАУ поверхностных вод не очень популярны [5, 12]. Часто они не выявляют связь качественного состава ПАУ природных вод с возможными источниками. Причина этого в том, что в воде растворимы лишь некоторые легкие ПАУ, и концентрации их крайне низки [9]. В лучшем случае об источниках ПАУ вод судят по отношениям концентраций изомеров ПАУ и соотношению между содержаниями тяжелых (пирогенных) и легких (петрогенных) ПАУ [11]. Что касается путей, которыми ПАУ поступают в водотоки и водоемы, то они также мало изучены. Известно только, что поверхностный сток определенно является главным транспортным средством для ПАУ, содержащихся в твердом веществе почв и атмосферных выпадений [14]. В периоды снеготаяния и затяжных дождей значительное количество ПАУ поступает в реку со взвешенным веществом в результате его смыва с поверхности [19]. Особенно наглядно это проявляется на урбанизированных территориях, где асфальтированные дороги, тротуары, здания

и т.д. делают почвенно-грунтовую толщу непроницаемой для воды [20]. Данные о движении ПАУ сквозь почвенно-грунтовую толщу недостаточны и противоречивы. Согласно некоторым авторам, наибольшее количество ПАУ, приуроченных как к твердой, так и к жидкой фазе почв, остается в верхнем органогенном горизонте, и лишь незначительная часть “легких” ПАУ просачивается в нижележащие слои [2, 3]. Согласно другим авторам, количество ПАУ, вынесенных в нижние минеральные горизонты почв и грунтовые воды, сильно зависит от свойств почв, вида землепользования и состава ПАУ и может быть даже больше количества ПАУ, аккумулированного в верхних горизонтах [15]. Какие-либо данные о латеральной (горизонтальной) миграции ПАУ в почвенном слое отсутствуют.

Настоящее исследование призвано восполнить пробел в понимании того, откуда и каким образом ПАУ поступают в речные воды. По нашему мнению, внимание следует обратить на химический состав поверхностных вод (в том числе, состав ПАУ), меняющийся в течение года в результате изменения пропорций между составляющими стока. Выделение ПАУ, характерных для поверхностного, почвенного и грунтового стоков, и установление их связи с источниками выбросов позволят выявить пути миграции ПАУ, а также оценить их качественный состав в соответствующих горизонтах почвенно-грунтовой толщи.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в районе г. Шелехов (Иркутская область), отличающимся экстремальным накоплением ПАУ в снежном покрове, почве и растительности [4]. Загрязнение территории обусловлено выбросами алюминиевого завода, котельных, домовых печей и лесными пожарами. Для наблюдения за химическим составом вод использовали три станции мониторинга, расположенные по течению р. Олха и характеризующиеся различным уровнем загрязнения (рис. 1, точки отбора проб): 1) условно-фоновая, 2) умеренного загрязнения и 3) сильного загрязнения. Первая станция (ст. 1) расположена выше всех по течению, в узкой горной долине, в 15 км от промышленно-городской агломерации. Вторая станция (ст. 2) расположена на 10 км ниже первой по течению в дер. Олха, в 2 км от промышленного узла в широкой речной долине. Третья станция (ст. 3) находится в 5 км ниже станции 2 по течению и на 2 км ниже промышленно-городской агломерации в широкой речной долине.

На всех станциях ежемесячно отбирали пробы речных вод и донных осадков. Пробы отбирали дважды в месяц в преддверии сроков максимумов весеннего половодья и летних дождевых паводков.

Методики отбора проб, экстракции ПАУ и анализа экстрактов описаны в работах [5, 7]. ПАУ анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на хроматографе "Agilent, GC6890, MSD5973". В экстрактах определяли фенантрен (Ф), антрацен (А), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (Б(а)А), хризен (ХР), бенз(б)флуорантен (Б(б)ФЛ), бенз(к)флуорантен (Б(к)ФЛ), бенз(а)пирен (Б(а)П), бенз(е)пирен (Б(е)П), бенз(г, h, i)перилен (Б(ghi)П) и индено(1,2,3-с, d)пирен (И(1,2,3-с, d)П). Помимо ПАУ, в воде определяли содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) и растворенного органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$). Металлы определяли методом атомной абсорбции/эмиссии, органический углерод – методом высокотемпературного сжигания с последующим инфракрасным детектированием на анализаторе Vario TOC Cube Analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH). Данные по качественному и количественному составу ПАУ в выбросах источников взяты из работы Л. И. Белых с соавторами [1].

Для идентификации источников ПАУ строили диаграммы смешения в координатах вкладов трех пар изомеров ПАУ в их суммарную концентрацию. На диаграммы наносили точки проб воды и потенциальных источников. Подбор пар ПАУ и источников проводили до тех пор, пока вокруг (или внутри) геометрической фигуры, ограниченной линиями, соединяющими точки источников, не оказывалось максимальное количество точек проб воды. Если точка-проба лежит внутри фигуры, то значит, что все окружающие ее источники вносят вклад в ее загрязнение. Если точка лежит за пределами фигуры, то вклад в ее загрязнение вносят только источники, ограничивающие прилегающую к точке сторону фигуры [7]. Подробнее процедура идентификации источников, оценки их вкладов в загрязнение, перечень самих источников и характеристики их выбросов описаны в работах [1, 7].

Для идентификации составляющих стока строили диаграммы в координатах отношения $\text{C}_{\text{орг}}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+)$ и времени. Этот график (рис. 2) повторяет график расхода воды (гидрографа) и может быть использован как его аналог [8]: коэффициент корреляции между расходом воды (Q) и величиной $\text{C}_{\text{орг}}/(\text{Ca}^{2+} +$

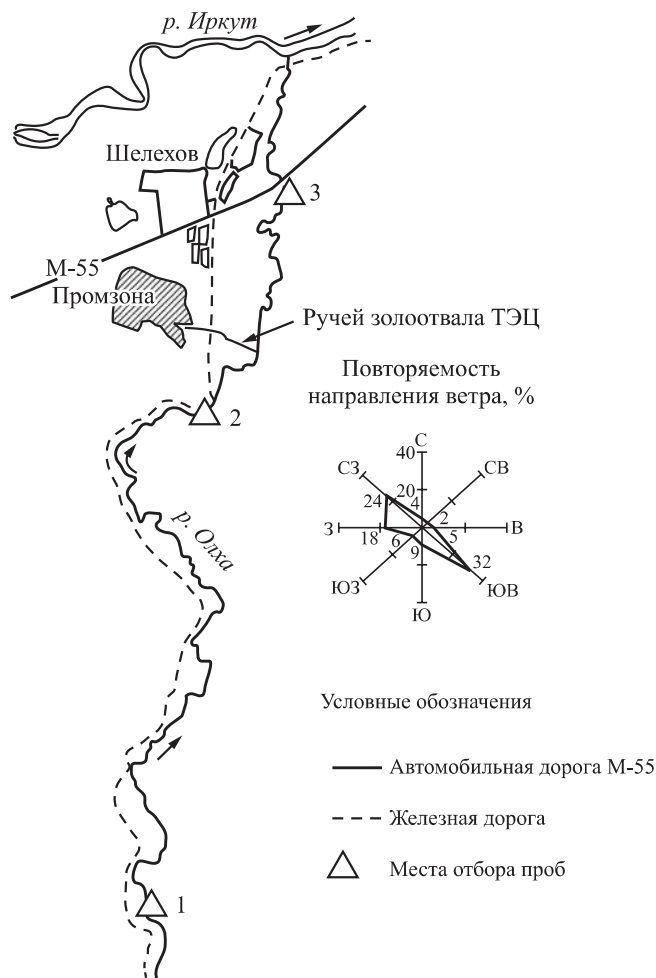


Рис. 1. Район исследований.

+ $\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$) близок к единице. В дальнейшем мы будем называть его хемографом. Хемограф схематично расчленили аналогично тому, как это делают с гидрографом (рис. 3) [10]. Грунтовый сток отделяли от почвенного и поверхностного линией, проходящей через наименьшую величину $\text{C}_{\text{орг}}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+)$; поверхностный сток – линиями, соединяющими точки начала роста и конца спада отношения $\text{C}_{\text{орг}}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+)$ с точкой на временной оси, в которую опущен перпендикуляр из пика $\text{C}_{\text{орг}}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+)$. Пространство между поверхностным и грунтовым стоком относится к почвенному стоку. В отличие от гидрографа, площадь фигур составляющих стока не пропорциональна их вкладу в сток (площадь всей фигуры под хемографом). Значение имеют только сроки (ось x) максимумов составляющих стока. Пробы воды, отобранные в эти сроки, наносились на диаграмму смешения в координатах ПАУ в качестве "источников" стока.

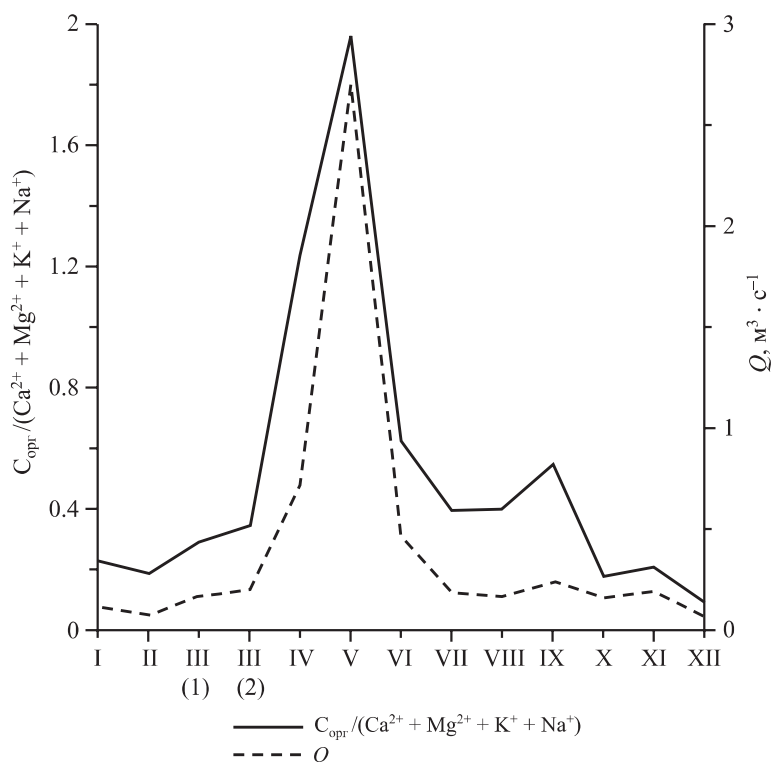


Рис. 2. Связь между гидрографом и хемографом в р. Олха, в районе станции Подкаменная ВСЖД, по данным 2012 г.; Q — расход воды в реке.

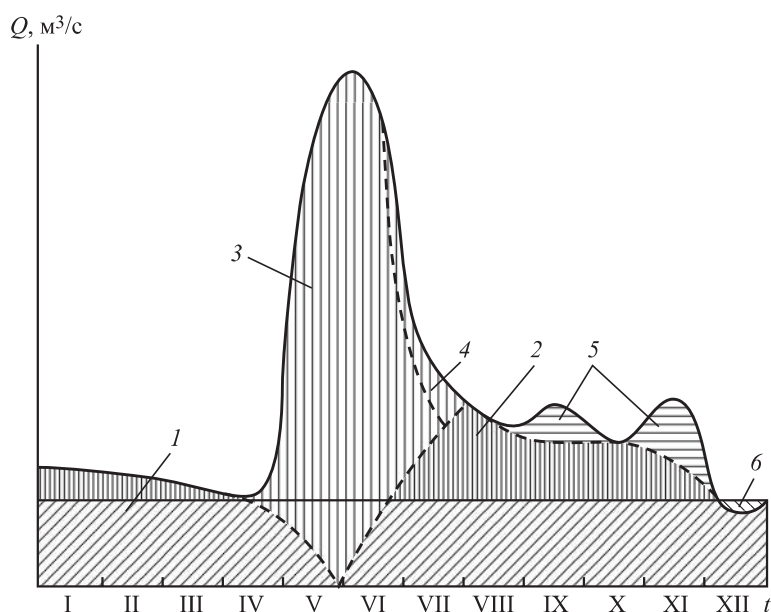


Рис. 3. Расчленение гидрографа по Б. В. Полякову (рисунок из монографии [10]): 1 — грунтовый сток, 2 — почвенный сток, 3 — снеговое половодье, 4 — отдача воды поймой, 5 — дождевые паводки, 6 — потери стока воды на образование льда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Донные осадки. Для идентификации источников в донных осадках подошли только те ПАУ, которые приурочены исключительно к твердой фазе выбросов (рис. 4). Причиной этого, отчасти, являются улетучивание и деградация низкомоле-

кулярных ПАУ в процессе старения вещества выбросов. Основная же причина заключается в том, что тяжелые ПАУ приурочены главным образом к твердым частицам аэрозоля, из которых в том числе и образуется вещество донных осадков. Этот же факт указывает на то, что состав ПАУ донных осадков формируется за счет поверхност-

ного стока, смывающего твердые атмосферные выпадения в реку. Наибольшее количество образцов донных осадков попало в треугольник, ограниченный выбросами дровяных печей, мазутных котлов и алюминиевого завода в координатах Б(а) А+ХР, Б(б)ФЛ+Б(к)ФЛ и И(1,2,3-с, d)П+Б(ghi)ПЛ. Нахождение большинства точек проб внутри треугольника смещения означает близость их состава к исходному составу выбросов, а значит и неизменность их состава во времени. Очевидно, она обусловлена устойчивостью тяжелых ПАУ к деградации, низкой микробиологической активностью и низкими температурами воды в реке. Близость точки-пробы к одной из вершин треугольника означает преобладание вещества этого источника в составе ПАУ пробы [7]. Рассчитать точные величины вкладов источников в суммарное содержание ПАУ проб донных осадков можно, используя методику, предложенную в работе [7]. Однако из рис. 4 и так видно, что никакой зависимости между положением точки относительно источников ПАУ и составом ПАУ донных осадков нет. Отсутствие отличий объясняется тем, что состав ПАУ донных осадков в каждом местоположении есть средневзвешенное по времени накопления и площади водосборного бассейна, лежащей выше данного створа. Какие-либо отчетливые изменения состава ПАУ донных осадков во времени также не отмечены.

Речные воды. В результате расчленения хемографа обнаружено, что максимальный вклад грунтового стока в речной сток наблюдается в феврале (рис. 5). Срок его наступления един для всех станций пробоотбора. В период преобладания грунтового стока химический состав воды характеризуется максимальной минерализаци-

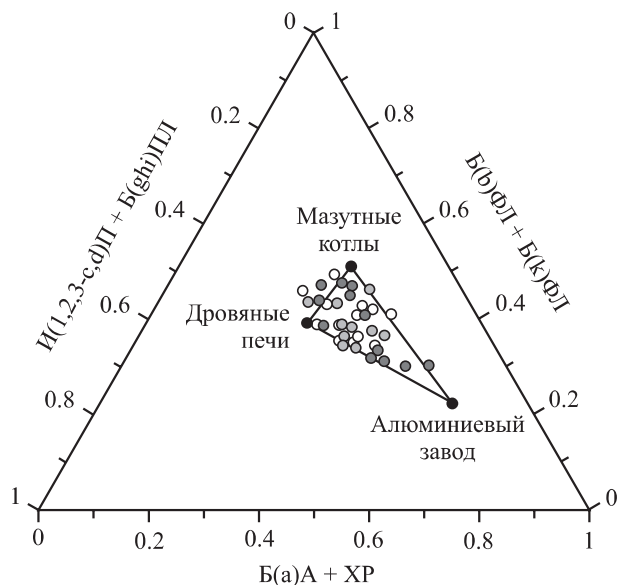


Рис. 4. Состав ПАУ донных осадков и его связь с источниками выбросов: белые кружки – пробы со ст. 1, светло-серые – со ст. 2, темно-серые – со ст. 3.

ей и минимальным содержанием органического вещества. Поверхностный сток имеет два пика в периоды: весеннего половодья и летних паводков. На ст. 1 максимум поверхностного стока наблюдается в период весеннего половодья в мае (рис. 5а), а на ст. 2 (рис. 5б) и 3 (рис. 5в) максимумы отмечены в период летнего паводка в июле. При этом пик весеннего половодья на ст. 2 и 3, в отличие от ст. 1, наблюдается не в мае, а в апреле. Эти различия в сроках обусловлены ландшафтными особенностями соответствующих местоположений. Ст. 1 расположена в труднодоступной гористой местности в узкой речной долине, где антропогенное влияние заметно лишь

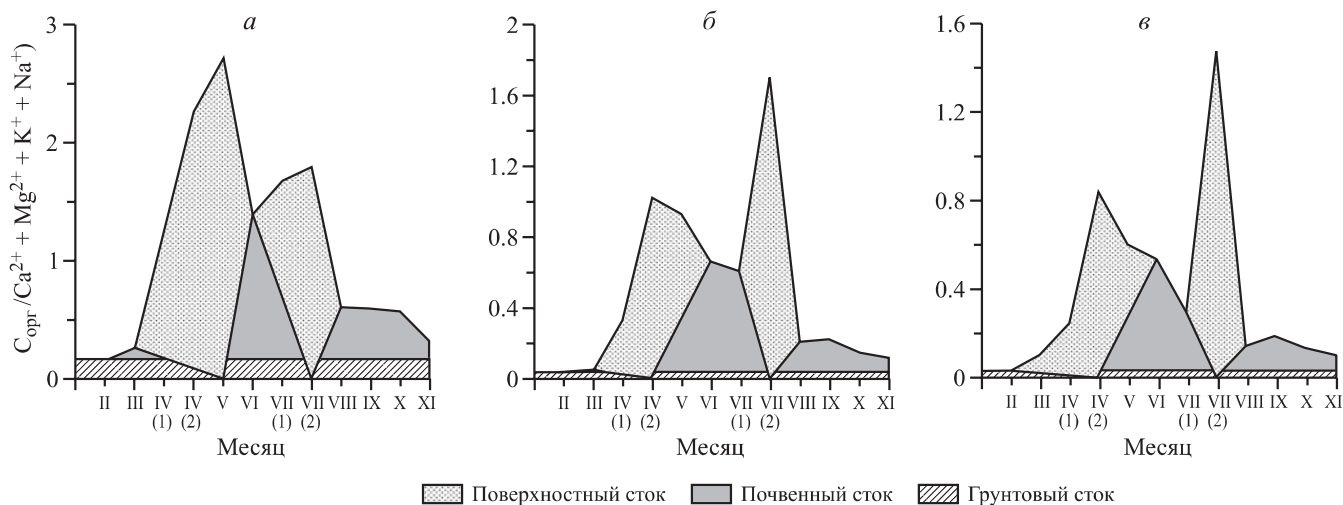


Рис. 5. Хемографы речного стока: а – ст. 1, б – ст. 2, в – ст. 3.

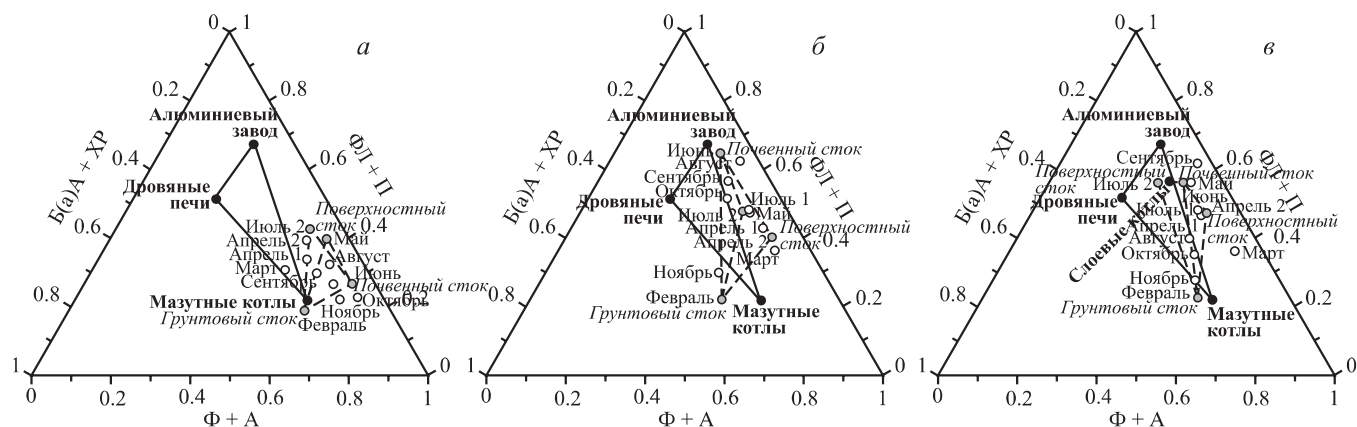


Рис. 6. Состав ПАУ речной воды и его связь с источниками выбросов и составляющими стока: а – ст. 1, б – ст. 2, в – ст. 3.

на узкой полосе отчуждения железной дороги. Сильно расчлененный рельеф, низкие температуры и отсутствие хозяйственной деятельности способствуют накоплению значительного количества снега, его сохранению до конца весны и последующему лавинообразному таянию. Ст. 2 и 3 расположены в широкой речной долине в условиях развитой сети автомобильных дорог и интенсивной хозяйственной деятельности человека. Более высокие, по сравнению со ст. 1, температуры, запыленность снегового покрова и его нарушенность способствуют раннему и постепенному таянию снега, начиная с марта. В результате пик половодья на этих станциях наступает месяцем раньше, а его длительность гораздо меньше, чем на ст. 1. Максимум поверхностного стока в период июльского дождевого паводка на ст. 2 и 3 обусловлен значительным распространением водонепроницаемых поверхностей, таких как крыши домов, асфальт, утрамбованная почва и т.д. Эти поверхности уменьшают инфильтрацию воды в почву и ее перевод в почвенный и грунтовый сток. В период преобладания поверхностного стока речная вода характеризуется минимальной минерализацией и максимальным содержанием органического вещества, привносимого в результате его вымывания из верхних горизонтов почв. Максимальный вклад почвенного стока на всех станциях мониторинга наблюдается в июне (рис. 5). В период преобладания почвенного стока речная вода характеризуется промежуточными, по сравнению с периодами преобладания грунтового и поверхностного стоков, содержаниями растворенных солей и органического углерода.

Состав ПАУ речной воды представлен растворимыми низкомолекулярными Φ , А, $\Phi\text{Л}$, П, $\text{Б}(\text{а})\text{А}$ и ХР , эмитированными теми же источниками, что и ПАУ осадков (рис. 6). В наибольшем количестве в воде содержатся наиболее растворимые

и легкие Φ и А (60–80% от суммы Φ , А, $\Phi\text{Л}$, П, $\text{Б}(\text{а})\text{А}$ и ХР), за ними следуют среднерастворимые $\Phi\text{Л}$ и П (20–60%) и слаборстворимые $\text{Б}(\text{а})\text{А}$ и ХР (5–20%). Однако в отличие от состава ПАУ донных осадков состав ПАУ воды меняется в течение года. Эти изменения – результат изменения пропорций между составляющими стока, содержащими различные фракции ПАУ. На рис. 6 положение пробы воды относительно сплошного треугольника отражает соотношение в ней вкладов источников ПАУ, а относительно пунктирных – соотношение составляющих стока. Изменения состава ПАУ воды на ст. 1 (рис. 6а) происходят в направлении по часовой стрелке, а на ст. 2 (рис. 6б) и 3 (рис. 6в) – против часовой стрелки.

В период грунтового стока состав ПАУ воды примерно одинаков на всех станциях и сходен с составом выбросов мазутных котлов ТЭЦ: в нем высока доля наиболее тяжелых $\text{Б}(\text{а})\text{А}$ и ХР . По идее, в грунтовом стоке должны преобладать наиболее легкие соединения, поскольку $\text{Б}(\text{а})\text{А}$ и ХР в большей степени приурочены к твердой фазе, чем к жидкой, а степень фильтрованности этих вод максимальна по сравнению с другими видами стока. По-видимому, $\text{Б}(\text{а})\text{А}$ и ХР высвобождаются из донных осадков в результате десорбции, чему способствуют высокая ионная сила раствора, низкое содержание органического вещества и низкие значения рН, характерные для подледного периода [18, 21]. Низкие значения рН при высокой минерализации, в свою очередь, объясняются высоким давлением CO_2 во вмещающих нижних горизонтах почвенно-грунтовой толщи и, соответственно, содержанием растворенного CO_2 в воде. По-видимому, именно в результате десорбции тяжелых ПАУ становится видно воздействие сжигания древесины на состав ПАУ воды: некоторые пробы воды ложатся вдоль соответствующей стороны тре-

угольника источников. Поскольку рядом со ст. 1 очень мало домов с печным отоплением, то можно считать, что источником ПАУ здесь являются весенние палы травы и летние лесные пожары. При разбавлении грунтового стока поверхностным весной доля слаборастворимых Б(а)А и ХР падает, а доля Ф, А, ФЛ и П – растет.

Как уже говорилось выше, поверхностный сток имеет два пика: в период половодья и в период паводка. Поэтому на рис. 6 на каждой станции имеется по два пунктирных треугольника, имеющих общее основание. В период половодья на “грязных” ст. 2 и 3 поверхностный сток характеризуется максимальной долей растворимых Ф и А. Расположение точек половодья относительно источников ПАУ указывает на то, что ими в этот период являются мазутные котлы совместно с алюминиевым заводом. По мере разбавления поверхностного стока почвенным доля Ф и А в речной воде уменьшалась за счет увеличения доли ФЛ и П. Даже в период паводка в речной воде имеется определенная доля вещества почвенного стока, что делает состав ПАУ поверхностного стока в этот период отличным от состава поверхностного стока в период половодья. Особенно сильно воды половодья и паводка отличаются друг от друга на ст. 3. Это связано со сбросом вод золоотвала ТЭЦ между ст. 2 и 3 (см. рис. 1). Зола угля, на котором работают слоевые котлы ТЭЦ, содержит значительные количества ПАУ [21], поэтому сточные воды повышают концентрации ПАУ в воде ниже места сброса [12]. По-видимому, по окончании отопительного сезона начинаются чистка котлов, вынос пульпы в золоотвал и сброс отстоявшейся воды в реку. Это искажает картину сезонной смены состава ПАУ в реке, делает поверхностный сток похожим на почвенный (см. рис. 6в). Вообще наибольшее число точек-проб речной воды попало в треугольник смешения источников ПАУ именно на ст. 3. Произошло это благодаря тому, что створ этой станции – замыкающий, и состав протекающей через него воды наиболее полно отражает состав ПАУ, выпадающих на весь вышележащий водосборный бассейн. Поэтому же на ст. 3 наиболее отчетливо проявляется воздействие дровяных печей (сжигания древесины), малозаметное на двух первых станциях.

Почвенный сток на ст. 2 и 3 обогащен ФЛ и П, которые, с одной стороны, занимают промежуточное положение по растворимости между А и Ф, а с другой – между Б(а)А и ХР, и приурочены как к твердой, так и к газовой фазе выбросов. Возможно, различия в растворимости ПАУ и есть причина их стратификации в реголите: наиболее

растворимые А и Ф просачиваются в грунтовые воды, наименее растворимые Б(а)А и ХР адсорбируются на богатых органическим веществом частицах верхних органогенных горизонтов почв, а ФЛ и П рассеяны в средней части профиля. Они могут аккумулироваться в результате испарения влаги, накопившейся в период половодья или паводка. Возможно также, что обогащенность почвенного стока ФЛ и П на ст. 2 и 3 обусловлена выбросами алюминиевого завода, доля ФЛ и П в которых максимальна по сравнению с другими источниками. Мазутные котлы, в отличие от алюминиевого завода, не работают летом, поэтому в этот период растворяется лишь вещество их выбросов, накопленное в течение зимы, и доля их ПАУ в составе воды уменьшается.

На фоновой ст. 1 (рис. 6а), наиболее удаленной от источников эмиссии, доля твердой фазы в составе атмосферных выпадений ПАУ незначительна: все точки проб воды сосредоточены вблизи мазутных котлов, имеющих наибольшую долю наиболее летучих Ф и А в составе выбросов. Меньшая доля твердых атмосферных выпадений и большая доля поверхностного стока в речном по сравнению со ст. 2 и 3 обуславливают меньшее закрепление ФЛ и П в почве. Поэтому, когда поверхностный сток, смывающий ФЛ и П с поверхности, сменяется почвенным, их доля в составе ПАУ снижается, а доля Ф и А растет. Меньшая доля участия алюминиевого завода в формировании состава ПАУ воды на этой станции, по-видимому, обусловлена большей долей твердой фракции в составе его выбросов. Уменьшение доли почвенного стока и увеличение доли грунтового, происходящие на всех станциях от лета к зиме, сопровождается уменьшением доли ФЛ и П и увеличением доли Б(а)А и ХР, десорбирующихся из донных осадков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный подход к исследованию происхождения растворенного вещества поверхностных вод представляет собой новую методологию комплексного геоэкологического мониторинга, основанную на выявлении источников природного и техногенного вещества и наблюдении связей между ними и объектами среды путем рассмотрения объектов в качестве смесей, а источников – в качестве их компонентов. Наблюдение связей заключается в установлении путей миграции вещества от источника к рецептору, а также в определении соотношения между количествами вещества источников в рецепторе. В части разделения стока на составляющие предложенный подход

позволяет компенсировать отсутствие гидрометрических данных, получение которых сопряжено с большими трудностями, а также расчлнить сток ретроспективно: по данным анализа химического состава воды. Особенно это актуально для больших рек или, наоборот, мелководных и каменистых. Метод позволяет также выявить вторичное загрязнение, как это было показано на примере десорбции тяжелых ПАУ из донных осадков, и выработать меры для его снижения, такие, например, как выемка донных отложений и осуществление мероприятий по уменьшению поверхностного стока и перевода его в грунтовый.

Исследование осуществлено в рамках государственного задания № 0345-2014-0007 с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования при поддержке Правительства Иркутской области и Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-45-04066.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельх Л.И., Малых Ю.М., Пензина Э.Э., Смагунова А.Н. Источники загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами в промышленном Прибайкалье // *Оптика атмосферы и океана*. 2002. Т. 15. № 10. С. 944–948.
2. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Яковлева Е.В. Полициклические ароматические углеводороды в почвах техногенных ландшафтов // *Геохимия*. 2010. № 6. С. 601–617.
3. Геннадиев А.Н., Цибарт А.С. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий // *Почвоведение*. 2013. № 1. С. 32–40.
4. Королева Г.П., Горшков А.Г., Виноградова Т.П., Бутков Е.В., Маринайте И.И., Ходжер Т.В. Исследование загрязнения снегового покрова как депонирующей среды (Южное Прибайкалье) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. № 4. С. 327–337.
5. Маринайте И.И. Полициклические ароматические углеводороды в воде притоков Южного Байкала // *Оптика атмосферы и океана*. 2006. Т. 19. № 6. С. 499–503.
6. Немировская И.А. Углеводороды донных осадков эстуария Северной Двины // *Водные ресурсы*. 2007. Т. 34. № 6. С. 737–744.
7. Семенов М.Ю., Маринайте И.И. Оценка вкладов множественных источников в загрязнение территории полициклическими ароматическими углеводородами (г. Шелехов, Иркутская область) // *Геоэкология*. 2014. № 6. С. 560–568.
8. Семенов М.Ю., Снытко В.А. Оптимизация подходов к моделированию химического состава речных вод // *ДАН*. 2013. Т. 453. № 6. С. 686–689.
9. Семенов М.Ю., Снытко В.А., Маринайте И.И. Новый метод оценки вкладов источников полициклических ароматических углеводородов в загрязнение объектов природной среды // *ДАН*. 2015. Т. 463. № 1. С. 94–98.
10. Соколовский Д.Л. Речной сток: основы теории и методики расчетов. Ленинград: Гидрометеорологическое издательство, 1968. 539 с.
11. Чижова Т.Л., Тищенко П.Я. Полициклические ароматические углеводороды в эстуарии р. Амур // *Вода: химия и экология*. 2013. № 10. С. 14–22.
12. Чипанина Е.В., Томберг И.В., Маринайте И.И., Соколовникова Л.М. Влияние промышленности города Шелехова на экологическое состояние реки Олхи // *География и природные ресурсы*. 2011. № 3. С. 45–50.
13. Chen H.Y., Teng Y.G., Wang J.S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints // *Science of the Total Environment*. 2012. V. 414. P. 293–300.
14. Chen B.L., Xuan X.D., Zhu L.Z., Wang J., Gao Y.Z., Yang K., Shen X.Y., Lou B.F. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China // *Water Research*. 2004. V. 38. P. 3558–3568.
15. Cousins I.T., Gevao B., Jones K.C. Measuring and modeling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAHs soils care data // *Chemosphere*. 1999. V. 39(14). P. 2507–2518.
16. Galarneau E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment // *Atmospheric Environment*. 2008. V. 42. P. 8139–8149.
17. Hu N.J., Huang P., Liu J.H., Shi X.F., Ma D.Y., Shi X., Mao J., Liu Y. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Yellow River Estuary, China // *Environmental Earth Science*. 2014. V. 71. P. 873–883.
18. Lee C.L., Kuo L.J., Wang H.L., Hsieh P.C. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model // *Water Research*. 2003. V. 37. P. 4250–4258.
19. Meyer T., Lei Y.D., Wania F. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed // *Water Research*. 2011. V. 45. P. 1147–1156.
20. Montelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-larcher K., Chevreuil M., Ollivon D. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): transport and fate of PAHs from the at-

- mosphere to the outlet // *Water Research*. 2006. V. 40. P. 1995–2006.
21. Pergal M.M., Relic D., Tesic Z.L., Popovic A.R. Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from power plant lignite ash – influence of parameters important for environmental pollution // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. V. 21. P. 3435–3442.
 22. Prokes R., Vrana B., Komprdova K., Klanova J. Annual dynamics of persistent organic pollutants in various aquatic matrices: a case study in the Morava River in Zlin district, Czech Republic // *Journal of Soils and Sediments*. 2014. V. 14. P. 1738–1752.
 23. Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation // *Atmospheric environment*. 2008. V. 42. P. 2895–2921.
 24. Tobiszewski M., Namiesnik J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environmental pollution*. V. 162. P. 110–119.
 7. Semenov, M.Yu., Marinaite, I.I. *Otsenka vkladov mnozhestvennykh istochnikov v zagryazneniye territorii polititsiklicheskimii aromaticeskimi uglevodorodami* (g. Shelekhov, Irkutskaya oblast) [Assessment of contributions of multiple sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to territory pollution (city of Shelekhov, Irkutsk region)]. *Geoekologiya*, 2014, no. 6, pp. 560–568 (in Russian).
 8. Semenov, M.Yu., Snytko, V.A. *Optimizatsiya podkhodov k modelirovaniyu khimicheskogo sostava rechnykh vod* [Optimization of approaches to modelling the chemical composition of riverine water]. *DAN*, 2013, vol. 453, no. 6, pp. 686–689 (in Russian).
 9. Semenov, M.Yu., Snytko, V.A., Marinaite, I.I. *Novyi metod otsenki vkladov istochnikov polititsiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v zagryazneniye ob'ektov prirodnoi sredy* [New method for assessing the contributions of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to pollution of environmental compartments]. *DAN*, 2015, vol. 463, no. 1, pp. 94–98 (in Russian).
 10. Sokolovskii, D.L. *Rechnoi stok: osnovy teorii i metodiki raschyotov* [River runoff: theory fundamentals and calculation techniques]. Leningrad, Gidrometeorologicheskoye Publ., 1968, 539 p. (in Russian).
 11. Chizhova, T.L., Tishchenko P.Ya. *Politsyklicheskie aromaticeskije uglevodorody v estuarii r. Amur* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuary of Amur River]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2013, no. 10, pp. 14–22 (in Russian).
 12. Chipanina, E.V., Tomberg, I.V., Marinaite, I.I., Sorokovikova, L.M. *Vliyaniye promyshlennosti goroda Shelekhova na ekologicheskoye sostoyaniye reky Olkhy* [The impact of town of Shelekhov on ecological condition of Olkha river]. *Geografiya i prirodnye resursy*, 2011, no. 3, pp. 45–50. (in Russian).
 13. Chen, H.Y., Teng, Y.G., Wang, J.S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. *Science of the Total Environment*, 2012. vol. 414, pp. 293–300.
 14. Chen, B.L., Xuan, X.D., Zhu, L.Z., Wang, J., Gao, Y.Z., Yang, K., Shen, X.Y., Lou, B. F. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research*, 2004, vol. 38, pp. 3558–3568.
 15. Cousins, I.T., Gevao, B., Jones, K.C. Measuring and modeling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAHs soils care data. *Chemosphere*, 1999, vol. 39(14), pp. 2507–2518.
 16. Galarneau, E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, pp. 8139–8149.
 17. Hu, N.J., Huang, P., Liu, J.H., Shi, X.F., Ma, D.Y., Shi, X., Mao, J., Liu, Y. Characterization and source appor-

REFERENCES

- tionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Yellow River Estuary, China. *Environmental Earth Science*, 2014, vol. 71, pp. 873–883.
18. Lee, C.L., Kuo, L.J., Wang, H.L., Hsieh, P.C. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 4250–4258.
 19. Meyer, T., Lei, Y.D., Wania F. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed. *Water Research*, 2011, vol. 45, pp. 1147–1156.
 20. Montelay-Massei, A., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Chevreuril, M., Ollivon, D. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. *Water Research*, 2006, vol. 40, pp. 1995–2006.
 21. Pergal, M.M., Relic, D., Tesic, Z.L., Popovic, A.R. Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from power plant lignite ash – influence of parameters important for environmental pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, vol. 21, pp. 3435–3442.
 22. Prokes, R., Vrana, B., Komprdova, K., Klanova, J. Annual dynamics of persistent organic pollutants in various aquatic matrices: a case study in the Morava River in Zlin district, Czech Republic. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, vol. 14, pp. 1738–1752.
 23. Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric environment*, 2008, vol. 42, pp. 2895–2921.
 24. Tobiszewski, M., Namiesnik, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution*, 2012, vol. 162, pp. 110–119.

REVEALING THE SOURCES AND PATHWAYS BRINGING THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS INTO SURFACE WATERS USING THE CHEMICAL MONITORING DATA

**M. Yu. Semenov, I. I. Marinaite, N. A. Zhuchenko, O. I. Khuriganova,
N. V. Bashenkhaeva, Ye. V. Molozhnikova**

*Limnological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (LIN SB RAS),
ul. Ulan-Batorskaya 3, Irkutsk, 664033 Russia. E-mail: smu@mail.ru*

The contributions of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sources to riverine water and bottom sediments pollution as well as PAH delivery pathways to the river were determined using the data on PAH composition of riverine water and bottom sediments and the data on seasonal variation of organic/inorganic solute concentrations ratio in water. Mixing diagrams showing contributions of PAH isomer pairs to sum of concentrations of all the PAHs considered were used for PAH source identification. The samples and the sources were placed onto diagrams. For hydrograph separation, organic/inorganic solute concentration ratios were plotted against the month of sampling. This “chemograph” looks like a hydrograph and can be used as water discharge proxy. The chemograph separation was performed in the way similar to that used for hydrograph separation. Water sampled in the periods when one of runoff components such as surface flow, interflow or groundwater flow prevails over the others were placed on mixing diagrams as water sources. The PAH source points and the water source points were joined together, respectively. The position of the sample point relative to the first polygon reflects the PAH source composition of this sample; and the position of the sample point relative to the second polygon reflects the water source composition of sample. It was observed that the surface flow is the only pathway of PAHs delivery to bottom sediments. PAH composition of bottom sediments in each location is time-weighted average of sediment loadings from upstream part of watershed. The relationship between the location of sediment sampling point relative to PAH emission sources and PAH composition of bottom sediments in this location was not observed. The seasonality of PAH composition of bottom sediments was not observed either. In contrast to sediments, the PAH composition of riverine water depends on the sample point location and the changes during the year. These changes are due to changes in the proportions between water sources containing different PAH fractions and due to predominance of different PAH sources in different seasons. The main advantage of the approach proposed is that it is based on chemical characteristics of study objects and it does not require any hydrological and meteorological measurements.

Key words: *polycyclic aromatic hydrocarbons, sources, surface waters, contamination, runoff components, multi-component mixing, source contributions.*