Оригинальная статья / Original article
УДК 504.054: 543.399

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИСТЕМЕ «СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ – ИСТОЧНИК ВЫБРОСОВ»

© Л.И. Белых*, Н.И. Янченко**
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

РЕЗЮМЕ. ВВЕДЕНИЕ. Проблема техногенного загрязнения объектов окружающей среды диктует необходимость изучения состава и распределение канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в системе «снежный покров – источник выбросов». **МЕТОДЫ.** Использованы методы снегохимической съемки и хромато-масс-спектрометрии, корреляционный анализ. **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** На основе полученных и литературных данных проанализирован состав приоритетных 16 ПАУ в снежном покрове ряда промышленных городов России и в выбросах от организованных источников производств алюминия, теплоэнергетики, переработки древесины, автотранспортных средств. Показано соответствие составов полициклических ароматических углеводородов в снежном покрове городов, на территории которых расположены алюминиевые заводы. Найдены линейные корреляции между составами ПАУ в сопряженных объектах системы «снежный покров – источник выбросов» в зависимости от источника загрязнения. **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Доказана специфичность состава ПАУ в выбросах производства алюминия по сравнению с другими источниками загрязнения, что позволяет проводить их мониторинг по такому индикатору техногенных выбросов, как снежный покров.
Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, снежный покров, источники выбросов, производство алюминия.

Формат цитирования: Белых Л.И., Янченко Н.И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе «снежный покров – источник выбросов» // XXI век. Техносферная безопасность. 2016. Т. 1. № 4. С. 10–22.

DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE "SNOW COVER – EMISSION SOURCE" SYSTEM

L.I. Belykh, N.I. Yanchenko
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., 664074, Irkutsk, Russia.

ABSTRACT. INTRODUCTION. Technogenic pollution of the environment requires studying the composition and distribution of cancerogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the 'snow cover-emission source' system. **METHODS.** The research is based on the methods of snow and chemical survey, chromate-mass spectrometry, correlation analysis. **RESULTS AND DISCUSSION.** Based on the research data, we analyzed the composition of 16 PAH in the snow cover of some industrial cities of Russia and in emissions produced by aluminum industry, power plants, wood processing plants and cars. The article presents the correlation of compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow cover of cities where there are aluminum plants. We identified the linear correlations between PAH compositions in interconnected objects of the 'snow cover-emission source' system depending on the type of a pollution source. **CONCLUSION.** The specific nature of a PAH composition in emissions produced by aluminum plants in comparison with other pollution sources was proved. It allows us to monitor them by such an indicator as a snow cover.
Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, snow cover, source emissions, aluminum production

For citation: Belykh Larisa I., Yanchenko Nataliya I. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the "snow cover – emission source" system. *XXI century. Technospheresafety.* 2016, vol. 1, no. 4, pp. 10–22. (In Russian).

*Белых Лариса Ивановна, доктор химических наук, профессор кафедры промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности, e-mail: bgd@istu.irk.ru
Belykh Larisa I., Doctor of Chemistry, Professor of Industrial Ecology and Life Safety Department, e-mail: bgd@istu.irk.ru
**Янченко Наталья Ивановна, доктор технических наук, профессор кафедры биотехнологии и биоинформатики, e-mail: fduecn@bk.ru
Yanchenko Natalia I., Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Biotechnology and Bioinformatics Department, e-mail: fduecn@bk.ru

Введение

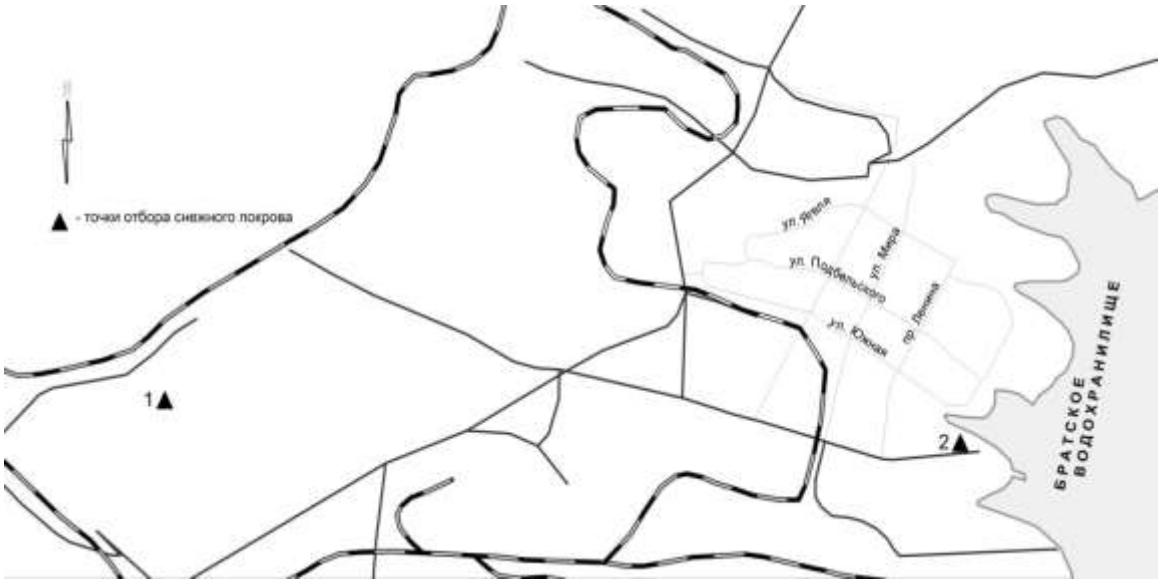
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к приоритетным загрязняющим веществам, которые проявляют канцерогенные и мутагенные свойства и контролируются во многих объектах среды. По международным стандартам контролю подлежит определение 16 соединений разных физико-химических и биологических свойств. В России сохраняется практика мониторинга наиболее сильного канцерогенного индикатора группы ПАУ – бенз(а)пирена (Б(а)П), для которого разработана система нормативных оценок [1–3]. В Государственных докладах «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» (МПР РФ, 1993–2015 гг.) выявляется многолетняя динамика «большой» степени (более 10 ПДК) содержания Б(а)П в атмосферном воздухе многих городов России, особенно Сибири и Дальнего Востока. При этом в неудовлетворительном состоянии находится контроль и оценивание ПАУ в компонентах техносферы, в частности источниках образования канцерогенных соединений. Известно, что наиболее информативным объектом, отражающим источники выбросов и состояние атмосферного воздуха, является снежный покров (СП) [4]. Он за длительный период времени (от 4 до 8 месяцев в зависимости от региона) накапливает атмосферные примеси и относится к надежным объектам для изучения загрязнения промышленных центров [5–9]. **Целью работы** было изучение состава и распределение приоритетных 16 ПАУ в системе «снежный покров – источник выбросов» промышленных городов России.

Район, объекты и методы исследования

Территория исследования расположена в районах выбросов промышленных предприятий г. Братска. Координаты города: широта 56° 07' с.ш., долгота 101° 35' в.д. Природно-географическое положение города отличает крупнохолмистый, с перепадами высот от 402 до 670 м рельеф, который не способствует рассеиванию выбросов. В зимние месяцы преобладают ветры западного направления с повторяемостью 26,7%, формирующие выбросы в основном на селитебные территории. В среднем за год выпадает 369 мм осадков, из которых 25% приходится на холодный и 75% – на теплый период. Устойчивый снежный покров сохраняется с октября–ноября по февраль–март [10].

Крупные предприятия на территории города: Братский алюминиевый завод (ОАО «РУСАЛ Братск»); завод ферросплавов (ООО «БФЗ»); целлюлозно-бумажный комбинат (ЦБК); ТЭЦ; котельные, а также частный сектор с печным отоплением; развитая автотранспортная сеть. Планировка городских поселков, расположенных в основном на берегу Братского водохранилища, не обеспечивает минимальных воздействий выбросов источников промышленных предприятий и транспорта. Это создает значительные проблемы загрязнения атмосферного воздуха г. Братска, в частности Б(а)П, среднегодовое содержание которого, например, в 2015 г. превышало ПДК в 6,7 раза[1].

[1]Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2015 году». Иркутск: ООО Издательство «Время странствий», 2016. 316 с.
The state report "About the state and environmental protection in Irkutsk region in 2015", Irkutsk, Wremya stranstwi Publ., 2016, 316 p.



Карта-схема расположения пунктов опробования (п.о.) снежного покрова на территории г. Братска
The schematic map of the location of areas with sample snow cover in Bratsk

Для сравнительных оценок использованы результаты исследований снежного покрова ряда городов России. Так, особенностями городов Шелехов и Новокузнецк является нахождение на их территориях алюминиевых заводов, соответственно ОАО «РУСАЛ Иркутский алюминиевый завод» и ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод». Кроме того, там расположены предприятия металлургии, ТЭЦ, производства строительных материалов, транспортные системы, частный сектор отопления твердыми видами топлива. Промышленный центр города Сыктывкар Республики Коми формируют предприятия ЦБК, ТЭЦ, автотранспортная сеть. Город Благовещенск Амурской области имеет на своей территории ТЭЦ, котельные, отопление частного сектора, развитую сеть автомобильного транспорта.

Объектами исследования были твердые осадки снежного покрова (ТОС), отобранного в двух пунктах опробования (п.о.) на территории г. Братска (рисунок).

Первый пункт опробования (п.о. 1) расположен в санитарно-защитной зоне в 0,5 км от алюминиевого завода. Второй пункт опробования (п.о. 2) находится на берегу Братского водохранилища в Центральном округе недалеко от Речного порта. Это место удалено примерно на 13 км от алюминиевого и на 2 км от целлюлозно-бумажного заводов. Влияние выбросов ЦБК с технологиями переработки древесины возможно на снежный покров п.о. 2.

Методы исследований включали отбор проб снежного покрова в конце февраля 2015 г. в виде кернов по всей глубине залегания по рекомендациям[2].

Снег растапливали в стеклянной емкости при комнатной температуре, фильтровали через фильтр «синяя лента», высушили на воздухе твердый осадок. Из него выделяли ПАУ методом экстракции дихлорметаном, который сушили и упаривали. Определение соединений проводили методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС), используя газовый

[2]РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Госгидромет, МЗСССР, 1991. 693 с.
Guide to air pollution control RD 52.04.186-89. Moscow, Gosgidromet, MZUSSR Publ., 1991, 693 p.

хроматограф «Focus» с масс-спектрометрическим детектором DSQ. Концентрации рассчитывали с помощью метода внутреннего стандарта. Погрешность определения не превышает ± 25% при P= 95%. Подготовка и анализ проб выполнены в аккредитованной лаборатории Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва).

Проведена сравнительная оценка полученных результатов анализа с известными литературными данными, отличающимися определением ПАУ не только в ТОС, но и в талой снеговой воде. Такое сравнение допустимо, так как, согласно данным работ [6, 8], до 70–90% соединений от суммарного количества обнаруживается в твердой фазе.

Статистические методы обработки результатов исследования включали расчет коэффициентов корреляции r_{xy} с помощью стандартных программ для числа степеней свободы f = n – 2, где n – число результатов анализа при уровне значимости α, принимаемым для значений в диапазоне 0,05–0,001 по двухстороннему табличному критерию [11].

Результаты и их обсуждение

Состав ПАУ в снежном покрове. Результаты определения ПАУ в ТОС г. Братска в сравнении со снежными покровами, изученными в других городах, приведены в табл. 1.

Во всех объектах идентифицировано от 7 до 14 приоритетных соединений, из которых 70–90% от суммарного количества приходится на 3–4-ядерные аналоги (флуорантен, пирен, фенантрен). В образцах п.о.1 и п.о. 2 г. Братска найдено, соответственно, 13 и 14 соединений. Данные пробы, отобранные в местах влияния выбросов от различных производств, содержат практически равные суммарные массовые концентрации ПАУ. Кроме них, определены также не канцерогенные бенз(е)пирен и перилен с большими примерно в два раза содержаниями в пробе п.о. 2. Концентрации самого сильного канцерогена Б(а)П в пробах различаются более двух раз с преобладанием в п.о. 1, расположенного в санитарно-защитной зоне алюминиевого завода. Содержание Б(а)П в ТОС превышает известный уровень на незагрязненной территории Иркутской области (0,001–0,003 мкг/г) [5]. Это предопределяет высокую канцерогенную опасность снежного покрова для почв, так как у Б(а)П самая большая относительная канцерогенная активность в составе 16 ПАУ [12].

Сравнение составов ПАУ в снежном покрове г. Шелехова, изученных в 1996 и 2012 годах (см. табл. 1), показывает хорошее соответствие между собой, особенно по содержанию Б(а)П. В то же время на заводе систематически проводится технологическая модернизация [13].

Особенностью загрязнения снежного покрова г. Новокузнецка является сильная зависимость качественного и количественного состава ПАУ от места отбора проб. Так, концентрация Б(а)П в пробах снежного покрова из пунктов наблюдения загрязнения вблизи и вдали от алюминиевого завода уменьшается соответственно до 40 раз, а суммы ПАУ – более чем в 100 раз.

Сравнение суммарного содержания ПАУ в снежном покрове для городов Шелехов и Сыктывкар показывает различие влияния выбросов от алюминиевого завода и ЦБК до 30 раз. На территории г. Благовещенска загрязнение снежного покрова ПАУ значительно меньше по сравнению с промышленными городами.

Том 1, № 4 2016 XXI ВЕК. ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
Vol. 1, no. 4 2016 XXI CENTURY. TECHNOSPHERE SAFETY ISNN 2500-1582

Таблица 1

Table 1

Состав приоритетных 16 ПАУ в снежном покрове промышленных городов

Structure of priority 16 PAH in the snow cover of industrial cities

ПАУ (сокращение) / PAH (abbreviations)	Относительное содержание от суммарного количества, % / Relative contents from the total quantity, %							
	Братск / Bratsk		Шелехов / Shelekhov		Новокузнецк/ Novokuznetsk		Сыктывкар / Syktyvkar	Благовещенск / Blagoveshchensk
	п.о. 1	п.о. 2	вблизи завода / near the plant	вблизи завода / near the plant	вблизи завода / near the plant	вдали от завода / far from the plant	в зоне выбросов ЦБК / in the emissions zone of a pulp and paper mill	в зоне выбросов ТЭЦ / in the emissions zone emissions of a combined heat and power plant
	I-СП*	II-СП	III-СП	IV-СП	V-СП	VI-СП	VII-СП	VIII-СП
Нафталин (НФ) / Naphthalene	0,3	0,03	–	–	–	–	–	–
Аценафтилен (Ац-лен) / Atsenaftilen	**	–	–	–	–	–	–	–
Аценафтен (Ац-ен) / Atsenaften	0,5	0,5	–	–	–	–	–	–
Флуорен (Фл) / Fluoren	0,6	0,9	–	–	–	–	–	–
Фенантрен (Фен) / Phenanthren	19	20	13	24	17	57	80	3,5
Антрацен (А) / Anthracene	-	1,8	1,2	2,8	1,3	1,4	0,4	0,3
Флуорантен (Флу) / Fluoranthene	33	34	20	16	25	2,1	6,5	7,2
Пирен (П) / Pyrene	23	23	20	7,9	24	–	4,5	4,4
Бенз(а)антрацен (Б(а)А) / Benz(a)anthracene	1,8	-	4,2	7,5	0,4	–	1,0	5,5
Хризен (Хр) / Chrysene	0,9	11	11	11	16	11	3,4	2,1
Бенз(в)флуорантен(Б(в)Флу) / Benz(v)fluoranthene	15	5,2	11	10	7,3	7,0	1,8	2,7
Бенз(к)флуорантен(Б(к)Флу) / Benz(k)fluoranthene	0,3	0,4	3,2	3,7	2,8	10	0,7	1,7

Примечание: * – обозначение проб снежного покрова (СП); ** – данные отсутствуют.
Note: * – designation of tests of the snow cover (SC); ** – data are absent

Таблица 2

Коэффициенты корреляции r_{xy} между составами (профиль) ПАУ в снежном покрове (СП) промышленных городов с разными производствами

Table 2

Coefficients of the correlation of r_{xy} between structures (profile) of PAH in snow cover (SC) of industrial cities with different industries

Проба СП Город / SC sample City	I-СП* Братск / I-SC Bratsk	II-СП Братск / II-SC Bratsk	III-СП Шелехов / III-SC Shelekhov	IV-СП Шелехов / IV-SC Shelekhov	V-СП Новокузнецк / V-SC Novokuznetsk	VI-СП Новокузнецк / VI-SC Novokuznetsk	VII-СП Сыктывкар / VII-SC Syktyvkar	VIII-СП Благовещенск / VIII-SC Blagoveshchensk
I-СП* Братск / Bratsk	1	–	–	–	–	–	–	–
II-СП Братск / Bratsk	0,932 0,001**	1	–	–	–	–	–	–
III-СП Шелехов / Shelekhov	0,899 0,001	0,908 0,001	1	–	–	–	–	–
IV-СП Шелехов / Shelekhov	0,726 0,01	0,753 0,001	0,779 0,001	1	–	–	–	–
V-СП Новокузнецк / Novokuznetsk	0,878 0,001	0,962 0,001	0,955 0,001	0,757 0,001	1	–	–	–
VI-СП Новокузнецк / Novokuznetsk	0,312 н/з***	0,346 н/з	0,323 н/з	0,762 0,001	0,365 н/з	1	–	–
VII-СП Сыктывкар / Syktyvkar	0,408 н/з	0,438 н/з	0,346 н/з	0,770 0,001	0,407 н/з	0,951 0,001	1	–
VIII-СП Благовещенск / Blagoveshchensk	-0,058 н/з	-0,060 н/з	-0,132 н/з	-0,118 н/з	-0,090 н/з	-0,093 н/з	-0,049 н/з	1

Примечание: * – обозначения проб снежного покрова (СП), см. табл. 1; ** – уровень значимости (α); ***н/з – корреляция статистически незначима (α< 0,05)

Note: * – notations of snow cover (SC) samples, see Table 1; ** – a significance value (α); *** н/з – the correlation is statistically not significant (α< 0,05)

Соответствие качественных составов (профиль) ПАУ в снежном покрове территорий пяти городов с разной промышленной инфраструктурой изучили по значениям коэффициентов корреляции (r_{xy}) между относительными содержаниями соединений от суммарного количества. Это связано с тем, что в приведенных исследованиях массовые концентрации ПАУ выражены в различных единицах.

Как видно из данных табл. 2, составы ПАУ в ТОС г. Братска с высокими значениями r_{xy} коррелируют не только между п.о. 1 и п.о. 2, но и с составами соединений снежных покровов, находящихся в зонах влияния выбросов алюминиевых заводов городов Шелехов и Новокузнецк. При этом линейная связь с высоким уровнем значимости (α 0,001) между составами ПАУ сохраняется в исследованиях, проведенных разными исполнителями и в разное время. Статистически незначимыми были значения r_{xy} у проб снежного покрова, отобранного вне зон влияния выбросов алюминиевых заводов. К ним относятся: район, удаленный от промышленного центра в г. Новокузнецке, и пункты наблюдения в городах Сыктывкар и Благовещенск, на территории которых крупными предприятиями являются ЦБК и ТЭЦ, соответственно.

Таким образом, сравнительные оценки составов ПАУ в снежном покрове исследуемых городов выделили наибольшие количественные содержания и близкие качественные составы соединений на территориях, находящихся в зоне влияния алюминиевых заводов.

Состав ПАУ в источниках выбросов. Известные определения 16 ПАУ в выбросах в атмосферу от различных организованных техногенных источников суммированы в табл. 3.

Рассмотрены те производства и процессы, которые типичны для исследуемых городов. На территории трех из них – Братска, Шелехова и Новокузнецка – действуют алюминиевые заводы, работающие преимущественно по экологически проблемной технологии с самообжигающимися анодами на основе каменноугольных пеков. Для них нами ранее были определены ПАУ в выбросах дымовой трубы и аэрационного фонаря электролизного цеха Иркутского алюминиевого завода г. Шелехова [14]. В работе [15] приведены валовые выбросы 16 ПАУ для всего производства алюминия по технологии с самообжигающимися и обожженными анодами (см. табл. 3). Из сравнения валовых выбросов ПАУ (в тоннах) видны более чем стократные экологические преимущества второй технологии.

Для других производств, в частности теплоэнергетики, типичны процессы сжигания различных видов топлива. Для них приведены составы ПАУ при сжигании мазута, дров и угля. Сравнение суммарных выбросов соединений показало различие между сжиганием угля и дров до четырех раз, по оценкам в работе [16]. Анализ состава ПАУ в процессах переработки древесины необходим в связи с тем, что города Братск и Сыктывкар имеют на своих территориях ЦБК. Транспортные источники выбросов ПАУ от бензиновых и дизельных двигателей внутреннего сгорания типичны для всех городских сред, поэтому данные источники представлены известными составами ПАУ (см. табл. 3). Как и следовало ожидать, более экологичными являются дизельные двигатели, от которых суммарные количества ПАУ примерно в пять раз меньше, чем у автомобилей с бензиновыми двигателями.

Изучение соответствия качественного состава ПАУ между различными источниками их образования с помощью корреляционного анализа по значениям коэффициентов r_{xy} показало следующие закономерности. Между составами ПАУ в выбросах алюминиевого производства, по разным исследованиям и технологиям (табл. 4), в большинстве случаев сохраняется соответствие с высокой точностью (α 0,02–0,001).

Таблица 3

Состав приоритетных 16 ПАУ в выбросах в атмосферу от источников различных производств

Table 3

Structure of priority 16 PAH in air emissions from the sources of various industries

ПАУ (полициклические ароматические углероды) / (polycyclic aromatic carbons)	Относительное содержание от суммарного количества, % / Relative contents from the total quantity, %									
	производство алюминия / aluminum production				сжигание топлива (промышленное и домовое) / fuel burning (industrial and residential)			обработка древесины / wood processing	двигатели внутреннего сгорания / engines internal combustion	
	электролизный цех / electrolysis shop		аноды / anodes							
	дымовая труба / chimney	аэро-фонарь / aero lamp	самообжи-гающиеся / self-burning	обожженные / burned	мазут / fuel oil	дрова / firewood	уголь/ coal		бензиновые/ petrol	дизельные / diesel /
	I–B**	II–B	III–B	IV – B	V – B	VI – B	VII – B	VIII–B	IX–B	X–B
НФ*	–***	–	10	-	-	38	70	18	30	31
Ац-лен	–	–	1,1	3,0	-	33	4,2	3,5	6,7	7,8
Ац-ен	–	–	3,8	–	-	1,3	3,0	17	3,9	4,2
Фл	–	–	6,5	0,7	-	3,5	9,2	22	8,0	6,8
Фен	18	18	35	–	26	10	3,7	19	8,0	9,3
А	3,1	4,3	8	–	2,8	2,7	1,0	13	3,4	3,3
Флу	32	25	17	28	4,7	3,0	1,7	2,5	4,9	5,2
П	32	26	10	46	13	3,0	1,7	2,5	4,7	5,5
Б(а)А	2,8	4,7	1,4	6,9	4,7	2,1	1,0	0,3	3,9	3,3
Хр	6,7	6,1	3,6	10	11	1,6	0,9	0,7	4,2	3,5
Б(в)Флу	2,8	4,7	1,5	–	8,4	0,7	0,04	0,03	3,2	2,7
Б(к)Флу	0,8	2,2	0,8	–	18	0,2	0,01	0,03	3,4	2,9
Б(а)П	1,2	5,0	0,7	3,2	2,8	0,5	0,9	0,06	3,5	3,1
ДБА	–	–	0,3	0,6	–	0,01	1,0	0,03	0,7	0,5
БПер	0,6	1,8	0,4	1,5	3,7	0,4	0,5	0,05	12	10
ИП	0,4	1,8	0,4	1,7	4,7	0,04	0,7	0,03	0,6	0,4
Суммарная концентрация / Total concentration	25,45 мг/м^3	278 мкг/м^3	185 т	0,72 т	0,0107 г/ГДж	239 т	809 т	103 т	163 т	31 т

Примечание: * – сокращения ПАУ, см. табл. 1; ** – обозначение выбросов от источника (В); *** – данные отсутствуют.
Note: * – abbreviations of PAH, see tab. 1; ** – designation of emissions from a source (In); *** – data are absent.

Таблица 4

Коэффициенты корреляции r_{xy} между составами (профиль) ПАУ в выбросах источников различных производств

Table 4

Coefficients of the correlation of rxy between structures (profile) of PAH in source emissions produced by different industries

Выбросы источника / Source emissions		Алюминиевое производство / Aluminum production			
		I-B*	II-B	III-B	IV-B
Алюминиевое / Aluminum	I-B*	1	–	–	–
	II-B	0,987 (0,001)	1	–	–
	III-B	0,619 (0,02)	0,648 (0,01)	1	–
	IV-B	0,868 (0,001)	0,828 (0,001)	0,206 (н/з)	1
Сжигание / Burning	V-B Мазут /Fuel oil	0,446 (н/з)	0,525 (0,05)	0,588 (0,02)	0,183 (н/з)
	VI-B Дрова / Firewood	-0,118 (н/з)	-0,164 (н/з)	0,175 (н/з)	-0,124 (н/з)
	VII-B Уголь / Coal	-0,153 (н/з)	-0,198 (н/з)	0,147 (н/з)	-0,142 (н/з)
VIII-B Обработка древесины / Wood processing		-0,052 (н/з)	-0,076 (н/з)	0,541 (0,05)	-0,255 (н/з)
Автодвигатели / Autoengines	IX-B Бензиновые / Petrol	-0,204 (н/з)	-0,275 (н/з)	0,069 (н/з)	-0,174 (н/з)
	X-B Дизели / Diesels	-0,044 (н/з)	-0,080 (н/з)	0,287 (н/з)	-0,089 (н/з)

Примечание: * – обозначения проб выбросов (В), см. табл. 3; ** – уровень значимости (α); *** н/з – корреляция статистически незначима (α< 0,05)

Note: * – notations of emissions samples (V), see Table 3$ ** – significance value (α); *** н/з – the correlation is statistically not significant (α < 0,05)

Сравнение связей составов ПАУ производства алюминия с другими технологическими процессами, как правило, показывает в большинстве случаев их отсутствие.

Таким образом, сравнительный анализ качественного состава ПАУ в выбросах различных источников выделил специфичность соединений производства алюминия по сравнению с технологиями сжигания топлива (особенно дров и угля), переработки древесины, работы бензиновых и дизельных двигателей внутреннего сгорания. Насколько эти отличия сохраняются в снежном покрове, как индикаторе источников выбросов, было изучено на примере системы «снежный покров – источник выбросов».

Распределение ПАУ в системе «снежный покров – источник выбросов». Известно, что снежный покров отражает загрязнение атмосферы, которая является носителем примесей выбросов различных антропогенных источников. Поэтому по составу примесей в снежном покрове можно идентифицировать не только состав

атмосферы, но и источники ее загрязнения. Данные зависимости оценивали по показателям коэффициентов корреляции r_{xy} связей между составами ПАУ в объекте и источнике его загрязнения.

В табл. 5 приведены значения r_{xy} между составами ПАУ в снежном покрове и потенциальными источниками выбросов производств, расположенных на территории исследуемых городов.

Таблица 5

Коэффициенты корреляции r_{xy} между составами (профиль) ПАУ в снежном покрове промышленных городов и источниками выбросов разных производств

Table 5

Coefficients of correlation of r_{xy} between structures (profile) of PAH in the snow cover of industrial cities and sources of emissions produced by different idustries

Проба СП Выброс / SC sample Emission		I-СП* Братск / Bratsk	II-СП Братск / Bratsk	III-СП Шелехов / Shelekhov	IV-СП Шелехов / Shelekhov	V-СП Новокузнецк / Novokuznetsk	VI-СП Новокузнецк / Novokuznetsk	VII-СП Сыктывкар / Syktyvkar	VIII-СП Благовещенск / Blagoveshchensk
Алюминиевое / Aluminum	I-B*	0,919 0,001**	0,965 0,001	0,898 0,001	0,653 0,01	0,938 0,001	0,248 (н/з)	0,367 (н/з)	-0,052 (н/з)
	II-B	0,925 0,001	0,955 0,001	0,926 0,001	0,728 0,01	0,940 0,001	0,344 (н/з)	0,441 (н/з)	-0,089 (н/з)
	III-B	0,624 0,01	0,6770,01	0,478 (н/з)	0,735 (0,01)	0,591 (0,02)	0,766 0,001	0,877 0,001	-0,121 (н/з)
	IV-B	0,702 0,01	0,7540,00 1	0,777 0,001	0,294 (н/з)	0,788 0,001	-0,159 (н/з)	-0,053 (н/з)	-0,038 (н/з)
Сжигание / Burning	V-B Мазут/ Fuel oil	0,426 (н/з)***	0,468 (н/з)	0,542 0,05	0,743 0,001	0,559 0,05	0,793 0,001	0,734 0,01	-0,170 (н/з)
	VI-B Дрова / Fire-wood	-0,127 (н/з)	-0,122 (н/з)	-0,280 (н/з)	-0,228 (н/з)	-0,171 (н/з)	-0,007 (н/з)	0,063 (н/з)	-0,172 (н/з)
	VII-B Уголь /Coal	-0,156 (н/з)	-0,158 (н/з)	-0,272 (н/з)	-0,270 (н/з)	-0,197 (н/з)	-0,105 (н/з)	-0,059 (н/з)	-0,111 (н/з)
VIII-B Обработка древесины / Wood processing		-0,064 (н/з)	-0,027 (н/з)	-0,292 (н/з)	-0,070 (н/з)	-0,127 (н/з)	0,278 (н/з)	0,380 (н/з)	-0,230 (н/з)
Автодвигатели / Autoengines	IX-B Бензиновые / Petrol	-0,218 (н/з)	-0,215 (н/з)	-0,385 (н/з)	-0,393 (н/з)	-0,287 (н/з)	-0,218 (н/з)	-0,137 (н/з)	0,190 (н/з)
	X-B Дизели / Diesels	-0,048 (н/з)	-0,045 (н/з)	-0,160 (н/з)	-0,118 (н/з)	-0,080 (н/з)	0,029 (н/з)	0,101 (н/з)	-0,236 (н/з)

Примечание: * – обозначения проб снежного покрова (СП) и выбросов (В) см. в табл. 1 и табл. 3, соответственно; ** – уровень значимости (α); *** н/з – корреляция статистически незначима (α < 0,05)

Note: * – notations of snow cover (SC)and emissions (V) samples and emissions (see in Table 1 and Table 3, respectively; ** – significance value (α); *** н / з – the correlation is statistically not significant ($\alpha < 0,05$)

Для обеих проб снежного покрова на территории г. Братска и всех проб анализа выбросов производства алюминия найдены тесные связи между составами ПАУ в объекте и источнике загрязнения. При этом более высокие значения r_{xy} у данных определения ПАУ в источниках отечественного производства. Соответствие составов соединений не найдено для других источников выбросов, имеющихся на исследуемой территории, а именно: ТЭЦ, ЦБК, автотранспорт. Для них все значения коэффициентов статистически незначимы. Из этого можно сделать вывод о превалирующем вкладе выбросов Братского алюминиевого завода в загрязнения снежного покрова не только на территории санитарно-защитной зоны (п.о. 1), но и в достаточно удаленном от нее районе (п.о.2).

В случае г. Шелехова с его комплексом промышленных объектов тесные статистически значимые корреляции между составами ПАУ в системе «снежный покров – источник выбросов» проявились для выбросов дымовой трубы и аэрационного фонаря электролизного цеха Иркутского алюминиевого завода, а также продуктов сжигания мазута. Последнее возможно от таких источников загрязнения атмосферы, как ТЭЦ, производство строительных материалов.

Состав ПАУ в снежном покрове г. Новокузнецка зависел от места отбора пробы. Вблизи алюминиевого завода его воздействие проявляется однозначно – коэффициенты связей высокие, тогда как составы ПАУ в выбросах других источников не соответствуют таковым в снежном покрове. Для удаленного от завода района однозначного влияния какого-либо источника на состояние снежного покрова установить не представляется возможным, так как значимых корреляций не обнаруживается. Аналогичный вывод следует из результатов, полученных для городов Сыктывкар и Благовещенск. На их территориях расположены такие производства, как ЦБК, ТЭЦ, транспортные магистрали, каждое из которых не дает преобладающего вклада в загрязнение атмосферного воздуха ПАУ. Однозначно данный факт проявляется для г. Благовещенска, в системах которого «снежный покров – источник выбросов» не найдено ни одной значимой связи. Возможно, это обусловлено составом ПАУ в снежном покрове, в котором найден очень высокий, редко встречающийся вклад в суммарное содержание дибенз(a, h)антрацена (см. табл. 1). Данное соединение имеет одинаковый с Б(а)П коэффициент токсичности, равный единице, что требует детального выявления источника его образования в случае отсутствия методической погрешности анализа.

Заключение

Определены и сопоставлены качественный и количественный составы 16 приоритетных ПАУ в снежном покрове на территориях промышленных городов с алюминиевым (города Братск, Шелехов, Новокузнецк), целлюлозно-бумажным (города Братск, Сыктывкар) и другими производствами (г. Благовещенск), включая автотранспорт. Установлены тесные линейные корреляции между составами ПАУ в снежном покрове в зонах влияния выбросов различных алюминиевых заводов и отсутствие подобных связей для сопряженных объектов в городах с другими производствами. Сопоставлен состав ПАУ в выбросах в атмосферу от источников различных производств и их технологических процессов. Показана специфичность состава ПАУ для источников производства алюминия, которая сохраняется в составе снежного покрова и указывает на источник техногенных выбросов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке соглашения № 14.577.21.0190 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Библиографический список

1. Harvey R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons. NewYork, Wiley, 1997, 667 p.
2. Исаев Л.К. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. СПб.: Крисмас, 1998. 896 с.
3. ISPAC 2003. International society for polycyclic Aromatic Compounds 2003. PAH structure / properties.
4. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 82 с.
5. Белых Л.И., Горшков А.Г., Рябчикова И.А., Серышев В.А., Маринайте И.И. Распределение и биологическая активность полициклических ароматических углеводородов в экосистеме источник – снежный покров – почва – растение // Сибирский экологический журнал. 2004. № 11(6). С. 793–802.
6. Маринайте И.И., Горшков А.Г., Тараненко Е.Н., Чипанина Е.В., Ходжер Т.В. Распределение полициклических ароматических углеводородов в природных объектах на территории рассеивания выбросов Иркутского алюминиевого завода (г. Шелехов, Иркутская обл.) // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 2. С. 143–154.
7. Журавлева Н.В., Потокина Р.Р., Исмагилов З.Р., Хабибулина Е.Р. Загрязнение снегового покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами на примере г. Новокузнецка // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. № 7. С. 445–454.
8. Василевич М.И., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М. Органическое вещество снежного покрова в зоне влияния выбросов целлюлозно-бумажного предприятия // Водные ресурсы. 2009. Т. 36. № 2. С. 182–188.
9. Котельникова И.М., Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Сергеева А.Г., Шумилова Л.П. Полициклические ароматические углеводороды в твердых частицах снежного покрова как показатели загрязнения городской среды // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. № 1(6). С. 1341–1346.
10. Швер Ц.А., Бабиченко В.Н. Климат Братска. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 168 с.
11. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов н/Д: Феникс, 2012. 346 с.
12. Nisbet I.C., La Goy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polucuclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, v. 16, no. 3, pp. 290–300.
13. Смола В.И. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: проблемы и решения. М.: Полиграфсервис, 2013. Ч. 1. 384 с.
14. Белых Л.И., Тимофеева С.С. Полициклические ароматические углеводороды и их контроль в источниках загрязнения атмосферы при производстве алюминия // Безопасность жизнедеятельности. 2004. № 12. С. 26–32.
15. Wenborn M.J., Coleman P.J., Passant N.R., Lymberidi E., Weir R.A. (1999). Speciated PAH Inventory for the UK. AEAT-3512/20459131/ISSUE 1/DRAF. 54 p.
16. Белых 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.

References

1. Harvey R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons. New York, Wiley, 1997, 667 p.
2. Isaev L.K. *Kontrol' khimicheskikh i biologicheskikh parametrov okruzhayushchei sredy* [Control of chemical and biological parameters of the environment]. Sankt-Peterburg, Krismas Publ., 1998, 896 p. (In Russian).
3. ISPAC 2003. International society for polycyclic Aromatic Compounds 2003. PAH structure / properties.
4. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman SH. D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova* [Monitoring of snow cover pollution]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985, 182 p. (In Russian).
5. Belykh L.I., Gorshkov A.G., Ryabchikova I.A., Seryshev V.A., Marinajte I.I. *Raspredelenie i biologicheskaya aktivnost' policiklicheskih aromaticheskih uglevodorodov v ehkosisteme istochnik – snezhnyj pokrov – pochva – rastenie* [Distribution and biological activity of polycyclic aromatic hydrocarbons in an ecosystem 'source – snow cover – soil –plant']. *Sibirskij ehkologicheskij zhurnal* [The Siberian ecological journal]. 2004, v. 6, no. 11, pp. 793–802. (In Russian).
6. Marinajte I.I., Gorshkov A.G., Taranenko E.N., CHipanina E.V., Hodzher T.V. *Raspredelenie policiklicheskih aromaticheskih uglevodorodov v prirodnyh ob"ektah na territorii rasseivaniya vybrosov Irkutskogo alyuminievogo zavoda (g. SHelekhov, Irkutskaya obl.)* [Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural objects in an area of emissions dispersion of Ir-

kutsk aluminum plant (Shelekhov, the Irkutsk region)]. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya* [Chemistry for the benefit of sustainable development]. 2013, no. 21, pp. 143–154. (In Russian).
7. Zhuravleva N.V., Potokina R.R., Ismagilov Z.R., Khabibulina E.R. *Zagryaznenie snegovogo pokrova politsiklicheskimi aromaticheskimi uglevodorodami i toksichnymi elementami na primere g. Novokuznetska* [Pollution of a snow cover polycyclic aromatic hydrocarbons and toxic elements based on the example of Novokuznetsk]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for the benefit of sustainable development]. 2014, v. 22, no. 7, pp. 445–454. (In Russian).
8. Vasilevich M.I., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M. *Organicheskoe veshchestvo snezhnogo pokrova v zone vliyaniya vybrosov tsellyulozno-bumazhnogo predpriyatiya* [Organic substance of snow cover in a zone of influence of emissions of a pulp-and-paper enterprise]. *Vodnye resursy* [Water reserves]. 2009, v. 36, no. 2, pp. 182–188. (In Russian).
9. Kotel'nikova I.M., Kuimova N.G., Pavlova L.M., Sergeeva A.G., Shumilova L.P. *Politsiklicheskie aromaticheskie uglevodorody v tverdykh chastitsakh snezhnogo pokrova kak pokazateli zagryazneniya gorodskoi sredy* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in solid particles of snow cover as indicators of pollution of the urban environment]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk* [News of the Samara scientific center of the Russian Academy of Sciences]. 2011, v.13, no. 1(6), pp. 1341–1346. (In Russian).
10. Shver Ts.A., Babichenko V.N. Klimat Bratska [Climate of Bratsk], Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985, 168 p. (In Russian).
11. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2012, 346 p. (In Russian).
12. Nisbet I.C., La Goy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polucuclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, v. 16, no. 3, pp. 290–300.
13. Smola V.I. *Politsiklicheskie aromaticheskie uglevodorody v okruzhayushchei srede: problemy i resheniya* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: problems and decisions]. Moscow, Poligrafservis Publ., 2013. Part 1, 384 p. (In Russian).
14. Belykh L.I., Timofeeva S.S. *Politsiklicheskie aromaticheskie uglevodorody i ikh kontrol' v istochnikakh zagryazneniya atmosfery pri proizvodstve alyuminiya* [Polycyclic aromatic hydrocarbons and their control in sources of air pollution by aluminum production]. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti* [Health and safety]. 2004, no. 12, pp. 26–32. (In Russian).
15. Wenborn M.J., Coleman P.J., Passant N.R., Lymberidi E., Weir R.A. (1999). Speciated PAH Inventory for the UK. AEAT-3512/20459131/ISSUE 1/ DRAF. 54 p.
16. Belykh L.I., Malykh Yu.M., Penzina E.E., *Smagunova A.N. Istochniki zagryazneniya atmosfery politsiklicheskimi aromaticheskimi uglevodorodami v promyshlennom Pribaikal'e* [Sources of air pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons in the industrial Baikal region]. *Optika atmosfery i okeana* [Optics of the atmosphere and ocean]. 2002, v. 15, no. 10, pp. 944–948. (In Russian).

Критерий авторства

Белых Л.И., Янченко Н.И. обладают равными авторскими правами и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 30.09.2016

Authorship criteria

Belykh L.I., Yanchenko N.I. have equal author's rights and responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

Received on 30.09.2016