

УДК [504.05+504.064.2(550.42:547.1)](9)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ СО СНЕЖНЫМ ПОКРОВОМ АНТАРКТИКИ

В.И. Богилло, М.С. Базилевская

Отдел геологии и геоэкологии Антарктики, Институт геологических наук НАН Украины, ул. О. Гончара, 55 б, 01054 Киев, Украина, e-mail: vbog@carrier.kiev.ua

Реферат. Снежный покров Антарктики является глобальным стоком для высокотоксичных стойких хлорорганических загрязнителей (ХОЗ) из антропогенных источников в тропиках и средних широтах. Рассчитаны коэффициенты распределения поверхность снега–воздух (K_{IA}), поверхность минералов–вода (K_m) и соответствующие изменения энтальпий в этих процессах для ХОЗ, обнаруженных в воздухе, морской воде и в снежном покрове Антарктики. Оценено влияние природы ХОЗ на их отношения улавливания в системе снег–воздух. Показано, что поверхность раздела фаз лед/воздух вносит основной вклад в снижение суммарной фугитивности ХОЗ в снежном покрове в Центральной Антарктиде, тогда как в прибрежных регионах существенным может быть вклад органической фазы снежного покрова. Кинетика десорбции ХОЗ из снежного покрова в пограничный слой воздуха соответствует кинетике процесса диагенеза этого покрова, она может быть предсказана на основе независимых измерений кинетики диагенеза при разных температурах, и период полураспада ХОЗ из покрова возрастает с увеличением значения $\log K_{IA}$ ХОЗ. Максимумы потоков ДДТ и полихлордифенилов из воздуха на поверхность снежного покрова Антарктики близки к таковым на поверхность снега в Арктике и к пиковым значениям производства и использования этих ХОЗ. Падение во времени уровня ХОЗ в снежном покрове Антарктики отражает глобальное снижение их производства и применения в Южном полушарии. Интенсивность потоков ХОЗ из воздуха в снежный покров Антарктики за последние десятилетия снизилась, и в настоящее время этот процесс близок к равновесному. Хотя количество ХОЗ, осаждаемых в снегу Антарктики, по сравнению с их глобальной эмиссией мало, ледники и снежный покров в прибрежных районах континента и островов в условиях нынешнего глобального потепления в этих районах могут быть существенным локальным источником эмиссии ХОЗ в прибрежные воды океана, озер и в атмосферу.

Реферат. Сніговий покрив Антарктики є глобальним стіком для високотоксичних стійких хлорорганічних забруднювачів (ХОЗ) з антропогенних джерел у тропіках та в середніх широтах. Обчислені коефіцієнти розподілу поверхня снігу–повітря (K_{IA}), поверхня мінералів–вода (K_m) та відповідні зміни ентальпій у цих процесах для ХОЗ, виявлених у повітрі, морській воді та в сніговому покриві Антарктики. Оцінено вплив природи ХОЗ на їх відношення уловлювання в системі сніг–повітря. Показано, що поверхня розподілу фаз лід/повітря вносить основний вклад у зниження сумарної фугітивності ХОЗ у сніговому покриві в Центральній Антарктиді, тоді як у прибережних регіонах суттєвим може бути вклад органічної фази снігового покриву. Кінетика десорбції ХОЗ із снігового покриву у межовий шар повітря відповідає кінетиці процесу діагенезу цього покриву, вона може бути передбачена на основі незалежних вимірювань кінетики діагенезу за різних температур, і період полурозкладання ХОЗ із покриву зростає зі збільшенням значення $\log K_{IA}$ ХОЗ. Максимуми потоків ДДТ та поліхлордифенілів з повітря на поверхню снігового покриву Антарктики близькі до таких на поверхню снігу в Арктиці та до пікових значень виробництва і використання цих ХОЗ. Падіння в часі рівня ХОЗ у сніговому покриві Антарктики відображає глобальне зниження їх виробництва та застосування в Південній півкулі. Інтенсивність потоків ХОЗ із повітря у сніговий покрив Антарктики знизилась за останні десятиріччя, і нині цей процес близький до рівноважного. Хоча кількість ХОЗ, осаджених у снігу Антарктики, порівняно з їх глобальною емісією мала, льодовики та сніговий покрив у прибережних районах континенту та островів в умовах нинішнього

глобального потепління в цих районах можуть бути суттєвим локальним джерелом емісії ХОЗ у прибережні води океану, озер та в атмосферу.

The interaction of chlororganic pollutants with snow cover in Antarctica. V. I. Bogillo, M. S. Bazylevska
Summary. The snow cover in Antarctica is the global sink for high-toxic chlororganic pollutants (COP) from their anthropogenic sources in tropics and midlatitudes. The snow surface/air (K_{IA}) and mineral surface/water (K_m) partition coefficients, and related changes of the enthalpies in these processes have been calculated for COPs identified in air, seawater and snow cover of Antarctica. Influence of COPs nature on the snow–air scavenging ratio. It has been shown that ice/air interface introduces main contribution into decrease of total COPs fugacity in snow cover in Central Antarctica, whereas the contribution of the organic phase in the cover is more essential one in the coastal regions. The desorption kinetics for COPs from the snow cover in boundary air layer corresponds to the kinetics for diagenesis of the cover, it can be predicted on basis of independent measurements of the diagenesis' kinetics at different temperatures, and lifetime for COPs from the cover increases with growth of $\log K_{IA}$ value for the COPs. Maximal fluxes of DDTs and polychlorobiphenyls from air on the snow cover in Antarctica are close to the same fluxes in Arctic and to peak' values for world production and usage of the COPs. The temporal decline for COPs level in the Antarctic snow cover reflects the global reduction of their production and usage in the Southern Hemisphere. Intensity of the fluxes for the COPs from air into the Antarctic snow cover is reduced during latest decades and the process is closed to the equilibrium now. Although the COPs amount deposited in Antarctic snow is low in comparison with their global emission, the glaciers and snow cover in coastal regions of the continent and the islands are to be essential local sources for the re-emission of COPs in coastal waters of ocean, lakes and in the boundary atmospheric layer.

Key words: chlororganic pollutants, Antarctic snow cover, glaciers, icebergs, partitioning, mass-exchange, fluxes, global warming

1. Введение

За последние 40 лет в различных компонентах экосистем Антарктики обнаружены такие антропогенные стойкие хлорорганические загрязнители (ХОЗ), как хлорсодержащие пестициды (хлордан (ХД), ДДТ и его метаболиты (ДДД, ДДЕ), гексахлорбензол (ГХБ), изомеры гекса-хлорциклогексана (ГХЦ), гептахлор (ГХ) и гептахлорэпоксид (ГХЭ)), полихлор-дифенилы/нафталины (ПХД/ПХН) и полихлорбензодиоксины/фураны (ПХДД/ПХДФ), оказывающие негативное воздействие на состояние экосистем и здоровье человека (Bogillo, Bazylevska, 2007). Поскольку на континенте собственные антропогенные источники этих соединений отсутствуют, измерения содержания ХОЗ в компонентах экосистемы Антарктики позволяют контролировать их глобальный фоновый уровень на нашей планете.

Основным путем проникновения этих ХОЗ в Антарктику из промышленных и сельскохозяйственных источников в Южном полушарии служит их перенос в атмосфере на большие расстояния в газообразном виде либо связанными с поверхностью аэрозолей. Менее эффективным является их перенос с океанскими течениями, который может быть существенным только для ХОЗ, имеющих низкие константы Генри. Одним из путей миграции ХОЗ в океанах могут быть также морские льды Южного океана и антарктические айсберги.

На процессы переноса и стойкость ХОЗ в экосистемах Антарктики значительное влияние могут оказывать снежный и ледовый покров континента, интенсивность и тип влажных осадков, вариации сезонных температур воздуха и морской воды, скорости и направления ветра в различных регионах полярного континента, интенсивность УФ-излучения, определяемая толщиной озонового слоя в стратосфере, а также сезонные морские льды в Южном океане. Например, падающий снег, вследствие его высокой удельной адсорбционной поверхности и низких температур воздуха над Антарктидой, чрезвычайно эффективно улавливает ХОЗ, имеющие высокие коэффициенты распределения поверхность льда/воздух, что приводит к их аккумуляции в сезонном снежном покрове прибрежных регионов Антарктиды. В период австралийского лета, когда этот покров тает, ХОЗ в высокой

концентрации попадают в морские экосистемы и распространяются в граничном слое атмосферы. Сезонный морской лед в Южном океане затрудняет обмен ХОЗ между атмосферой и морской водой. Если уменьшение концентрации ХОЗ в воздухе приводит к сдвигу от их чистого осаждения на поверхность океана до их испарения из океана в атмосферу, то при наличии ледового покрова время существования ХОЗ в океане возрастает, они проникают в более глубокие слои воды и связываются с донными отложениями.

Снег непрерывно подвергается метаморфическим изменениям в процессе и после его осаждения, включающим рекристаллизационное, режеляционное и сублимационное округления, фирнизацию, превращение фирна в лед, циклы таяние–замерзание и плавление. Эти изменения должны оказывать значительное влияние на содержание ХОЗ в снежном покрове.

Целью настоящей работы являлся анализ влияния природы ХОЗ на их распределение между воздухом и снежным покровом, а также падающим снегом, между компонентами снежного покрова в зависимости от температуры и его диагенеза, изменений концентрации ХОЗ в снежном покрове в результате его диагенеза, временных трендов содержания ХОЗ в снежном покрове Антарктики и процесса массообмена ХОЗ между покровом и воздухом, а также влияния нынешнего глобального потепления в районе Антарктического полуострова на ремиссию ХОЗ из снежного и ледового покровов.

2. Распределение ХОЗ между снежным покровом и воздухом

Значительное влияние на перенос в атмосфере и разрушение ХОЗ в компонентах экосистем Антарктики должно оказывать распределение данного соединения между воздухом и поверхностью конденсированных жидких или твердых фаз, включая тропосферные аэрозоли, туман, снег и лед. Ключевым параметром, определяющим степень распределения ХОЗ между этими фазами является его коэффициент распределения, K_{IA} :

$$K_{IA} = C_I / C_A \quad (1)$$

где C_I – концентрация вещества на поверхности раздела жидкая/твердая фаза–воздух (моль m^{-2}) и C_A – концентрация вещества в воздухе (моль m^{-3}).

Обычно значения K_{IA} для летучих органических соединений экспериментально определяют методом обращенной газовой хроматографии. Для оценки величин K_{IA} средне- и малолетучих ХОЗ можно использовать линейные соотношения «структура–активность» (ЛССА) между экспериментальными значениями K_{IA} летучих соединений и дескрипторами их структуры. Так, для оценки коэффициентов распределения соединений между поверхностью снега и воздухом предложены следующие уравнения:

$$\ln K_{IA}(12,5^\circ C) = 0,68 \times \ln K_{OW} + \ln K_{WA} - 19,63 \quad (2)$$

$$\log K_{IA}(15^\circ C) = 0,635 \times \log L^{16} + 5,11 \times Y_{b_2}^H + 3,60 \times Y_{\bar{b}_2}^H - 8,47 \quad (3)$$

$$\log K_{IA}(-6,8^\circ C) = 0,639 \times \log L^{16} + 3,38 \times Y_{b_2}^H + 3,53 \times Y_{\bar{b}_2}^H - 6,85 \quad (4)$$

где K_{OW} , K_{WA} и L^{16} – коэффициенты распределения соединения между н-октанолом и водой, между водой и воздухом и между н-гексадеканом и воздухом соответственно, а $Y_{b_2}^H$ и $Y_{\bar{b}_2}^H$ – эффективные основность и кислотность соединения при образовании водородной связи (шкала Абрахама).

Соотношение 2 получено для сорбции слабополярных летучих органических соединений на поверхности воды в (Valsaraj, 1988), соотношение 3 – для такой же системы в (Roth, Goss, Schwarzenbach, 2002), тогда как соотношение 4 получено для сорбции паров

органических соединений из воздуха натуральным снегом из Альп в (Roth, Goss, Schwarzenbach, 2004). Для определения температурной зависимости коэффициентов распределения соединений между поверхностью снега и воздухом используются соотношения 5 и 6 (Roth, Goss, Schwarzenbach, 2004):

$$\Delta H_{IA} = -5,07 \times \ln K_{IA}(15 \text{ }^\circ\text{C}) - 108 \quad (5)$$

$$\ln K_{IA}(T) = \ln K_{IA}(T_{ref}) - \frac{\Delta H_{IA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (6)$$

где ΔH_{IA} – энтальпия сорбции поверхностью снега из воздуха. кДж моль⁻¹, T_{ref} – стандартная температура определения K_{IA} , в К, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Па м³ моль⁻¹ К⁻¹).

На основании значений $\log L^{16}$, $V\delta_2^H$ и $V\delta_2^H$ для ХОЗ из (Lei, Wania, 2004) и (Nguyen, Goss, Ball, 2005) и рассчитанных по методу групповых вкладов, предложенному в (Platts, Butina, Abraham et al., 1999), были вычислены значения K_{IA} по уравнениям 3 и 4 ($K_{IA}(3)$ и $K_{IA}(4)$) для ХОЗ, обнаруженных в абиотических компонентах Антарктики (Bogillo, Bazylevska, 2007) из таблицы 1, тогда как на основании значений K_{OW} и K_{WA} из (Beyer, Wania, Gouin et al., 2002) и (Maskay, Shiu, Ma, 1995) были рассчитаны величины K_{IA} по уравнению 2 ($K_{IA}(2)$). Как следует из результатов статистического анализа при сравнении полученных коэффициентов распределения для 21 ХОЗ при 0 °С из таблицы 1, наиболее близкими друг к другу являются значения K_{IA} , рассчитанные по уравнениям 3 и 4. Среднее отношение $K_{IA}(4)/K_{IA}(3)$ составляет 1,098, а стандартное отклонение (ст.о.) равно 0,781, тогда как среднее отношение $K_{IA}(4)/K_{IA}(2) = 3,94$ (ст.о. = 0,813) и среднее отношение $K_{IA}(3)/K_{IA}(2) = 11,97$ (ст.о. = 38,41). Таким образом, наиболее подходящими для расчета значений K_{IA} могут служить уравнения 3 и 4.

Следует отметить, что в отличие от поверхности чистой воды, используемой в (Roth, Goss, Schwarzenbach, 2002), натуральный альпийский снег, применявшийся в (Roth, Goss, Schwarzenbach, 2004), всегда, кроме самой водной пленки на поверхности кристаллов льда, содержит примеси органического материала и минералов, которые также могут эффективно сорбировать органические соединения из воздуха и воды. Авторы (Roth, Goss, Schwarzenbach, 2004), однако, не приводят никаких аналитических данных для таких примесей в снегу. На присутствие неполярных или слабополярных органических примесей в снегу могут указывать более высокий коэффициент перед $\log L^{16}$ и более низкие коэффициенты перед $V\delta_2^H$ и $V\delta_2^H$ в уравнении 4 по сравнению с уравнением 3. Поскольку количество и состав органических и неорганических примесей в альпийском и антарктическом снегу могут сильно отличаться, то для оценки значений K_{IA} более целесообразно использовать уравнение 3 и учитывать дополнительный сорбционный вклад органическими и минеральными примесями в концентрациях, характерных для прибрежной и Центральной Антарктиды.

Полученные значения K_{IA} и ΔH_{IA} позволяют оценить влияние природы ХОЗ и температуры на эффективность их вымывания из атмосферы на поверхность снежного покрова падающим снегом в Антарктике. Эта эффективность определяется отношением улавливания ХОЗ в системе снег–воздух, W_G , рассчитываемым по формуле (Hansen, Halsall, Christensen, 2006):

$$W_G = \frac{C_S}{C_A} = K_{IA} SSA \rho_W \quad (7)$$

где: C_S – концентрация соединения в м³ воды, полученной после плавления снега, SSA – удельная адсорбционная площадь поверхности снега, ρ_W – плотность чистой воды.

При оценке значений W_G для ХОЗ из таблицы 1 в диапазоне температур от 0 до -30 °С, характерном для регионов Антарктиды с высокой интенсивностью снегопадов, было использовано значение SSA для свежего падающего снега, равное $0,12 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (Hansen, Halsall, Christensen, 2006). Полученные значения W_G находятся в диапазоне от 33 (ГХБ, 0 °С) до $2,7 \times 10^7$ (6-ГХЦ, -30 °С). Из полученных данных следует, что улавливание ХОЗ падающим снегом при типичных температурах в Антарктиде может быть эффективным путем вымывания ХОЗ из атмосферы, за исключением ГХБ и легких конгенов ПХД. Эффективность этого процесса экспоненциально возрастает со снижением температуры воздуха. Но поскольку интенсивность осадков в виде снега в Антарктике снижается с уменьшением температуры (Аверьянов, 1990), общий поток осаждения ХОЗ на поверхность континента не должен сильно зависеть от температуры.

3. Распределение ХОЗ в снежном покрове

При расчетах распределения загрязнителей в снежном покрове обычно рассматривают его пять составляющих (Wania, 1997):

1. Воздух в порах покрова;
2. Вода в виде жидкой пленки на поверхности кристаллов льда;
3. Поверхность раздела фаз воздух/лед или воздух/пленка воды;
4. Органическое вещество, сосредоточенное в пленке воды;
5. Минеральное вещество, сосредоточенное в пленке воды.

Емкости этих составляющих (Z_i в моль $\text{м}^{-3} \text{ Па}^{-1}$ или z_i в моль $\text{м}^{-2} \text{ Па}^{-1}$) могут быть рассчитаны на основании базовых физико-химических параметров и коэффициентов распределения ХОЗ:

$$\text{Воздух:} \quad Z_a = \frac{1}{RT} \quad (8)$$

$$\text{Жидкая вода:} \quad Z_l = \frac{K_{wa}}{RT} = K_{wa} \times Z_a \quad (9)$$

$$\text{Органический углерод:} \quad Z_o = Z_l \times 0.41 \times K_{ow} \quad (10)$$

$$\text{Поверхность минералов:} \quad z_m = Z_l \times K_m \quad (11)$$

$$\text{Поверхность раздела фаз лед/воздух:} \quad z_i = \frac{K_{ia}}{RT} = K_{ia} \times Z_a, \quad (12)$$

где K_m – коэффициент распределения поверхность минералов/вода.

Равновесная фугитивность снежного покрова рассчитывается, как:

$$f = \frac{M_{sp}}{Z_a \times V_a + Z_l \times V_l + z_i \times A_i + Z_o \times V_o + z_m \times A_m}, \quad (13)$$

где f – фугитивность органического соединения в Па, M_{sp} – его содержание в снежном покрове в молях, V_a – объем воздуха в м^3 , V_l – объем жидкой воды в м^3 , A_i – площадь поверхности раздела фаз лед/воздух в м^2 , V_o – объем органического материала в м^3 , A_m – площадь поверхности минералов в м^2 .

Значения K_m и DH_m для ХОЗ были оценены исходя из дескрипторов их структуры (L^{16} , $U\delta_2^H$ и $U\delta_2^H$), позволяющих рассчитать коэффициенты распределения ХОЗ между поверхностью минералов и влажным воздухом (Goss, Schwarzenbach, 2002), энтальпий адсорбции ХОЗ из влажного воздуха на поверхности минералов (Goss, Schwarzenbach, 1999)

и значений K_{AW} и $ДН_{AW}$ из таблицы 1. Полученные данные приведены в таблице 1. Эти коэффициенты распределения и энтальпии адсорбции и абсорбции ХОЗ позволили оценить емкости Z_i и z_i для ХОЗ всех составляющих снежного покрова в широком диапазоне температур, характерном для Прибрежной и Центральной Антарктиды. При расчете параметров V_a , A_i , V_o и A_m были использованы относительные объемы воздушной и водной фаз в снежном покрове в диапазоне температур от 0 до -30 °С, представленные в (Bales, Valdez, Dawson, 1987), содержания общего органического углерода в снежном покрове прибрежной Антарктики (DeFelice, 1999) и на Южном полюсе из (Grannas, Shenson, Filley, 2004), диапазоны изменения содержания минеральных веществ в снегу Антарктики из (Савельев, 1971) и полученная нами корреляция между плотностью снежного покрова и удельной адсорбционной площадью поверхности этого покрова на основании данных из (Domine, Cabanes, Taillandier et al., 2001). Плотность минералов в снежном покрове принята равной $1,3$ г см⁻³, а удельная адсорбционная площадь поверхности минералов – от 15 до 50 м² г⁻¹, аналогично этим параметрам для почв, изученных в (Goss, Buschmann, Schwarzenbach, 2004). При моделировании распределения ХОЗ между компонентами снежного покрова рассматривался кубический метр снежного покрова, имеющий плотность 0,1 г см⁻³ (свежий) и 0,4 г см⁻³ (старый) (Bales, Valdez, Dawson, 1987). Расчеты выполнялись при максимальных значениях содержания органического и минерального веществ в снежном покрове Антарктиды и удельной адсорбционной площади поверхности минералов.

Таблица 1. Логарифмы коэффициентов распределения воздух–вода (K_{AW}), н-октанол–вода (K_{OW}), поверхность раздела фаз воздух/вода–воздух (K_{IA}), поверхность раздела фаз вода/минералы–вода (K_m) для ХОЗ при стандартных температурах и соответствующие изменения их энтальпии при этих распределениях ($ДН_{ij}$)

ХОЗ	$\log K_{AW}$	$ДН_{AW}$	$\log K_{OW}$	$ДН_{OW}$	$\log K_{IA}$	$ДН_{IA}$	$\log K_m$	$ДН_m$
Единицы		кДж/моль		кДж/моль	М	кДж/моль	М	кДж/моль
T, °С	25		25		15		15	
п,п'ДДТ	-3,3	70,8	6,4	-15,3	-0,9	-97,8	-0,1	-19,9
п,п'ДДЕ	-2,7	62,4	5,7	-17,5	-1,5	-91,1	-0,7	-21,9
п,п'ДДД	-3,5	64,7	5,5	-18,2	-1,2	-93,9	-0,5	-22,0
б-ГХЦ	-3,6	51,4	3,8	-23,9	-0,2	-105,7	0,1	-42,2
г-ГХЦ	-4,3	54,7	3,8	-24,0	-0,3	-105,1	0,09	-38,5
ГХБ	-1,4	57,1	5,8	-17,2	-3,3	-70,0	-2,8	-5,4
ПХД 15	-2,2	56	5,2	-19,2	-2,6	-77,8	-2,1	-13,8
ПХД 28	-1,9	58,6	5,7	-17,5	-2,5	-79,3	-1,9	-13,3
ПХД 31	-2,0	60,3	5,6	-17,8	-1,8	-86,5	-1,4	-17,7
ПХД 52	-1,8	61,4	5,9	-17,0	-2,2	-81,9	-1,6	-13,5
ПХД 101	-2,0	64,3	6,4	-15,3	-2,0	-84,5	-1,4	-13,6
ПХД 105	-2,4	74	6,8	-13,8	-1,5	-90,3	-0,9	-8,9
ПХД 138	-2,2	68,3	6,7	-14,2	-1,3	-93,1	-0,6	-17,7
ПХД 153	-2,1	71,9	6,8	-13,9	-1,6	-89,5	-0,9	-11,1
ПХД 180	-2,1	71,6	7,2	-12,5	-1,1	-95,7	-0,3	-17,4
ТХДД	-3,1	72,4	6,8	-13,8	-0,6	-101,4	-0,001	-19,8
ПХДД	-4,0	82,8	7,4	-11,7	0,04	-108,4	0,7	-16,4
ОХДД	-3,6	87,6	8,2	-9,0	0,1	-109,0	0,8	-12,8
ПХДФ	-3,9	74	6,5	-14,8	-1,0	-96,5	-0,4	-13,9
ГХДФ	-3,7	82,5	7,5	-11,4	-0,2	-105,8	0,4	-14,3
ОХДФ	-4,1	88,4	8,0	-9,7	-0,5	-102,1	0,2	-5,8

Из результатов моделирования следует, что максимальные вклады в снижение суммарной фуигитивности для всех ХОЗ вносят органическая фаза покрова (от 0,004% для

б-ГХЦ до 99,884% для ОХДФ) и поверхность раздела лед–воздух, или вода–воздух (от 99,96% для б-ГХЦ до 0,095% для ОХДФ). Такой результат может быть справедлив для снежного покрова прибрежной Антарктиды, характеризующегося высоким содержанием общего органического углерода (до $9,7 \text{ мг л}^{-1}$ (DeFelice, 1999)). Поскольку содержание органического углерода в снегу снижается по мере удаления от побережья вглубь материка и на Южном полюсе достигает $0,4 \text{ мг л}^{-1}$ (Grannas, Shenson, Filley, 2004), то основной вклад в снижение фугитивности ХОЗ в снежном покрове районов Центральной Антарктиды вносит их адсорбция на поверхности раздела лед–воздух. Вклад органической фазы снежного покрова в концентрирование в снегу и во льду Антарктики органических загрязнителей, имеющих высокие значения K_{ow} , может быть доминирующим при плавлении и последующем замерзании этого покрова, поскольку высокомолекулярные составляющие органической фазы нерастворимы либо слабо растворимы в воде и трудно вымываются вместе с ней из покрова при его таянии. Так как многочисленные циклы плавление–замерзание характерны для ледников прибрежной Антарктиды, то можно ожидать обогащения этих ледников ХОЗ, имеющими высокие значения K_{ow} .

Вклад воздушной фазы покрова минимален среди других компонент и варьируется в зависимости от природы ХОЗ, температуры и диагенеза снега от $4 \times 10^{-9}\%$ до 0,26 %. Вклад водной фазы покрова изменяется от $2 \times 10^{-6}\%$ до 4,8%, в зависимости от этих факторов. Очевидно, что этот вклад максимален в старом снегу при температуре $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и будет возрастать при дальнейшем таянии снега. Из результатов статистического анализа зависимостей величины этого вклада от логарифмов коэффициентов распределения ХОЗ из таблицы 1 следует, что вклад водной фазы покрова снижается по мере возрастания значения $\log K_{ow}$ ХОЗ.

Вклад минеральной компоненты покрова изменяется от 0,003% до 1,8%. Необходимо отметить, что расчеты выполнены при максимальных значениях концентрации минералов в покрове и их удельной адсорбционной площади поверхности. Согласно (Legrand, Mayewski, 1997), вклад нерастворимых частиц в общую массу частиц в антарктическом льду составляет 2% (прибрежные районы) и 6% (центральные районы), тогда как вклады растворенных морских солей в эту массу составляют 85% и 36% соответственно. Так как адсорбция ХОЗ может происходить только на поверхности нерастворенных частиц минералов, то в реальности вклад минеральной составляющей снежного покрова в снижение фугитивности ХОЗ в покрове может быть на 1–2 порядка ниже полученного нами.

Зависимости относительного вклада компонент покрова в снижение суммарной фугитивности покрова для ХОЗ, характеризующихся максимальным вкладом этих компонент в величину f , от температуры покрова показаны на рис. 1а–д. Видно, что вклад воздушной, водной, органической и минеральной фаз покрова возрастает при увеличении температуры покрова, тогда как вклад поверхности раздела лед–воздух в уменьшение суммарной фугитивности снижается с ростом температуры. Вклад этой поверхности раздела и воздушной фазы снижается при диагенезе покрова, а вклад водной, органической и минеральной компонент значительно увеличивается в ходе этого процесса.

4. Изменение концентрации ХОЗ в снежном покрове в результате его диагенеза

Так как основной вклад в снижение фугитивности ХОЗ в снежном покрове вносит их адсорбция на поверхности раздела фаз воздух/вода или воздух/лед, то диагенез покрова приводит к возрастанию плотности снега, к соответствующему снижению удельной адсорбционной площади поверхности снега и к десорбции ХОЗ в граничный слой атмосферы. Хотя измерения изменений удельной площади поверхности снежного покрова и концентрации содержащихся в нем ХОЗ во времени в Антарктике не выполнялись, такие измерения для удельной площади поверхности снега были проведены во Французских Альпах, Канадской Арктике и на Шпицбергене в (Cabanès, Legagneux, Domine, 2003) и –

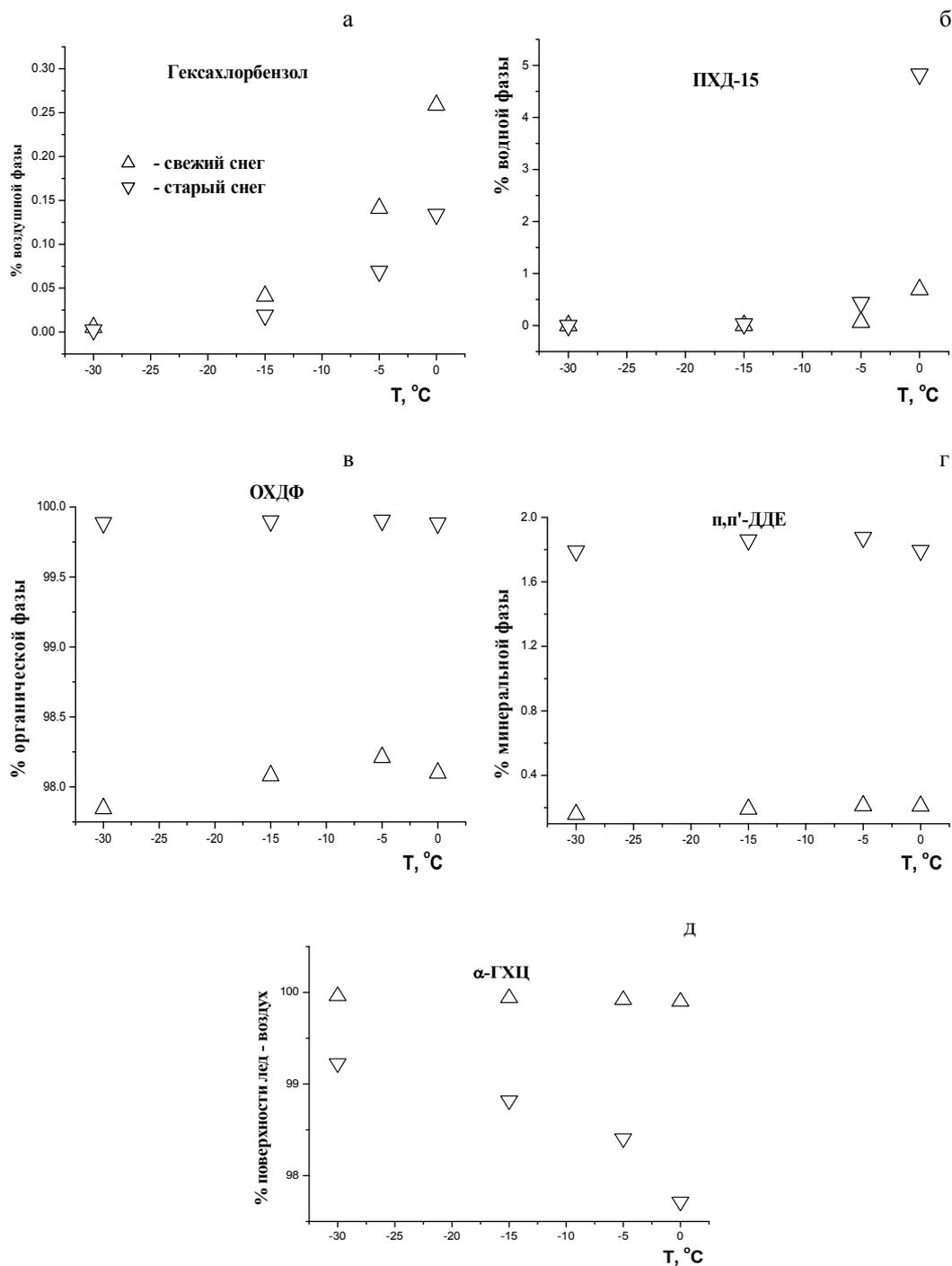


Рис. 1. Влияние температуры и диагенеза снежного покрова на вклад его фаз в распределение хлороорганических загрязнителей в этом покрове: а – ГХБ в воздушной фазе, б – ПХД-15 в водной фазе, в – ОХДФ в органической фазе, г – п,п'-ДДЕ в минеральной фазе, д – б-ГХЦ на поверхности раздела фаз лед/воздух.

для концентрации хлорсодержащих пестицидов и конгенов полихлордифенилов в снежном покрове и его плотности весной – в горах Норвегии (69,65 °СШ, 16,96 °ВД) в (Herbert, Villa, Halsall et al, 2005).

На рис. 2 приведены зависимости относительных удельных поверхностей снежного покрова от времени при 0 °С и при –3 °С, рассчитанных с использованием температурных коэффициентов эволюции удельной поверхности снега, полученных в (Cabanes, Legagneux, Domine, 2003), экспериментально полученная зависимость относительной плотности снежного покрова во времени (диапазон температур на глубине 20 см – от 0 °С до –3 °С из (Herbert, Villa, Halsall et al, 2005) и зависимости относительных концентраций б-ГХЦ, г-ГХЦ, п,п'-ДДЕ, ГХБ и конгенов ПХД (28, 52, 90/101, 118, 138, 153 и 180) от времени из (Herbert, Villa, Halsall et al., 2005). Видно, что изменение относительной плотности снежного покрова во времени из (Herbert, Villa, Halsall et al., 2005) (время полужизни, $\phi_{1/2C} = 115 \pm 17$ ч) лежит в диапазоне между предсказанными изменениями относительной площади поверхности снега при 0 °С и –3 °С (значения $\phi_{1/2C}$ равны 113 и 122 ч соответственно). Зависимости относительных концентраций ХОЗ в снежном покрове от времени из (Herbert, Villa, Halsall et al, 2005) также близки к рассмотренным выше зависимостям относительной плотности снежного покрова (Herbert, Villa, Halsall et al, 2005) и относительной удельной площади поверхности снега (Cabanes, Legagneux, Domine, 2003) от времени, несмотря на значительные различия в таких физико-химических параметрах ХОЗ, как их коэффициенты распределения K_{AW} , K_{OW} и K_{IA} (таблица 1) и константы скорости их разложения в воздухе (реакция с ОН радикалами) и в воде (гидролиз) (Handbook of environmental degradation rates, 1991). Среднее время полужизни ХОЗ из снежного покрова составляет 65 ± 35 ч и варьируется от 35 ч (ПХД-180) до 161 ч (п,п'-ДДЕ).

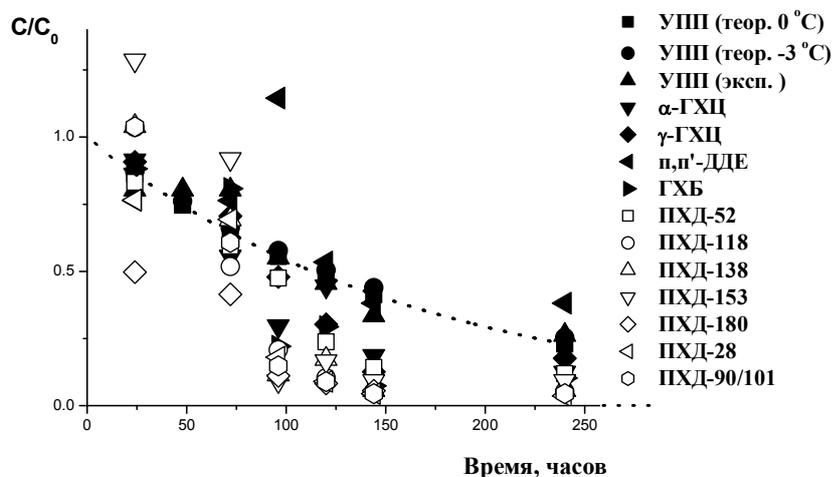


Рис. 2. Относительная удельная площадь поверхности снежного покрова и относительные концентрации в нем ХОЗ как функции времени по данным из (Herbert, Villa, Halsall et al, 2005) и (Cabanes, Legagneux, Domine, 2003)

Резонно предположить, что на значение $\phi_{1/2C}$ для ХОЗ в снежном покрове должны влиять величина K_{IA} соединения либо его летучесть: чем выше адсорбция ХОЗ на поверхности льда либо чем ниже его летучесть, тем выше должно быть его значение $\phi_{1/2C}$.

Так как хорошей характеристикой летучести слабополярных ХОЗ может быть значение их K_{OA} , то были проанализированы зависимости значений $\phi_{1/2}$ для ХОЗ от величин их $\log K_{IA}$ и $\log K_{OA}$. Оказалось, что значение $\phi_{1/2C}$ не зависит от параметра $\log K_{OA}$ (отрицательный наклон этой зависимости и коэффициент корреляции, $r = 0,139$), тогда как наблюдается слабая тенденция к росту $\phi_{1/2C}$ с увеличением значения $\log K_{IA}$ ($r = 0,158$). При отбрасывании двух крайних значений $\phi_{1/2C}$ получено следующее соотношение: $\phi_{1/2C} = 62,5 \pm 5,3 + (5,7 \pm 4,1) \log K_{IA}$ ($N = 9$, $r = 0,47$). Таким образом, кинетика десорбции ХОЗ из снежного покрова в пограничный слой воздуха соответствует кинетике процесса диагенеза этого покрова, она может быть предсказана на основе независимых измерений кинетики диагенеза при разных температурах, и период полужизни ХОЗ из покрова возрастает с увеличением значения $\log K_{IA}$ ХОЗ.

5. Временные изменения содержания ХОЗ в снежном покрове

Хотя первые измерения содержания ХОЗ в снежном покрове Антарктиды были выполнены почти 40 лет назад, известно лишь одно исследование изменения содержания ХОЗ вдоль вертикального профиля этого покрова в 1975 г. Образцы снега были отобраны вдоль шурфа глубиной 6 м на о. Доумер ($64^{\circ}51.3' \text{ЮШ}$, $63^{\circ}35.5' \text{ЗД}$) (Risebrough, Walker, Schmidt et al., 1976). Концентрация п,п'-ДДТ возрастала при увеличении глубины покрова от $0,5 \text{ пг г}^{-1}$ в верхних 0,5 м до 4 пг г^{-1} на глубине 3,5–4 м и затем уменьшалась до 2 пг г^{-1} на глубине 5,5–6 м. Концентрация п,п'-ДДЕ также возрастала с глубиной покрова, и профиль концентраций имел аналогичную куполообразную форму. Отношение п,п'-ДДТ к п,п'-ДДЕ составляло приблизительно 6,7 вдоль всего профиля. Аналогично, для концентрации ПХД, в основном – пентахлордифенилов, наблюдаются максимальное значение $1,2 \text{ пг г}^{-1}$ на глубине 3,5–4 м и снижение до $0,05\text{--}0,8 \text{ пг г}^{-1}$ за пределами этого интервала. Хотя профиль снега не датирован, используя карты плотности и аккумуляции снежного покрова Антарктики (Антарктика, Атлас океанов, 2005) и принимая значение аккумуляции 200 мм год^{-1} , а плотность снежно-фирнового покрова – $0,5 \text{ г см}^{-3}$ в районе отбора проб, получим датировку максимумов потока ХОЗ на снежный покров Антарктики: 1966 г. для ДДТ с ДДЕ и 1971 г. для УПХД. В Северном полушарии измерения содержания УПХД вдоль профиля снежного шурфа, охватывающего период с 1963 по 1993 гг., были выполнены в Канадской Арктике на о. Эллисмер ($80^{\circ}49'50'' \text{СШ}$, $72^{\circ}56'30'' \text{ЗД}$) (Gregor, Peters, Teixeira et al., 1995), и максимальный поток УПХД относится к 1967–1968 гг. Также из полученного в (Hermanson, Matthews, Iaksson et al., 2002) профиля концентраций конгенов ПХД в шурфе глубиной 40 м ледника Ломоносова (Шпицберген) следует, что максимум их содержания в снегу соответствует периоду 1950–1970 гг. В развитых странах Северного полушария смесь ПХД интенсивно выпускалась и использовалась с начала 1920-х до начала 1970-х годов, а ДДТ – с 1942 г. до начала 1970-х гг. Максимальные значения производства и использования ДДТ в США относятся к концу 1960-х гг. Таким образом, полученные максимумы потоков ДДТ и ПХД на поверхность снежного покрова Антарктики близки к таковым на поверхность снега в Арктике и к пиковым значениям производства и использования этих ХОЗ в Северном полушарии.

В (Bogillo, Bazylevska, 2007) приведены рассчитанные на основании многолетних измерений концентраций ХОЗ их периоды полужизни ($\phi_{1/2эфф}$) в таких абиотических компонентах экосистемы Антарктики, как воздух, морская вода, снежный покров и морской лед. Из этих данных следует, что существенное падение содержания ХОЗ в Антарктике на протяжении последних десятилетий наблюдается для УДДТ и УГХЦ в воздухе, морской воде и в снегу. Полупериоды исчезновения семейств УДДТ и УГХЦ близки в таких разных компонентах, как воздух, морская вода и снежный покров. Найденные периоды полужизни ХОЗ в различных компонентах Антарктики ($\phi_{1/2эфф}$) не соответствуют полупериодам их разложения ($\phi_{1/2}$) в воздухе, воде и донных отложениях в результате их реакций с радикалами ОН, гидролиза и микробиальных превращений. Например, значения

$\phi_{1/2}$ при 25 °С для б-ГХЦ равны 43 дня в воздухе, 1,9 г. в воде и 6,3 г. в донных отложениях, тогда как $\phi_{1/2\text{эфф}} \approx 3,2$ г. в воздухе, воде и снегу Антарктики. Аналогично, п,п'-ДДТ быстро разлагается в воздухе ($\phi_{1/2} = 2,3$ дня), не разлагается в воде и медленно разлагается в донных отложениях ($\phi_{1/2} = 4,4$ г.), но этот ХОЗ характеризуется близкими значениями $\phi_{1/2\text{эфф}}$ (3–5 лет) в воздухе, воде и снегу Антарктики. Таким образом, падение во времени уровня ХОЗ в мобильных абиотических компонентах Антарктики, и в частности в ее снежном покрове, отражает глобальное снижение их производства и применения в Южном полушарии.

6. Массообмен ХОЗ между воздухом и снежным покровом

Согласно гипотезе «холодной конденсации» (Wania, Mackay, 1993), низко- и умереннолетучие ХОЗ переносятся воздушным путем из районов их эмиссии в тропиках и средних широтах в холодные полярные регионы Арктики и Антарктики, где вследствие снижения летучести при низких температурах осаждаются и накапливаются в снежном покрове, почве, глубинных водах и донных отложениях океанов. Так как разложение ХОЗ в этих средах при низких температурах сильно замедляется, то расчеты, выполненные с помощью масс-балансовых многофазных моделей, предсказывают перераспределение ХОЗ – после десятков лет их эмиссии и последующего запрета или уменьшения их производства – из низких и умеренных широт в высокие широты и накопление в абиотических компонентах и биоте полярных регионов Земли (Scheringer, Wegmann, Fenner et al, 2000). В [Bogillo, Bazylevska, 2007] показано, что падение во времени уровня ХОЗ в мобильных компонентах Антарктики отражает глобальное снижение их производства и применения в Южном полушарии. Кроме того, полученные максимумы потоков ДДТ и ПХД на поверхность снежного покрова Антарктики близки к таковым на поверхность снега в Арктике и к пиковым значениям производства и использования этих ХОЗ в Северном полушарии. Все эти факты противоречат результатам моделирования перераспределения ХОЗ между умеренными и высокими широтами (Scheringer, Wegmann, Fenner et al., 2000). При предсказываемом этими моделями насыщении ХОЗ таких компонент экосистемы Антарктики, как вода Южного океана, снежный покров, почва, должно происходить изменение направления потоков ХОЗ из воздуха в эти компоненты на обратное.

Поток ХОЗ между воздухом и снежным покровом, F , определяется как градиент между концентрацией ХОЗ в граничном слое, C_A , и его концентрацией в снежном покрове, C_S , умноженный на скорость массообмена, v :

$$F = v \left(\frac{C_S \rho_S}{K_{SA}} - C_A \right) = v \left(\frac{C_S}{K_{IA} SSA} - C_A \right), \quad (14)$$

где c_S – плотность снега и K_{SA} – коэффициент распределения снег–воздух.

Величину v можно оценить при использовании двухслойной модели сопротивления Уитмена (Wania, Hoff, Jia et al., 1998):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_a} + \frac{1}{v_s K_{SA}}. \quad (15)$$

Скорость обмена со стороны воздуха, v_a , определяется как

$$v_a = \frac{k^2 U \ln(z_w / z_0)}{\ln(z_r / z_0)}, \quad (16)$$

где: k – постоянная Вон Кармана ($k = 0,4$), U – скорость ветра, z_w – высота, на которой измерялась скорость ветра ($z_w = 10$ м), z_r – стандартная высота ($z_r = 2$ м) и z_0 – шероховатость поверхности снега ($z_0 = 0,001$ м).

Скорость обмена со стороны снежного покрова, v_s , определяется как коэффициент диффузии ХОЗ в снегу, D_s , деленный на половину толщины покрова, h ($h = 40$ см). Величина D_s зависит от коэффициента диффузии ХОЗ в воздухе, D_a и плотности снега, в соответствии с эмпирическим соотношением, полученным в (Albert, Shultz, 2002):

$$D_s = D_a \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^n, \quad (17)$$

где ρ_l – плотность чистого льда и показатель степени $n = 1,5$.

Таблица 2. **Потоки воздух–снежный покров для ХОЗ в Антарктиде**

Место отбора проб	Дата	б-ГХЦ	г-ГХЦ	УГХЦ	УДДТ	УПХД	Ссылка
		пг м ⁻² с ⁻¹					
о. Аделаида (68°ЮШ,69°ЗД)	15.09.2001 г.		-3,04				1
	24.09.2001 г.	-0,47	-1,18	-1,65			1
	25.09.2001 г.	-0,47	-1,17	-1,64			1
	3.10.2001 г.	-0,52	-3,27	-3,79			1
ст. Ноймайер (70°ЮШ;8°ЗД)	Лето 1999/2000 г.	-0,46	-0,20	-0,66			2, 3
ст. Мизухо (71 °ЮШ,44 ВД)	май 1981 г.			-162	-27	-141	4
ст. Тоттуки	ноябрь 1981 г.			-72	-9,5	-49	4
Озеро Нуруми	сентябрь 1981 г.			-65	-9,5	65	4

1: (Dickhut, Cincinelli, Cochran et al., 2005);

2: (Lakaschus, Schrems, 2002);

3: (Lakaschus, Weber, Wania et al, 2002);

4: (Tanabe, Hidaka, Tatsukawa, 1983) .

Большинство проб снега, в которых измерялось содержание ХОЗ, было отобрано в районах прибрежной Антарктиды. Как следует из (Аверьянов, 1990) и (Антарктика, Атлас океанов, 2005), старый снег в этих регионах имеет плотность от 0,35 до 0,40 г см⁻³. Значение SSA может быть оценено на основании ее зависимости от плотности снега. Нами найдено следующее эмпирическое соотношение между этими параметрами для 9-ти проб снега, изученных в (Domine, Salvatori, Legagneux et al, 2006): $SSA = 78,3 + 681 \times \exp(-c_s/0,132)$; $N = 9$; $r = 0,864$. Таким образом, величина SSA снежного покрова прибрежной Антарктиды может изменяться от 111 до 126 см² г⁻¹. При оценках потоков снег/воздух использовались три контрольных значения SSA: 100, 1000 и 10 000 см² г⁻¹. В расчетах принята средняя скорость ветра, $U = 7$ м с⁻¹, и температура воздуха, $T = -10$ °С. Значения K_{IA} для ХОЗ при этой температуре были рассчитаны при использовании данных из таблицы 1, а коэффициенты диффузии ХОЗ в воздухе вычислены на основании соотношений из (Schwarzenbach, Gshwend, Imboden, 2003). При оценке потоков ХОЗ в системе снежный покров–воздух использованы значения концентраций ХОЗ в снегу и воздухе из (Lakaschus, Weber, Wania et al., 2002), (Dickhut, Cincinelli, Cochran et al., 2005), (Tanabe, Hidaka, Tatsukawa, 1983) и (Lakaschus, Schrems, 2002).

Оцененные потоки б- и г-ГХЦ, УДДТ и УПХД при $SSA = 1000$ см² г⁻¹ приведены в табл. 2. Полученный отрицательный знак этих потоков свидетельствует о преимущественно

чистом осаждении ХОЗ из воздуха на снежный покров. Испарение ХОЗ из этого покрова в воздух наблюдается только для УГХЦ и УПХД на озере Нуруме в 1981 г. Величина потоков б- и г-ГХЦ из воздуха на снег снизилась за период с 1981 г. по 2000 г., и обмен воздух–снег стал близок к равновесному в настоящее время. Повторный расчет потоков при $SSA = 100$ и $10000 \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$ подтверждает эти выводы.

Таким образом, снежно-фирновый покров Антарктики действует как глобальный сток для ХОЗ. Общее количество ХОЗ, осажденных на снежный покров Антарктиды за период с 1980 по 2006 г., можно оценить, используя временные тренды ХОЗ в снегу Антарктиды из (Bogillo, Bazylevska, 2007) и среднюю годовую аккумуляцию снега на поверхность континента ($2,0 \times 10^{15} \text{ кг год}^{-1}$) (Аверьянов, 1990). Эти количества составляют 4,2 т для УДДТ и 14,5 т для УГХЦ. Альтернативные оценки можно выполнить, предполагая существование равновесия в процессе обмена ХОЗ между воздухом и снегом и используя временные тренды ХОЗ в воздухе Антарктиды из (Bogillo, Bazylevska, 2007), а также значения K_{IA} для ХОЗ из таблицы 1 и величину $SSA = 100 \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$ для фирнизованного снега. В этом случае вычислены: 7,3 тонны УДДТ, 87 тонн УГХЦ, 6 тонн УПХД и 54 кг ГХБ в снежном покрове Антарктиды. Оба подхода приводят к количествам осажденных ХОЗ одного и того же порядка. Хотя вычисленные количества ХОЗ, осажденных на снежный покров Антарктиды, крайне незначительны по сравнению с их эмиссией в Южном полушарии, их вторичная эмиссия в океан и воздействие на биоту Южного океана может осуществляться после таяния ледников прибрежной зоны Антарктиды, откола айсбергов в этой зоне и последующего их таяния. Действительно, как следует из (Аверьянов, 1990), основной отрицательный вклад в баланс снежно-ледового покрова Антарктиды вносят таяние шельфовых ледников ($370 \text{ км}^3 \text{ год}^{-1}$) и откол айсбергов ($2200 \text{ км}^3 \text{ год}^{-1}$). Так как годовая аккумуляция снега в прибрежных районах Антарктиды достигает от 30 до 60 см год^{-1} (Аверьянов, 1990), то от 15 до 30 м верхней части айсбергов в Южном океане могут быть обогащены ХОЗ после 50 лет их непрерывной эмиссии из регионов низких и средних широт в Антарктиду.

7. Влияние изменений климата в районе Антарктического полуострова на поведение ХОЗ

Метеорологические наблюдения в районе Антарктического полуострова указывают на тренд увеличения средней годовой температуры воздуха на $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ за последние 50 лет. Например, на ст. Академик Вернадский (бывшая ст. Фарадей) ($65^\circ 15' \text{ ЮШ}$, $64^\circ 16' \text{ ЗД}$) этот рекорд потепления составляет $+5,7 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ за 100 лет, главным образом за счет потепления австралийской зимой ($+11,0 \pm 9,0 \text{ }^\circ\text{C}$ за 100 лет). Потепление воздуха на градус приводит к увеличению скорости аккумуляции снега на $12,5 \text{ мм в.э. год}^{-1}$. Поэтому одним из ожидаемых эффектов глобального потепления в Антарктиде на поведение ХОЗ является усиление их атмосферной циркуляции.

Несмотря на возросшую скорость аккумуляции снега, повышение температуры воздуха в районе Антарктического полуострова вызывает возрастание скорости таяния его прибрежных ледников и отступление их границы таяния на юг. Действительно, как следует из анализа аэрофотоснимков 244 ледников за период с 1945 по 2004 г. (Cook, Fox, Vaughan et al., 2005), для 212 (87%) из них наблюдается сокращение площади, скорость таяния возросла в 2000–2004 гг. до 50 м в год, а граница таяния ледников сместилась от севернее 64° ЮШ в 1945 г до $68\text{--}70^\circ \text{ ЮШ}$ в 1965 г.

Таяние ледников в районе Антарктического полуострова должно приводить к реэмиссии содержащихся в них ХОЗ в воздух и с талой водой – в воду озер на материке и прилегающих островах, а также в прибрежные воды Южного океана. Для подтверждения этого предположения мы использовали оцененные и предсказанные максимальные общие потоки талой воды с ледников Антарктического полуострова (ЛВ) ($5,8 \text{ Гт год}^{-1}$ в 1950 г.,

20 Гт год⁻¹ в 2000 г. и 56 Гт год⁻¹ в 2050 г. (Vaughan, 2006)) и получили соотношение между временем и величиной ЛВ: $LВ = 0,5 \times [Год] - 972$; $r = 0,968$. Используя это соотношение, мы оценили размеры возможной эмиссии ХОЗ из тающих ледников в прибрежные воды Антарктического полуострова за период 1980–2030 г. Она составляет 760 кг для УДДТ (концентрация в снегу из (Risebrough, Walker, Schmidt et al., 1976)), 23 кг для УДДТ, 304 кг для УПХД и 4550 кг для УГХЦ (концентрации в снегу из (Tanabe, Hidaka, Tatsukawa, 1983)).

Из временных трендов содержания УДДТ в воздухе над Антарктидой и в водах Южного океана, полученных в (Bogillo, Bazylevska, 2007), следует, что к 2001–2002 гг. соединения семейства ДДТ в этих компонентах экосистемы Антарктики должны отсутствовать. Действительно, как следует из (Chiuchiolo, Dickhut, Cochran et al., 2004), ДДТ, ДДЕ и ДДД не обнаружены в воздухе в окрестности ст. Пальмер (68 °ЮШ, 69 °ЗД) на протяжении австралийской зимы и лета 2001–2002 гг. Однако эти соединения были идентифицированы в морском фитопланктоне 15 января 2002 г. в поверхностных водах у берега в районе Артур Харбора. На состав поверхностных вод в этом районе существенное влияние на протяжении лета оказывают талые воды прибрежного ледника. Анализ этих вод показал наличие значительных количеств УДДТ, растворенных (0,14–0,56 нг л⁻¹) и связанных с твердыми частицами (0,01–0,04 нг л⁻¹) (Chiuchiolo, Dickhut, Cochran et al., 2004). Таким образом, сток талых вод ледника, лед которого ранее был загрязнен УДДТ, приводит к накоплению этих соединений в фитопланктоне прибрежных вод океана.

О влиянии таяния ледников Антарктики на накопление хлорорганических пестицидов в фитопланктоне прибрежных вод также свидетельствуют результаты анализа УДДТ и УГХЦ в диатомовых водорослях в бухте Адмиралти о. Кинг Джорж и вокруг Южно-Оркнейских островов (Lukowski, Ligowski, 1987). Максимальные концентрации этих пестицидов в фитопланктоне получены для образцов из бухты Адмиралти, наиболее подверженной стоку талых вод прилегающих ледников. В связи с этим авторы указывают на наличие «цикла задержки» между временем локального осаждения пестицидов со снегопадом и моментом их попадания в морские экосистемы.

Как следует из результатов анализа двух кернов донных отложений озер на о. Кинг Джорж, Западная Антарктика (Sun, Yin, Pan et al., 2005), в керне отложений озера, подверженного стоку талых вод прилегающего к нему ледника, на временной зависимости потока аккумуляции ДДТ наблюдается аномальный пик в 1980-х вместе с ожидаемым пиком в 1960-х. В керне отложений из озера, в которое сток талых вод с ледников не происходит, наблюдается регулярное снижение потока аккумуляции ДДТ после пикового значения в 1960-х. Разница в профилях потоков ДДТ в двух этих кернах объяснена авторами региональным потеплением климата в 1980-х и реэмиграцией ДДТ, накопленного во льду ледника вместе с его талыми водами. Из приведенных выше данных следует, что таяние ледников Антарктического полуострова в условиях современного глобального потепления может быть существенным источником вторичной эмиссии ХОЗ в экосистемы озер континента, островов и прибрежных вод Южного океана.

Литература

- Аверьянов В. Г.** Гляциоклиматология Антарктиды. – Л. – Гидрометеиздат. – 1990. – 198с.
- Антарктика, Атлас океанов.** СПб.– МО РФ, ВМФ. – 2005. – т. 6. – 299 с.
- Савельев Б. А.** Физика, химия и строение природных льдов и мерзлых горных пород. – М. – Изд. Моск. ун-та. – 1971. – 507 с.
- Albert M. R., Shultz E. F.** Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland. // *Atmos. Environ.* – 2002. – V. 36. – P. 2789–2797.
- Bales R. C., Valdez M. P., Dawson G. A.** Gaseous deposition to snow: 2. Physical-chemical model for SO₂ deposition. // *J. Geophys. Res.* – 1987. – V. 92. – P. 9789–9799.

- Beyer A., Wania F., Gouin T. et al.** Selecting internally consistent physical-chemical properties of organic compounds. // *Environ. Toxicol Chem.* – 2002. – V. 21. – P. 941–953.
- Bogillo V. I., Bazylevska M. S.** Variations of organochlorine contaminants in Antarctica, in «The fate of persistent organic pollutants in the environment», E. Mehmetli, B. Koumanova (eds.). – Berlin. – Springer. – 2007. – P. 251–267.
- Cabanes A., Legagneux L., Domine F.** Rate of evolution of the specific surface snow layers. // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37. – P. 661–666.
- Chiuchiolo A. L., Dickhut R. M., Cochran M. A. et al.** Persistent organic pollutants at the base of the Antarctic food web. // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 3551–3557.
- Cook A. J., Fox A. J., Vaughan D. G. et al.** Retreating glacier fronts on the Antarctic Peninsula over the past half-century // *Science.* – 2005. – V. 308. – P. 541–544.
- DeFelice T. P.** Chemical composition of fresh snowfalls at Palmer Station, Antarctica. // *Atmos. Environ.* – 1999. – V. 33. – P. 155–161.
- Dickhut R. M., Cincinelli A., Cochran M. et al.** Atmospheric concentrations and air-water flux of organochlorine pesticides along the Western Antarctic Peninsula. // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 465–470.
- Domine F., Cabanes A., Taillandier A. S. et al.** Specific surface area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy. // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35. – P. 771–780.
- Domine F., Salvatori R., Legagneux L. et al.** Correlation between the specific surface area and the short wave infrared (SWIR) reflectance of snow. // *Cold Regions Sci. Technol.* – 2006. – V. 46. – P. 60–68.
- Goss K. U., Schwarzenbach R. P.** Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33. – P. 3390–3393.
- Goss K. U., Schwarzenbach R. P.** Adsorption of a diverse set of organic vapors on quartz, CaCO₃, and δ -Al₂O₃ at different relative humidities. // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2002. – V. 252. – P. 31–41.
- Goss K. U., Buschmann J., Schwarzenbach R. P.** Adsorption of organic vapors to air-dry soils: model predictions and experimental validation. // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 3667–3673.
- Grannas A. M., Shenson P. B., Filley T. R.** Photochemistry and nature of organic matter in Arctic and Antarctic snow. // *Global. Biochem. Cycl.* – 2004. – V. 18. – doi: 10.1029/2003GB002133.
- Gregor D. J., Peters A. J., Teixeira C. et al.** The historical residue trend of PCBs in the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada. // *Sci. Total Environ.* – 1995. – V. 160. – P. 117–126.
- Handbook of environmental degradation rates**, edited by P. H. Howard, R. S. Boethling, W. F. Jarvis et al. – New York. Lewis Publishers, Chelsea. – 1991. – 392 P.
- Hansen K. M., Halsall C. J., Christensen J. H.** A dynamic model to study the exchange of gas-phase persistent organic pollutants between air and a seasonal snowpack. // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40. – P. 2644–2652.
- Herbert B. M. J., Villa S., Halsall C. J. et al.** Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 2998–3005.
- Hermanson M. H., Matthews K. A., Iaksson E. et al.** Conginer profiles of polychlorinated biphenyls in firn and ice from Lomonosovfonna, Svalbard. // *Amer. Geophys. Union Fall Meet.* – San Francisco. – December 2002.
- Lakaschus S., Schrems O.** Air-snow/firn transfer of HCHs at Neumayer station/ Antarctica. // *Abstracts of SETAC-2002.*
- Lakaschus S., Weber K., Wania F. et al.** The air-sea equilibrium and time trend of hexachlorocyclohexanes in the Atlantic Ocean between the Arctic and Antarctica. // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V. 36. – P. 138–145.
- Legrand M., Mayewski P.** Glaciochemistry of polar ice cores: a review. // *Rev. Geophys.* – 1997. – V. 35. – P. 219–243.
- Lei Y. D., Wania F.** Is rain or snow amore efficient scavenger of organic chemicals? // *Atmos. Environ.* – 2004. – V. 38. – P. 3557–3571.

- Lukowski A. B., Ligowski R.** Cumulation of chloroorganic insecticides by Antarctic marine diatoms. // *Polish Polar Res.* – 1987. – V. 8. – P. 167–177.
- Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. C.** Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. – New York. – Lewis Publ., Boca Raton. – 1995. – V. 1–5.
- Nguyen T. H., Goss K.-U., Ball W. P.** Polyparameter linear free energy relationships for estimating the equilibrium partition of organic compounds between water and the natural organic matter in soils and sediments // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. V. 39. – P. 913–924.
- Platts J. A., Butina O., Abraham M. H. et al.** Estimation of molecular linear free energy relation descriptors using a group contribution approach. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1999. – V. 39. – P. 835–845.
- Risebrough R. W., Walker W. I., Shmidt T. T. et al.** Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica. // *Nature.* – 1976. – V. 364. – P. 738–739.
- Roth C. M., Goss K.-U., Schwarzenbach R. P.** Adsorption of a diverse set of organic vapors on the bulk water surface. // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2002. – V. 252. – P. 21–30.
- Roth C. M., Goss K.-U., Schwarzenbach R. P.** Sorption of diverse organic vapors to snow. // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 4078–4084.
- Scheringer M., Wegmann F., Fenner K. et al.** Investigation of the cold condensation of persistent organic pollutants with a global multimedia fate model. // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34. – P. 1842–1850.
- Schwarzenbach R. P., Gshwend P. M., Imboden D. M.** Environmental organic chemistry. – New York. – Wiley. – 2003. – 1313 P.
- Sun L. G., Yin X. B., Pan C. P. et al.** A 50-years record of dichloro-diphenyl-trichloroethanes and hexachlorocyclohexanes in lake sediments and penguin droppings on King George Island, Maritime Antarctic. // *J. Environ. Sci.* – 2005. – V.17. – P. 899–905.
- Tanabe S., Hidaka H., Tatsukawa R.** PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in antarctic atmosphere and hydrosphere. // *Chemosphere.* – 1983. – V. 12. – P. 277–288.
- Valsaraj K. J.** Binding constants for non-polar hydrophobic organics at the air-water interface: comparison of experimental and predicted values. // *Chemosphere.* – 1988. – V. 17. – P. 2049–2053.
- Vaughan D. G.** Recent trends in melting conditions on the Antarctic Peninsula and their implications for ice-sheet mass balance and sea level. // *Arctic, Antarct., Alpine Res.* – 2006. – V. 38. – P. 147–152.
- Wania F., Mackay D.** Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. // *Ambio.* – 1993. – V. 22. – P. 10–18.
- Wania F.** Modelling the behaviour of non-polar organic chemicals in an ageing snow pack. // *Chemosphere.* – 1997. – V. 35. – P. 2345–2363.
- Wania F., Hoff J. T., Jia C. Q. et al.** The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals. // *Environ. Pollut.* – 1998. – V. 102. – P. 25–41.