

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

*Белых*

БЕЛЫХ Лариса Ивановна

**ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ  
ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЯ**

03.02.08 – экология (химические науки)

02.00.02 – аналитическая химия (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Краснодар – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В БИОСФЕРЕ: СВОЙСТВА, ГЕНЕЗИС, ОПРЕДЕЛЕНИЕ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, РЕГИОНАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ (Обзор).....	17
1.1 Общая характеристика.....	17
1.1.1 Структура и физико-химические свойства .....	17
1.1.2 Биологическая активность и нормирование .....	18
1.2 Источники образования.....	26
1.2.1 Природные абиогенные и биогенные .....	27
1.2.2 Антропогенно-техногенные.....	27
1.3 Эколого-аналитический контроль .....	33
1.3.1 Отбор проб .....	34
1.3.2 Подготовка проб к анализу .....	37
1.3.3 Методы анализа.....	39
1.3.4 Методико-метрологическое обеспечение .....	40
1.4 «Циркуляция» в биосфере.....	43
1.4.1 Распределение в объектах среды.....	44
1.4.2 Система «среда обитания – растение».....	47
1.5 Природно-экологическая характеристика Южного Прибайкалья.....	54
1.6 Задачи и направления исследований.....	58
ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК НТЛ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Б(а)П В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ.....	62
2.1 Средства измерения, реактивы и материалы.....	62
2.2 Изучение источников погрешностей результатов определения Б(а)П с помощью метода НТЛ .....	64
2.2.1 Изучение зависимости интенсивности фона от химического состава пробы .....	64
2.2.2 Оценка влияния ПАУ на интенсивность аналитической линии Б(а)П ....	70

2.2.3	Оценка влияния фона на результаты определения Б(а)П .....	74
2.3	Методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах .....	78
2.3.1	Объекты, отбор и предварительная подготовка материала проб.....	78
2.3.2	Этапы подготовки проб к анализу и их погрешности.....	79
2.4	Метрологические исследования прецизионности МВИ содержания Б(а)П.....	83
2.4.1	Оценивание прецизионности с помощью группы проб объекта анализа	83
2.4.2	Оценивание прецизионности при отсутствии проб, идентичных по физико-химическим свойствам.....	88
2.5	Метрологические исследования систематической составляющей погрешности МВИ содержания Б(а)П .....	95
2.5.1	Оценивание систематической составляющей погрешности результатов анализа методом добавок аналита в рабочие пробы .....	95
2.5.2	Оценивание систематической составляющей погрешности результатов анализа методом добавок аналита при отсутствии проб, идентичных по физико-химическим свойствам .....	99
2.6	Оценивание составляющих погрешности результатов анализа с применением методик сравнения методами хроматографии .....	106
2.7	Оценивание чувствительности .....	110
2.8	МВИ содержания Б(а)П и их метрологические характеристики .....	111
2.9	Выводы .....	112
ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТЕЙ ОТБОРА ПРОБ ПРИ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ .....		116
3.1	Методология исследований.....	116
3.2	Погрешность контроля содержания загрязняющих веществ в почве .....	118
3.3	Погрешность контроля содержания Б(а)П в газопылевых выбросах.....	119
3.3.1	Объекты, технические средства, методика отбора проб .....	119
3.3.2	Погрешность результатов контроля концентрации Б(а)П.....	124
3.3.3	Погрешность, обусловленная нестабильностью измерений и условий отбора проб.....	126
3.3.4	Погрешность, обусловленная потерями Б(а)П при отборе проб .....	128

3.3.5 Погрешность, обусловленная распределением Б(а)П в потоке выбросов .....	130
3.3.6 Факторы, влияющие на качество формирования пробы .....	132
3.3.7 Рекомендации по выбору оптимальных условий отбора проб .....	134
3.3.8 Методика определения массовых выбросов Б(а)П .....	135
3.4 Погрешность контроля содержания ПАУ в газопылевых выбросах .....	139
3.5 Выводы .....	141
<b>ГЛАВА 4 ИСТОЧНИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАУ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ЭКОСИСТЕМАХ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЯ .....</b>	
4.1 Объекты, методы и методики, показатели исследования .....	144
4.1.1 Общая характеристика Южного Прибайкалья .....	144
4.1.2 Объекты природных и антропогенных сред .....	144
4.1.3 Объекты техногенных сред .....	146
4.1.4 Определяемые компоненты .....	149
4.1.5 Методы и методики анализа .....	149
4.1.6 Интегральные показатели химического загрязнения почв .....	150
4.1.7 Канцерогенная активность .....	150
4.1.8 Математическая обработка результатов исследований .....	151
4.2 Источники выделения .....	151
4.2.1 Теплоэнергетика и отопительные системы .....	151
4.2.2 Производство алюминия электролизом .....	157
4.2.3 Строительное и нефтехимическое производства .....	166
4.2.4 Автомобильный транспорт .....	167
4.2.5 Сравнительная оценка источников загрязнения геосфер .....	172
4.2.6 Нагрузка по Б(а)П на промышленные и аграрные города .....	175
4.3 Геохимическая и гигиеническая оценка Б(а)П в Южном Прибайкалье .....	179
4.3.1 Рабочая и санитарно-защитная зона .....	179
4.3.2 Приземная атмосфера и депонирующие среды .....	180
4.3.3 Ангаро-Байкальский водный бассейн .....	184
4.3.4 Почвы природных и техногенных сред .....	188

4.3.5 Растения природных и техногенных сред .....	205
4.3.6 Интегральная оценка химического загрязнения агроэкосистем.....	213
4.3.7 Промышленные урбоэкосистемы.....	218
4.4 Распределение и биологическая активность ПАУ .....	222
4.4.1 Система «источник выбросов – депонирующие среды» .....	222
4.4.2 Система сопряженных объектов .....	230
4.4.3 Канцерогенная активность.....	231
4.4.4 Бенз(а)пирен в составе ПАУ .....	231
4.5 Выводы .....	233
ГЛАВА 5 ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В СИСТЕМЕ «СРЕДА ОБИТАНИЯ – РАСТЕНИЕ» .....	239
5.1 Объекты и показатели исследования .....	239
5.1.1 Гуматы и удобрения на их основе.....	239
5.1.2 Биогеохимические коэффициенты.....	240
5.2 Количественное оценивание накопления растениями вещества в зависимости от его концентрации в почве (субстрате) .....	240
5.2.1 Концентрационные показатели .....	240
5.2.2 Коэффициенты поглощения .....	250
5.2.3 Количественные показатели и алгоритм их определения .....	252
5.3 Вид и сорт растений .....	253
5.4 Орган и часть растений.....	257
5.5 Превращение в растениях.....	264
5.6 Природа вещества .....	268
5.6.1 Полициклические ароматические углеводороды .....	268
5.6.2 Фтор, мышьяк и тяжелые металлы .....	271
5.7 Концентрационные эффекты фитоактивности Б(а)П.....	273
5.7.1 Бенз(а)пирен в составе растений.....	273
5.7.2 Бенз(а)пирен в составе почв .....	278
5.7.3 Бенз(а)пирен в составе гуматов и удобрений на их основе .....	281
5.7.4 Бенз(а)пирен в составе техногенных объектов.....	285

5.8 Биогеохимическая активность Б(а)П .....	289
5.8.1 Природные (фоновые) содержания.....	289
5.8.2 Показатели биогенности .....	292
5.8.3 Технофильность и экологический риск.....	296
5.9 Система «вода – гидробионты» .....	299
5.10 Выводы.....	304
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	308
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	313
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Выбросы, средства измерения и их погрешности .....	357
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Расчет массовой концентрации Б(а)П способом добавок .....	359
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Погрешности измерения объема проб выбросов .....	361
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Б(а)П в строительном и нефтехимическом производстве .....	363
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Пробеговые выбросы Б(а)П от бензиновых автомобилей ....	366
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Интегральная оценка химического загрязнения почв .....	367
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Зависимости накопления растениями Б(а)П, F и Zn.....	370
ПРИЛОЖЕНИЕ З. Свидетельства об аттестации методик выполнения измерений массовых концентраций Б(а)П в объектах природных и техногенных сред (газо- пылевые выбросы; атмосферный воздух; природные, питьевые и сточные воды, почвы и донные отложения; растительные материалы) .....	374
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Акты об использовании результатов контроля.....	383

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к приоритетным экологическим факторам воздействия на системы функционирования биосферы. Интерес к ним как канцерогенам, мутагенам, трансформерам, суперэкогенотоксикантам, веществам 1-го класса чрезвычайной опасности связан со свойствами ПАУ вызывать в нано- и пикограммовых дозах непредсказуемые реакции у живых организмов и наличием многочисленных природных и техногенных источников их выделения.

В Государственных докладах «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» (МПР РФ, 1993–2012 г.г.) выявляется многолетняя динамика «большой» степени (более 10 ПДК) содержания бенз(а)пирена (Б(а)П), как индикатора группы ПАУ, в атмосферном воздухе многих городов России, особенно Сибири и Дальнего Востока. При этом в неудовлетворительном состоянии находится контроль и оценивание распределения ПАУ в компонентах экосистем. Данная проблема касается и Южного Прибайкалья, который, являясь частью уникальной Байкальской природной территории, одновременно относится к индустриально развитым регионам. Здесь источники нефтехимического, алюминиевого, химического, строительного и других производств, теплоэнергетики, транспортных систем, частного сектора с его печным отоплением выделяют в геосферы загрязняющие вещества, включая ПАУ. Для таких экосистем актуально определение состояния объектов среды, установление взаимодействия онкогенов и биоценозов, в составе которых важнейшую роль играют фитоценозы. Решение подобных задач ограничивается отсутствием точных оценок техногенного образования канцерогенных ареалов и распределения ПАУ в объектах среды, фрагментарностью теоретических экологических представлений о свойствах и распределении веществ в системе «источник загрязнения – атмосфера – почва – вода – растение».

Особого внимания заслуживает система «среда обитания – растение», для которой важно установление факторов, определяющих превращение и активность ПАУ в процессах биотического круговорота, роль растений в самоочищении окружающей среды, устойчивость и продуктивность фитоценозов в условиях техногенеза. Эти исследования необходимы для фундаментальных представлений в агро-, гидро-, и биогеохимии, почвоведении, геоэкологии. Получение такого рода оценок требует надежного методического обеспечения. К моменту выполнения работы отсутствовали методики определения Б(а)П во многих объектах, а результаты его контроля в источниках загрязнения имели расхождения до нескольких порядков величин, причины которых не были установлены. Для точных оценок биогеохимической активности ПАУ в системе «среда обитания – растение» нужны показатели, учитывающие такой экологический фактор, как концентрация вещества в геосферах.

**Степень научной разработанности.** На начало работы экологические проблемы ПАУ изучали в разных направлениях Э. Клар (1971); Л.М. Шабад (1973); Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая, Ф.Я. Ровинский (1981, 1986, 1988); Ю.А. Израэль (1989); В.И. Вершинин (1991); R.C. Sims (1983); У.Э. Кирсо (1980); А.П. Ильницкий (1985); Т.С. Nisbet (1992); Д.Ш. Угрехелидзе (1976, 1985); А.Н. Геннадиев (1996). Вместе с тем имелись фрагментарные исследования погрешностей контроля ПАУ, отсутствовали количественные оценки процессов их «циркуляции» в биосфере.

**Цель работы** – исследование физико-химических и биологических аспектов распределения ПАУ в природных и техногенных средах и оценка их антропогенного воздействия на экосистемы Южного Прибайкалья.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

- разработка методико-метрологического обеспечения для контроля содержания Б(а)П в природных и техногенных объектах;
- разработка методического обеспечения для оценивания распределения вещества в системе «среда обитания – растение»;



– оценка техногенной, геохимической и гигиенической канцерогенной опасности ПАУ для экосистем Южного Прибайкалья и установление основных путей ее снижения;

– оценка распределения ПАУ в системе «среда обитания – растение» и выявление ее роли в процессах биотического круговорота канцерогенов;

– определение влияния канцерогенных ПАУ на устойчивость фитоценозов в антропогенно-измененных средах.

### **Научная новизна работы**

1. Получены математические модели зависимости интенсивности линии спектра низкотемпературной люминесценции (НТЛ) Б(а)П и фона от химического состава проб объектов среды, с помощью которых оптимизированы условия определения Б(а)П и обоснованы критерии необходимости учета мешающих примесей. На основе этих данных и усовершенствованных алгоритмов оценивания случайной и систематической составляющей погрешности результатов анализа разработаны методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах.

2. Определены оценки суммарной погрешности и ее компонентов, вносимые в результаты контроля содержания вещества в объектах среды на этапе отбора проб. Установлен доминирующий вклад в погрешность отбора проб неравномерности распределения аналита в объекте контроля, что необходимо учитывать в алгоритмах оценивания погрешности и в условиях отбора проб.

3. Развита методология комплексной оценки распределения вещества в системе «источник выделения – среда обитания», с помощью которой получены техногенные нагрузки ПАУ на экосистемы Южного Прибайкалья и установлены зоны канцерогенного загрязнения объектов среды относительно регионального геохимического фона и гигиенических норм. На основе результатов образования и пространственно-вертикального распределения веществ в почвенно-растительных и водных объектах проведено экологическое районирование по содержанию Б(а)П, ПАУ и ряда элементов (F, As, Zn, Pb, V, Mn, Ni, Fe, Ti).

4. Разработаны методические подходы к оцениванию распределения в системе «среда обитания – растение» вещества с учетом его содержания в субстрате (почва, вода). Для наземных и водных систем получены показатели распределения ПАУ, которые обосновывают механизм их интенсивного включения растениями в биотический круговорот на уровне биодоступных природных концентраций с предельным накоплением и превращением в техногенных системах.

5. Установлены зависимости эффектов стимулирования и ингибирования физиолого-биохимических реакций растений от концентрации Б(а)П. Предложен способ повышения биохимической активности растений и способ определения биоактивности и тестирования гуматосодержащих препаратов по концентрации Б(а)П и способу обработки растений.

6. Предложена гипотеза о Б(а)П как биологически активном органическом веществе в природных средах, основанная на его высоких биогеохимических показателях и активности в системе «литосфера – живое вещество (растение)», и технофильном соединении с экологическим риском для жизнедеятельности фитоценозов в техногенных средах.

7. Развита концепция экологических представлений о распределении вещества в системе биотического круговорота «среда обитания – растение», основанная на комплексном подходе к более точному оцениванию антропогенного воздействия и биогеохимической активности вещества, что дает надежные физико-химические и биологические оценки и расширяет области исследований системной, факториальной и прикладной экологии канцерогенных ПАУ.

**Научная и практическая значимость работы** определяется важностью изучения фундаментальных экологических закономерностей распределения и активности канцерогенных ПАУ в биосфере и необходимостью решения задач, связанных с их антропогенно-техногенным воздействием на экосистемы.

Теоретическая значимость исследований состоит в повышении надежности эколого-аналитического контроля содержания ПАУ в природных и техногенных

средах, которые позволили дать более точные количественные оценки распределения их в компонентах экосистем, а также развить экологические и биогеохимические представления о физико-химических и биологических свойствах ПАУ в функционировании системы «среда обитания – фитоценозы».

Практическая значимость работы включает разработку и метрологическую аттестацию методик определения Б(а)П в природных и техногенных объектах; рекомендации по оптимизации режимов работы канцерогенно опасных технологических процессов выделения ПАУ в геосферы от разных производств, отопительной и автотранспортной систем. Разработан сорбционный способ очистки вод от Б(а)П адсорбентами на основе  $\epsilon$ -капроамида (защищен патентом РФ). Получены удельные выбросы ПАУ от сжигания углей Восточной Сибири и дров в малых котельных и домовых печах, необходимые для установления их вклада в загрязнение атмосферы городов Южного Прибайкалья.

Результаты работы использованы в Иркутском управлении «Центр изучения и контроля загрязнения природной среды» (Акт от 18.01.1983 г.); в «Иркутскэнерго» (Акт от 25.04.1983 г.); в опытно-методической экспедиции ПГО «Иркутскгеология» (Акт от 19.11.1990 г.); при разработке программ по медико-гигиеническим и природоохранным мероприятиям г. Шелехова Иркутской обл. (Акт от 23.11.2001 г.); при государственной экспертизе документов в Ангаро-Байкальском бассейновом водном управлении МПР РФ (Акт от 28.11.2001 г.); в материалах Государственных докладов «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 1996 (2002, 2003, 2007 гг.)»; «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2003 г.»; при чтении спецкурсов «Источники загрязнения среды обитания», «Мониторинг среды обитания», «Аналитическая химия» студентам ИрГТУ, ИГУ.

Предложен способ тестирования препаратов гуматов как стимуляторов роста растений по определению в них Б(а)П (защищен патентом РФ), показана возможность применения растений для очистки вод от ПАУ, как биомониторов.

Исследования выполнены в рамках проектов РФФИ № 08-02-16004 (1999г.); ТАСИС (1999 г.); ФЦП «Интеграция» № С0096+С0012 (2000–2001г.г.); ФЦП на

2009–2013 г.г. (Госконтракт № 02.740.11.0018); тематических планов НИР ИГУ № 4.1.02 (2002 г.), № 4.17.03 (2003–2007 г.г.); тематического плана НИР ИрГТУ № 1.1.05 ф. (2005–2009 г.г.); междисциплинарного интеграционного проекта № 102 СО РАН (2003–2004 г.г.); договорных работ НИИ биологии при ИГУ с Госкомитетом природы Иркутской области (проекты № 1.5.1-96; 1.5.3.-98) (1993–1999 г.г.); Шелеховским районным комитетом по охране окружающей среды и природных ресурсов (1992–1999 г.г.); ООО «Аграрные технологии» (2003–2005 г.г.), ООО «Сибэкопроект» (2008–2009 г.г.).

**Методология междисциплинарного исследования** включает изучение физико-химических и биологических свойств ПАУ в природных и техногенных системах, разработку методического обеспечения для контроля содержания Б(а)П в источниках выделения и компонентах экосистем на примере региона Южного Прибайкалья, оценки распределения веществ в системе «среда обитания – растение».

**Инструментальное обеспечение исследований.** Установка ДФС-12 (СССР) и флуоресцентный спектрофотометр «Hitachi 650-10S» с кварцевой приставкой (Япония) использовались для изучения низкотемпературной люминесценции (НТЛ) и измерения интенсивности квазилинейчатых спектров Б(а)П при температуре кипения жидкого азота (77 К). Хроматографические исследования проводили на хроматографах фирмы Perkin-Elmer серии 3В (США), «Милихром А-02» с многоволновым фотометрическим детектированием (Эко Нова, Новосибирск, Россия). Металлы в образцах почв и растений определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 («Карл Цейс», ГДР).

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Методико-метрологическое обеспечение для определения Б(а)П в природных и техногенных объектах: а) модели зависимости интенсивности линии спектра низкотемпературной люминесценции Б(а)П и фона от химического состава пробы; б) алгоритмы оценивания случайной и систематической погрешности результатов анализа невоспроизводимых по составу проб объектов

контроля; в) оптимальные условия анализа и аттестованные методики определения Б(а)П.

2. Оценки погрешности отбора проб объектов при экологическом контроле содержания вещества с учетом неравномерности его распределения и рекомендации по их снижению.

3. Техногенные нагрузки Б(а)П и ПАУ на экосистемы Южного Прибайкалья и результаты их комплексной геохимической и гигиенической канцерогенной оценки, включающей закономерности распределения веществ в системе «источник выделения – среда обитания – растение».

4. Методические подходы к оцениванию распределения вещества в системе «среда обитания – растение» в виде биогеохимических показателей, учитывающих содержание вещества в субстрате (почва, вода).

5. Показатели распределения ПАУ и окисления Б(а)П в системе «среда обитания – растение», обосновывающие механизм интенсивного включения соединений в биотический круговорот на уровне растворимых и реакционно-способных в воде природных концентраций с предельным накоплением и превращением их в техногенных средах.

6. Зависимости эффектов стимулирования и ингибирования физиолого-биохимических реакций растений от концентрации Б(а)П и разработанные на их основе способ повышения продуктивности растений гуматосодержащими веществами и способ их тестирования по определению Б(а)П.

7. Гипотеза о Б(а)П как биологически активном органическом веществе в природной системе «литосфера – живое вещество» и технофильном соединении с экологическим риском для жизнедеятельности фитоценозов в техногенных средах.

**Степень достоверности** работы обоснована применением современных методов физико-химического анализа и аттестованных методик определения Б(а)П и ПАУ, стандартных образцов состава Б(а)П (ГСО 7064-93 и 7515-98, Россия) и элементов в почве и растениях, сопоставлением результатов, полученных в разных лабораториях методами НТЛ, ВЭЖХ, ГХ/МС. Испытания

образцов проведены в аккредитованной «Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований Иркутского государственного университета» (№ РОСС RU. 0001. 510099).

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на Первом симпозиуме по комплексной проблеме «Канцерогены и растения» (Ленинград, 1976); in the Second International specialists meeting of the combustion institute on OXIDATION (Hungary, 1982); in the 7-th International Symposium of the Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (Columbus USA, 1982); научно-техническом совещании «Решение проблем охраны среды и рационального использования ресурсов в Иркутской энергосистеме» (Иркутск, 1996); конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Омск, 1993; Новосибирск, 2000); the 2-nd International Symposium «Chromatography and Spectroscopy in Environmental Analysis and Toxicology» (ISCSE) (St. Petersburg, 1996); II–VI Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-96, 98, 2000, 2003, 2006» (Краснодар, 1996, 1998, 2000; С.-Пб., 2003; Самара, 2006); II Съезде общества почвоведов (С.-Пб., 1996); XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998); V–VII Всероссийской школе-семинаре «Люминесценция и сопутствующие явления» (Иркутск, 1999, 2000, 2001); VIII, IX, XI, XII Международной школе-семинаре «Люминесценция и лазерная физика» (Иркутск 2003, 2005, 2008, 2010); Международной конференции «Современные проблемы почвоведения в Сибири» (Томск, 2000); VIII Symposium «Optic atmosphere and ocean. Physic atmosphere» (Irkutsk, 2001); Международном симпозиуме «Функции почв в биосферно-геосферных системах» (Москва, 2001); Межрегиональной I и II Международной научно-практической конференции «Почва как связующее звено функционирования природных и антропогенно-преобразованных экосистем» (Иркутск, 2001 и 2006); XV Уральской конференции по спектроскопии (Заречный, 2001); Всероссийской научно-практической конференции «Экологическая безопасность Восточно-Сибирского региона» (Иркутск, 2003); Всероссийской научной конференции «Проблемы сохранения разнообразия растительного покрова Внутренней Азии» (Улан-Удэ, 2004);

Всероссийской научно-практической конференции «Безопасность и экология технологических процессов и производств» (п. Персиановский, 2006); Международной научной конференции «Геохимия биосферы» (Москва-Смоленск, 2006); Международной научной конференции «Агрохимические свойства почв и приемы их регулирования» (Иркутск, 2007); Proceedings of 4<sup>th</sup> International Conference of Chemistry “Green chemistry and advanced technology – 2010” (Mongolia, 2010); V Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере» (С.-Пб., 2010); Международной конференции посвященной 165-летию В. В. Докучаева «Ресурсный потенциал почв – основа продовольственной и экологической безопасности России» (С.-Пб., 2011); III Всероссийской научной конференции с международным участием «Экологический риск и экологическая безопасность» (Иркутск, 2012); International Scientific Conference «Ecology industrial regions of Russia» (London, Oct., 19-26, 2013).

**Личный вклад автора.** Постановка задач исследования и основные идеи, участие в выполнении экспериментальных исследований, написание публикаций и выводы принадлежат автору. Соавторы по публикациям участвовали в выполнении эксперимента и обсуждении результатов. Определение ПАУ методом ВЭЖХ выполнено в лаборатории хроматографии Лимнологического института СО РАН (г. Иркутск) под руководством с.н.с., к.х.н. А.Г. Горшкова.

**Публикации** по теме диссертации включают более 80 работ, в том числе 37 статей в зарубежных и российских рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК, две монографии и четыре учебных пособия в соавторстве. По результатам работы получено два патента РФ на изобретения.

**Структура диссертации и объем работы.** Диссертация содержит введение, 5 глав, заключение, библиографию из 411 наименований, 45 рисунков и 117 таблиц в объеме 387 страниц машинописного текста, включая Приложения, копии Свидетельств об аттестации МВИ, акты об использовании результатов контроля.

**Благодарность** автор выражает своим постоянным научным консультантам настоящей работы – заслуженному деятелю науки РФ, д.т.н., профессору А.Н. Смагуновой и д.б.н., профессору В.А. Серышеву, а также принимавшим

участие в совместном выполнении и обсуждении результатов исследований:  
Г.В. Ратовскому, к.ф.-м.н. Э.Э. Пензиной, д.х.н. У. Э. Кирсо, д.б.н. О. М. Кожовой, профессору Г. М. Шпейзеру, д.т.н. С.С. Тимофеевой, к.х.н. А.Г. Горшкову, к.х.н. Б.Н. Баженову, к.х.н. Н.И. Ирха, к.х.н. Е.Н. Коржовой, к.х.н. О.М. Карпуковой, к.т.н. П.П. Павлову, к.б.н. О.Ю. Глызиной, к.х.н. Е.А. Хамидуллиной, к.б.н. И.В. Волчатовой, к.б.н. Т.А. Пензиной, к.б.н. М.Н. Саксонову, к.х.н. Ю.М. Малых, к.б.н. И.А. Рябчиковой, М.П. Сергеевой, Л.В. Хмеленковой, к.х.н. Л.Е.Протасовой, к.х.н. О.В.Овчинниковой.



# ГЛАВА 1 ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В БИОСФЕРЕ: СВОЙСТВА, ГЕНЕЗИС, ОПРЕДЕЛЕНИЕ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, РЕГИОНАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ (обзор)

## 1.1 Общая характеристика

### 1.1.1 Структура и физико-химические свойства

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой органические соединения, основным звеном в структуре которых является бензольное кольцо в конденсированном состоянии с другими кольцами. Особенности их химической структуры и физико-химических свойств приведены в работах [1–8]. Полиарены – бесцветные или слабоокрашенные кристаллы с высокими температурами плавления и кипения, низкими давлениями насыщенных паров (летучесть), высокой гидрофобностью, соответственно низкой растворимостью в воде и повышенными адсорбционными свойствами. В воздушной среде ПАУ находятся в адсорбированном состоянии на частицах, в составе аэрозолей и паров; в гидросфере вещества накапливаются в различных объектах с большими коэффициентами распределения относительно воды.

Благодаря сопряженным системам  $\pi$ -электронов, молекулы ПАУ имеют высокую фотоактивность (поглощение света, люминесценция) и химическую устойчивость к реакциям замещения, присоединения, окисления, димеризации, полимеризации, комплексообразования. Они окисляются под действием сильных окислителей или с участием кислорода, активированного физико-химическими (фотолиз, радиолит, катализ металлами переменной валентности) и биологическими (неспецифические ферментные системы) агентами. Промежуточные продукты окисления ПАУ – дигидродиолы, эпоксины, фенолы, хиноны канцерогенно активны в отличие от конечных высокомолекулярных соединений окислительной поликонденсации [2–4, 6, 9].

В биосфере повсеместное распространение имеют десятки и сотни ПАУ. Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) и Европейское бюро стандартов (ЕЕС) из приоритетных загрязняющих веществ выделили 16 ПАУ,

различающихся по физико-химическим свойствам и канцерогенной активности [10–14]. Согласно ATSDR/EPA (Agency for Toxic Substances and Disease Registry /Environmental Protection Agency. USA) в приоритетном списке 20-ти наиболее опасных веществ 8, 9 и 17-е места занимают соответственно бенз(а)пирен (Б(а)П), бенз(в)флуорантен и дибенз(а,h)антрацен. Биологически активный Б(а)П входит в список веществ канцерогенных для человека [15–17].

В табл. 1.1–1.3 приведены основные физико-химические и биологические показатели приоритетных ПАУ.

### ***1.1.2 Биологическая активность и нормирование***

По международной классификации [10] ПАУ наряду с хлорорганическими соединениями, тяжелыми металлами (ТМ) и радионуклидами являются приоритетными загрязняющими веществами 1-го класса опасности, суперэкогенотоксикантами, трансформерами, мутагенами, канцерогенами. Они воздействуют на хромосомный аппарат клетки в нано- и пикограммовых дозах, вызывая разные эффекты. Индукция и/или ингибирование ферментов приводит к накоплению биокатализаторов, опасных для функционирования клетки. При этом нарушается гормональный обмен, подавляются иммунная система и репродуктивная функция, образуются злокачественные опухоли [9, 13, 14, 18].

Прямые доказательства канцерогенного действия ПАУ на человека отсутствуют. На разных видах животных, включая обезьян, и различных путях воздействия обнаружены канцерогенные эффекты Б(а)П [9]. Высока вероятность онкологических заболеваний человека от ПАУ в составе каменноугольных смол, пеков, сажи [16, 17, 19]. Известна [20, 21] достоверная связь между аэрогенным воздействием Б(а)П и частотой заболевания раком легкого людей в промышленных городах с загрязнением атмосферного воздуха порядка 7–12 ПДК. Между показателями «доза-концентрация Б(а)П – канцерогенный эффект» установлена прямая корреляция ( $r_{xy}=0,86-0,89$ ) по сравнению с городами, в которых загрязнение воздушного бассейна в течение длительного периода времени не превышало 3 ПДК канцерогена.

Таблица 1.1 – Приоритетные ПАУ и их основные характеристики [1, 2, 6, 7]













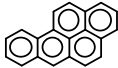



Номер п/п	Полициклические ароматические углеводороды (сокращения)	Структура	Формула	Молекулярная масса
1.	Нафталин (Н)		$C_{10}H_8$	128
2.	Аценафтен (Ац-ен)		$C_{12}H_{10}$	154
3.	Аценафтилен (Ац-лен)		$C_{12}H_8$	152
4.	Флуорен (Фл)		$C_{13}H_{10}$	166
5.	Фенантрен (Фен)		$C_{14}H_{10}$	178
6.	Антрацен (А)		$C_{14}H_{10}$	178
7.	Флуорантен (Флу)		$C_{16}H_{10}$	202
8.	Пирен (П)		$C_{16}H_{10}$	202
9.	Бенз(а)антрацен (Б(а)А)		$C_{18}H_{12}$	228
10.	Хризен (Хр)		$C_{18}H_{12}$	228
11.	Бенз(в)флуорантен (Б(в)Флу)		$C_{20}H_{12}$	252
12.	Бенз(к)флуорантен (Б(к)Флу)		$C_{20}H_{12}$	252
13.	<b>Бенз(а)пирен (Б(а)П)</b>		<b><math>C_{20}H_{12}</math></b>	<b>252</b>
14.	Дибенз(а, h)антрацен (ДБ(а, h)А)		$C_{22}H_{14}$	278
15.	Бенз(g, h, i)перилен (БПер)		$C_{22}H_{12}$	276
16.	Индено(1,2,3-сd)пирен (ИП)		$C_{22}H_{12}$	276

Таблица 1.2 – Основные физико-химические свойства ПАУ [1–8]

ПАУ	Показатель						
	растворимость в воде, мкг·дм <sup>-3</sup>	гидрофобность*, lg K <sub>p</sub> <sup>c</sup>	давление паров, мм рт. ст.		поляризуемость, α × 10 <sup>24</sup> , см <sup>3</sup>	потенциал ионизации, эВ	
			lg P <sub>S</sub> над тв.	lg P <sub>1</sub> над ж.		I <sub>q</sub> (газ)	I <sub>s</sub> (твердое)
Фенантрен	1300 (средняя) (1290 [1]; 1000 [2]; 1600 [6])	4,46	- 3,92 [1]; - 3,15 [2]	- 3,18	24,70	6,41	5,30
Флуорантен	220 (средняя) (175[1]; 260 [2])	5,33	- 5,04 [1]; - 5,22 [2]	- 4,19	28,35	-	-
Пирен	140 (средняя) (96 [7]; 140 [2]; 175 [6])	5,32	- 5,35 [1]; - 6,15 [2]	- 4,08	29,34	7,37	5,80
Бенз(а)антрацен	12 (средняя) (10 [1]; 14 [2])	5,61	- 5,68 [1]; - 8,30 [2]	- 5,35	32,86	7,38	5,64
Хризен	3 (средняя) (1,5 [1]; 2 [2]; 6 [6])	5,61	- 8,19 [1]; - 6,22 [2]	- 4,96	33,06	7,51	5,80
Бенз(в)флуорантен	1,2 [1]	6,57	- 6,30 [1];	- **	-	-	-
Бенз(к)флуорантен	0,55 [1]	6,84	- 10,02 [1]; - 6,30 [2]	- 8,13	-	-	-
<b>Бенз(а)пирен</b>	<b>4,6 (средняя)</b> <b>(0,11 [1]; 0,13 [7]</b> <b>3,8 [2]; 10 [6])</b>	<b>6,04</b>	<b>- 8,25 [1];</b> <b>- 8,30 [2]</b>	<b>- 5,74</b>	<b>37,44</b>	-	-
Бенз(g,h,i)перилен	0,22 (средняя) (0,18 [7]; 0,26 [2])	7,23	- 10,00 [1]; - 10,00 [2]	- 7,54	-	-	-
Индено(1,2,3-cd)- пирен	62 [1]	7,66	- 10,00 [1]	-	-	-	-

Примечание: \* lgK<sub>p</sub><sup>c</sup> – логарифм коэффициента распределения вещества в системе октанол : вода. \*\* Прочерк «-» – нет данных.

Таблица 1.3 – Канцерогенная и мутагенная активность ПАУ

ПАУ (сокр. см. табл. 1.1)	Показатели активности				
	качественные			количественные, $K_{ПАУi}$	
	[1]	[10]	[14, 18] (мутации)	[12]	[19] (средние)
Н	-	+			
Ац-ен		±		0,001	
Ац-лен		+		0,001	
Фл	-	+		0,001	
Фен		-		0,001	
А		±		0,01	
Флу	-	-	+	0,001	
П	-	-	-	0,001	
Б(а)А	+	+		-	0,4
Хр	+	±		0,01	0,14
Б(в)Флу	+	++	++	0,1	0,1
Б(к)Флу	+	++	++	0,1	
<b>Б(а)П</b>	+++++	+++	++++	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>
ДБ(а,н)А	+++	+++	+++	1,0	0,7
БПер	-	±	+	0,01	0,5
ИП		+	+	0,1	0,1
Бенз(е)пирен			+		0,07
	+++++ очень высокая	+++ очень сильная	++++ очень сильная	$K_{ПАУi}$ – коэффициент активности i-го ПАУ относительно Б(а)П	
	+++ высокая	++ сильная	+++ сильная		
	++ средняя	+ слабая	++ средняя		
	+ слабая	± сомнит.	+ слабая		
	- нет	- нет	- нет		

По оценкам Международного агентства исследований рака (МАИР, IARC) Б(а)П отнесен к группе химических веществ 2 А («высокая степень канцерогенного риска для человека») [16], а по системе US EPA – В 2 («вероятно, канцерогенные для человека») [6, 7]. В руководстве по оценке риска для здоровья населения [16] у Б(а)П определены факторы канцерогенного потенциала для перорального и ингаляционного путей воздействия, равные соответственно 7,3 и 3,9 (мг/мг·сут)<sup>-1</sup> и применяемые для расчета канцерогенных индивидуальных и популяционных рисков. Мутагенная активность ПАУ (тест Эймса) в основном повторяет их канцерогенную характеристику, и Б(а)П относится к одному из самых сильных мутагенов [6, 14]. Его воздействие на ДНК приводит к замене нуклеотидов. Экспериментально показано генотоксичное влияние ПАУ из

угольного и древесного дегтей, битумов через кожу на внутренние органы крыс. Установлено, что канцерогенная опасность смеси ПАУ определяется не только Б(а)П, но и другими его аналогами, для которых создаются разные шкалы оценки канцерогенной активности. Имеются качественные и количественные показатели активности для ПАУ, шкала коэффициентов канцерогенной активности ( $K_{ПАУi}$ ) относительно Б(а)П – бенз(а)пиреновый эквивалент (см. табл. 1.3). Высокая канцерогенная активность Б(а)П, постоянное его обнаружение, стабильность в объектах среды, наличие многочисленных источников образования позволили еще в 1966 году выделить его как индикатор всей группы ПАУ [22]. Была создана система нормирования и контроля одного Б(а)П, которая действует в нашей стране и включает его ПДК для всех объектов среды, а также шкалы оценки степени их загрязнения, фоновые содержания (табл. 1.4).

В агроэкосистемах Б(а)П нормируется для почв, зерна и овощей. Разные его нормы в сравнении с другими исследуемыми токсичными веществами приведены в табл. 1.5. В урбоэкосистемах имеются фитотоксичные ПДК Б(а)П для зеленых насаждений в виде максимально-разовых и среднесуточных концентраций в атмосферном воздухе, равные соответственно  $0,0002$  и  $0,0001 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$  [31].

Природоохранные организации США и Европы контролируют 16 ПАУ [6]. По «Европейскому стандарту питьевой воды» норматив шести ПАУ (Б(а)П, Флу, Б(в)Флу, Б(к)Флу, БПер, ИП) в воде не должен превышать  $200 \text{ нг} \cdot \text{дм}^{-3}$  [32].

В России эколого-гигиенический контроль содержаний приоритетных ПАУ в разных объектах практически не разработан. Известны единичные нормы для атмосферного воздуха населенных мест и воздуха рабочей зоны (ПДК<sub>р.з.</sub>), воды водоемов (ПДК<sub>в.в.</sub>), летальные дозы 50 % гибели животных ( $LD_{50}$ ) (табл. 1.6). Нормы ПАУ в природных средах отсутствуют. Для производственной среды за рубежом ПАУ нормируются, например, в воздухе рабочей зоны электролизных цехов [33]. В нашей стране нормативно-методическое обеспечение их аналитического контроля только развивается и практически не используется.

Таблица 1.4 – Современный фоновый уровень, ПДК и шкала оценки степени загрязнения объектов среды для Б(а)П

Объект (ед. изм. концентрации)	Фоновый уровень [2, 4]	ПДК [2, 22]	Степень загрязнения [2, 4, 9]		
			умеренная	значительная	большая
Атмосферный воздух ( $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ ): - над континентом - над океаном	0,0001–0,0005 0,00001	0,001	0,002–0,003	0,003–0,01	более 0,01
Почва ( $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) Чернозем ( $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ )	до 1–3 до 15–20	20	до 20–30	31–100	более 100
Растительность ( $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ )	до 1–5	1 (зерно, овощи)	до 10	11–20	более 20
Пресноводные водоемы ( $\text{мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) Вода (питьевая)	0,0001	0,005	до 0,005	до 0,01	более 0,01
Донные отложения ( $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ )	до 1–3	отсутствует	~ до 30	~ 31–100	~ более 100
Водные растения ( $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ )	до 1–3	отсутствует	~ до 15–20	~ до 50	~ более 50

Таблица 1.5 – Нормативные показатели загрязняющих веществ в почве и растениях (мг·кг<sup>-1</sup>)

Вещество (класс опасности)	Кларк [23]	Фоновое содержание <sup>1</sup>		Нормативы [24–27]		Показатель вредности [25]		
		С <sub>ф</sub> [24]	С <sub>фр</sub>	почва	растение	транслокационный	водомиграционный	общесанитарный
Б(а)П (1)	-	0,001– 0,003 0,015–0,020 (черноземы)	0,002	0,02	0,001 (зерно,овоши)	0,2	0,5	0,02
F (1)	660 (валовой)	1,5 [28] 5 [29]	1,3 5 [29]	10	10 (зерновые) 20 (овоши)	10	10	25
As (1)	1,7	-	5	2* 5** 10***	0,2 (зерновые, овоши) 0,5 (корма грубые)	2	15	10
Zn (1)	83	49 (д.-подз.) 69 (серозем.) 30-60 (чернозем) 50 (почвы мира)	65 100 [30]	55* 110** 220***	50 (зерновые) 10 (овоши) 50 (корма грубые)	23 <sup>п</sup>	200 <sup>п</sup>	37 <sup>п</sup>
Pb (1)	16	19 (д.-подз.) 20-25 (серозем.) 18 (чернозем) 10 (почвы мира)	16 15 [30]	32* 65** 130***	0,5 (зерновые, овоши) 5,0 (корма грубые)	35	260	30
Ni (2)	58	51 (д.-подз.) 16 (серозем.) 37-54 (чернозем) 40 (почвы мира)	30 55 [30]	20* 40** 80***	3 (корма грубые)	6,7 <sup>п</sup>	14 <sup>п</sup>	4 <sup>п</sup>



## Окончание таблицы 1.5

Вещество (класс опасности)	Кларк [23]	Фоновое содержание <sup>1</sup>		Нормативы [24–27]		Показатель вредности [26]		
		С <sub>Ф</sub> [24]	С <sub>ФР</sub>	почва	растение	трансло- кационный	водомигра- ционный	общесани- тарный
Mn (3)	1000	650 (д.-подз.) 300 (серозем.) 300–360 (чернозем) 850 (почвы мира)	950 800 [30]	1500	8,9 (картофель) 47 (пшеница) 65 (овес) 32 (ячмень)	3500	1500	1500
V (3)	90	72 (д.-подз.) 30 (серозем.) 50 (почвы мира)	110 90-150 [30]	150	-	170	350	150
Mn + V	1090	900 (почвы мира)	1060	1000+100	-	1500+150	2000+200	1000+100
Fe	-	-	32200	-	31 (картофель) 36 (пшеница) 96 (овес) 126 (ячмень)	-	-	-

Примечание.

<sup>1</sup> С<sub>Ф</sub> и С<sub>ФР</sub> – концентрации фоновые общепринятые и региональные соответственно;

\* – песчаные и супесчаные;

\*\* – суглинистые, глинистые, рН<sub>KCl</sub> < 5,5;

\*\*\* – суглинистые, глинистые, рН<sub>KCl</sub> > 5,5;

<sup>п</sup> – подвижные формы элемента.

Таблица 1.6 – Санитарно-гигиенические нормы ПАУ [22]

ПАУ	Показатель токсичности				
	класс опасности	ПДК <sub>с.с.</sub> , мг·м <sup>-3</sup>	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг·м <sup>-3</sup>	ПДК <sub>вода</sub> , мг·дм <sup>-3</sup>	LD <sub>50</sub> , мг·кг <sup>-1</sup>
Н	4	0,003	20	51·0 <sup>4</sup>	490–1780
Фен	2	-	0,8	4·10 <sup>5</sup>	700–2000
Фл	-	-	-	-	2000
А	-	-	-	-	4880
П	1	-	0,03	1·10 <sup>9</sup>	657–800
Б(а)П	1	0,000001	0,00015	5,0	50
Возгоны каменно-угольных пеков и смол при Б(а)П					
0,15–0,30 %	1	-	0,05	-	-
0,075–0,15 %	1	-	0,1	-	-
менее 0,075 %	2	-	0,2	-	-
Сумма ПАУ для электролизных цехов	-	-	0,04 [33]	-	-

Вопрос нормирования и контроля нескольких приоритетных канцерогенных ПАУ или их индикаторного представителя Б(а)П до сих пор остается дискуссионным и нуждается в получении новых обоснований при выборе того или иного подхода к эколого-гигиеническому мониторингу.

## 1.2 Источники образования

Происхождение ПАУ в биосфере исследуют со середины прошлого века. В период до 90-х годов установлены многие природные и техногенные источники [2, 4, 6, 9, 34–36]. Первые формируют естественный фон ПАУ в природе [2, 4, 9, 37–39], а другие определяют антропогенные воздействия на объекты среды, для которых разработана шкала оценки степени загрязнения (см. табл. 1.4). В период с 90-х годов изучают образование ПАУ в технологических процессах разных производств и транспортных систем: сжигание газов и жидких углеводородов [40–43], горение твердых топлив [44–51], пиролиз органических материалов [52–56], производство первичного алюминия [19, 33, 57] и строительных материалов [58, 59], работа двигателей внутреннего сгорания [60–65]. Данные результаты необходимы для оценивания нагрузок ПАУ на рабочую зону [66, 67], на объекты природных и антропогенных экосистем [68–77].

### ***1.2.1 Природные абиогенные и биогенные***

Обнаружение в объектах фоновых территорий ПАУ [2, 4, 37–39] указывает на возможность их природного происхождения. Установлены две группы источников. Первая – абиогенные, которые существовали до происхождения жизни на Земле в виде пиролитических превращений углеродистых и органических веществ. К таким источникам относят космические объекты (пыль, кометы, метеориты), вулканы, продукты горения органических веществ [2, 4, 34, 78–82]. Геохимические образования ПАУ возможны также в результате эндогенного гидротермального синтеза из CO и H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O [4, 83]. Вторая группа источников ПАУ – биогенная. Она включает ископаемые нефть, торф, угли, сланцы [2, 9, 82, 84], почвы и ее агломераты [4, 77]. Идентификация ПАУ в компонентах живых организмов: в воске на поверхности листьев и в липидах микроорганизмов [85], в древесине тропических деревьев [86, 87], в водорослях и растениях [2, 3] позволила предположить возможность эндогенного синтеза веществ. Однако, по мнению авторов других работ [80, 88, 89] ПАУ поступают в живые организмы из внешней среды. Многочисленные исследования ПАУ в почвах [4, 77, 87, 90] не дают однозначных ответов о механизме образования веществ, таких как биосинтез из компонентов почв (липиды, кислоты) [91] или деструкции сложных гумусовых веществ [92–94]. По разным оценкам [4, 36, 69] абиогенные и биогенные источники могут приносить в биосферу ежегодно тысячи тонн, например Б(а)П, поэтому можно говорить о наличии фона (кларка) Б(а)П, аналогично кларкам элементов в земной коре [23].

### ***1.2.2 Антропогенно-техногенные***

Хозяйственная деятельность человека приносит в биосферу ПАУ в количествах, превышающих фоновые, что подтверждают результаты анализов многих объектов природной и производственной среды [2, 4, 9, 20, 35, 67, 90, 95]. Образуются ПАУ в основном в процессах горения и термической переработки органических веществ [4, 9, 11, 34, 36, 40–56, 63, 75–77]. Наибольшие выбросы Б(а)П приходится на процессы сжигания. В 70-х годах прошлого века в США до

95 % от суммарного количества канцерогена поступало в атмосферу от сжигания отходов ( $600 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$ ), топлива в энергетике ( $500 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$ ), коксового производства ( $200 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$ ) [2]. По расчетам в работе [68] на период 1976 года в атмосферу Земли выбрасывалось до 5044 т техногенного Б(а)П в год, где на теплоэнергетику приходилось 2607 т, особенно при использовании угля (2376 т). Остальная масса вещества образовывалась в промышленности и около 1 % от суммарного – на автотранспорте. В работе [69] выброс Б(а)П в атмосферу Земли с продуктами сжигания разных видов топлива оценен в 180 тыс.  $\text{т}\cdot\text{год}^{-1}$ . Расчеты, сделанные в СССР за 1987 год, показали, что из  $127,7 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$  Б(а)П около 45 % приходится на металлургию, а на химическое производство и другие отрасли промышленности соответственно 20 % и 35 % [70, 71]. По разным оценкам образования Б(а)П в мире [68], в Европейских странах [70], СССР [21, 71] вклад автотранспорта в сумму от учитываемых источников в среднем не превышает 2 %.

Оценки выбросов суммы приоритетных ПАУ от антропогенных и техногенных источников, например, в Европе [96] и Канаде [97] показали количества около 8600 и 2000 тонн в год соответственно. Структура источников выбросов ПАУ зависит от хозяйственной деятельности страны, изменяется с течением времени и установлением новых источников выделения. В обзоре [98] оценен глобальный баланс образования антропогенных ПАУ за 2004 год величиной в  $530 \cdot 10^9$  тонн в год в зависимости от страны: Китай ( $114 \cdot 10^9$ ), Индия ( $90 \cdot 10^9$ ), США ( $32 \cdot 10^9$ ), Бразилия ( $19 \cdot 10^9$ ) и другие. При этом в Индии и Китае наибольший вклад (93,5 % и 66,4 % соответственно от суммарного) в выбросы ПАУ дают процессы сжигания растительных остатков, тогда как в США максимальный вклад формирует сжигание бытовых отходов (35,1 %) и транспортирование нефти (23 %). Предполагая, что в суммарных ПАУ доля Б(а)П минимально может быть 0,01 %, то тогда его глобальный выброс будет равен  $530 \cdot 10^4$  тонн в год, что в тысячу раз больше оцененного в 70-х годах 20 века [68].

Изменяющиеся технологии сжигания и переработки органического сырья, разные методические подходы и отсутствие надежных методик определения ПАУ не позволяют точно оценивать масштабы их канцерогенной нагрузки. В работах

[99–101] отмечается неудовлетворительный учет выбросов Б(а)П на Российских предприятиях, где расхождения результатов инструментальных замеров достигают несколько порядков величин, что указывает на необходимость совершенствования методического обеспечения контроля ПАУ в источниках.

В модельных условиях детально изучены процессы и механизмы сжигания газа и мазута в топочных устройствах разных конструкций [36, 40–43, 63]. Установлено, что образование Б(а)П зависит от режима горения и снижается с увеличением коэффициента избытка воздуха ( $\alpha$ ), нагрузки парогенератора, температуры, степени рециркуляции газов. Экологические характеристики выбросов Б(а)П установлены для теплоисточников «большой» мощности (более 50 МВт) с газомазутными и пылеугольными котлами [42–44, 102], в котельных установках «средней» мощности (около 5 МВт) [45, 51].

Образование ПАУ в процессах сжигания твердого топлива, растительных материалов широко исследуется в зависимости от температуры, концентрации кислорода, вида топлива [103–112]. При этом преобладают модельные эксперименты, проводимые по разным методикам, что осложняет проведение сравнительных оценок. Согласно одним работам [104–107] ПАУ больше образуются при низких температурах 100–500 °С и недостатке кислорода, по другим исследованиям [108–112] максимальные содержания формируются при 700–800 °С. При температурах 900–1000 °С полиарены выгорают до  $\text{CO}_2$  [54, 55]. Считается [80], что ПАУ синтезируются из ненасыщенных углеводородов – продуктов деструкции исходного органического материала. В работе [49] отмечается периодичность выбросов низких и высоких концентраций ПАУ. Более детально эти процессы нами были изучены для теплоисточников «малой» мощности (до 1 МВт) с сжиганием углей и дров в слоевых котлах и домовых печах индивидуального отопления [46–48]. Данные источники широко распространены на территории Сибири и Дальнего Востока. В аграрных городах этих регионов среднегодовые концентрации Б(а)П в атмосфере равны 5–10 ПДК [21]. Особенности теплоисточников «малой» мощности является периодическая механическая или ручная загрузка твердого топлива, которая

приводит к циклическим процессам образования вредных веществ. Для них трудно получить точные экологические показатели, проводить инструментальные замеры. Требуется методическое обеспечение, которое позволяло бы измерения в течение всего цикла горения топлива и получения для него интегральных характеристик выбросов. Если для «большой» теплоэнергетики есть методики оценивания Б(а)П [102], то для «средней» и «малой» – они отсутствуют.

Образование ПАУ в процессе сжигания газа и мазута в топочных котлах, промышленных горелочных устройствах аналогично процессам сжигания углеводородов в двигателях внутреннего сгорания. Цикличность их работы – впуск, воспламенение, сжигание топлива, расширение газов, выброс продуктов сгорания – обуславливает сложные зависимости образования ПАУ от конструкции двигателя, его технического состояния и условий эксплуатации, режима работы и нагрузки, вида и состава топлива [36, 60–65]. Результатами этих зависимостей является широкая вариация содержания Б(а)П в отработавших газах двигателей, особенно для концентраций ( $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) и выбросов ( $\text{мкг} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) по сравнению с интегральными удельными показателями ( $\text{мкг} \cdot \text{км}^{-1}$ ,  $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  топлива,  $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  сажи), учитывающими все режимы работы. Этим объясняется отсутствие точных оценок массовых выбросов ПАУ от автотранспортных средств.

На основе экспериментов, химических реакций, термодинамических расчетов изучаются механизмы образования ПАУ, например, при горении низших алканов С1-С5 и циклоалканов. В работе [113] предложен механизм синтеза ПАУ в реакциях димеризации, циклизации и дегидрирования из радикалов этилена, ацетиленов, бутадиена, образующихся при распаде углеводородов в процессе пиролиза при температуре 700 °С. Данные реакции возможны также при пиролизе легких и средних фракций нефти при температуре 500–700 °С из ароматических соединений, например, этилбензола и нафталина. Согласно работам Н.В. Лаврова [114], образование ПАУ возможно по радикально-цепному механизму – высокотемпературному ацетиленовому из предельных и непредельных углеводородов и низкотемпературному дифенильному из непредельных и ароматических соединений. Считается, что при сравнительно высоких

температурах (650–900 °С) и недостатке кислорода образование ПАУ происходит в результате свободно-радикальных реакций синтеза из углеводородов и органических веществ типа метана, ацетилен, этилена, липидов, лигнина, пептидов, углеводов, терпенов, пигментов листьев, а также процессов термической деструкции топлива с образованием радикалов с последующей их рекомбинацией до полиаренов. По другому механизму ПАУ образуются при низкотемпературном (275–350 °С) пиролизе по реакциям ионного типа [42, 63], например, при пиролизе древесины [52]. В работе [63] также выделили два механизма образования Б(а)П в зависимости от температурного режима горения: при 200–300 °С по реакции диенового синтеза, а при 500–800 °С в результате термического разложения ацетилен. При температурах выше 800 °С ПАУ интенсивно выгорают [42]. По карбенному механизму пиролиза ацетилен важную роль играют радикалы углеводородов с двумя свободными связями атомов углерода ( $\text{:C=CH}_2$ ;  $\text{:C=C}_3\text{H}_4$ ;  $\text{:C=C}_5\text{H}_6$ ).

Значительные количества ПАУ образуются при термической обработке органического вещества в разных отраслях производства [115, 116]. Это – пиролиз угля или торфа, крекинг нефти, переработка сланцев, нагрев битума и другие технологии, протекающие при температурах 500–900 °С. Также это – металлургическое, коксо- и нефтехимическое, строительное производства. В угле- и нефтеперерабатывающих производствах ПАУ образуются при получении кокса, термическом крекинге, утилизации высококипящих битумов, кубовых остатков. В черной металлургии соединения выделяются из кокса при доменном и мартеновском процессе, при обжиге (900–1000 °С), разливе стали и пеков. В цветной металлургии, например, получения первичного алюминия электролитическим разложением глинозема с самообжигающимися анодами канцерогенно опасные ПАУ находятся в составе смолистых веществ. Они выделяются в процессе электролиза из каменноугольных или нефтяных пеков [33, 117] в электролизерах при температуре 900–950 °С. В индустриально развитых странах [95] более 80 % заводов по производству алюминия используют обожженные аноды и технологии «сухой» очистки отходящих газов. В России

при получении алюминия существуют эколого-технологические проблемы: высокая мощность производства с преобладанием старых технологий самообжигающихся анодов (Братский, Иркутский, Красноярский заводы [118]); низкая эффективность очистки от вредных веществ и балансовое оценивание их расчетными методами, не учитывающими реальных технологических режимов; отсутствие нормативно-методического обеспечения контроля содержания ПАУ в объектах среды и источниках ее загрязнения. Это диктует необходимость изучения ПАУ не только в воздухе рабочей зоны [66, 67, 95, 117], в составе каменноугольных пеков в лабораторных экспериментах [19, 33], но и в источниках выбросов реального производства. Их контроль ограничен из-за отсутствия методик точного оценивания массовых выбросов, за которые проводится плата. В настоящее время преобладает использование расчетных балансовых методик оценок выбросов одного Б(а)П. При этом не учитываются другие канцерогенные ПАУ, а также изменения режимов технологических процессов, более точный контроль которых дают инструментальные замеры.

Оценивание канцерогенной опасности от источников строительного и нефтехимического производств чаще проводится косвенно по мониторингу объектов среды обитания и рабочей зоны. Установлено большое загрязнение атмосферы Б(а)П в городах, на территории которых размещены производства строительного-дорожных материалов [21, 70]. Источниками выделения ПАУ нефтехимии являются коксовые, битумные, крекинг процессы и установки разных конструкций с сжиганием газа и мазута. Большие концентрации Б(а)П найдены в коксовом газе ( $0,19-0,67 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$ ), в воздухе кокс перерабатывающих цехов ( $1600-35100 \text{ нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ), около коксовых ( $8-36590 \text{ нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) и битумных ( $0,09-201 \text{ нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) установок [20, 21]. В сырой нефти содержание ПАУ меньше, чем в продуктах их переработки: гудроне, битуме, крекинг-остатке, коксовом дистилляте [2, 9].

Выявление источников ПАУ путем анализа объектов окружающей среды не дает точных оценок выбросов. Недостаточность и неточность этой информации обусловлены отсутствием единых методических подходов к определению массовых выбросов канцерогенов и их погрешностей [68, 69, 99-101].



В водные объекты ПАУ поступают со сточными водами разных производств, ливневыми и хозяйственно-бытовыми стоками, разливами нефти и нефтепродуктов, воздушными потоками выбросов от автотранспорта и промышленности [35, 119]. Наибольшие концентрации Б(а)П (0,1–0,4 мг·дм<sup>-3</sup>) указаны в сточных водах процессов термической переработки нефти, кокса, угля. В отходах флотации угля содержание Б(а)П достигает 225–285 мкг·кг<sup>-1</sup> [2, 35]. Следует отметить определение преимущественно Б(а)П в составе сточных вод разных производств [2, 35, 72] и ограниченность работ по идентификации ПАУ в сбросах [120, 203] и, особенно, в отходах производства.

Таким образом, обзор литературы по генезису ПАУ в биосфере выявил существование двух мощных потоков – природного и антропогенно-техногенного. Первый указывает на то, что живые организмы постоянно с ним сталкивались в процессе эволюции. Техногенные потоки ПАУ в местах их образования значительно превышают природные. Наличие мощного техногенеза ПАУ предопределяет необходимость оценивания загрязнения объектов среды, которые, например, для Южного Прибайкалья отсутствовали. Единичные определения Б(а)П в почве и растениях Баргузинского заповедника (БЗ) [2] и начатые в 1986–1992 гг. Госкомгидрометом СССР наблюдения Б(а)П в воздухе городов Иркутской области [21] не давали представлений о геохимическом и гигиеническом состоянии других объектов среды. Поэтому направление исследований точного оценивания нагрузки, состава, активности ПАУ в приоритетных промышленно-транспортных источниках загрязнения и распределения канцерогенов в экосистемах локального и регионального масштаба Южного Прибайкалья было актуальной эколого-аналитической задачей, решение которой требовало разработки методико-метрологического обеспечения.

### **1.3 Эколого-аналитический контроль**

На начало наших исследований в обзоре за 1993 год [121] была сформулирована концепция развития отечественного химико-аналитического контроля объектов в окружающей среде. Приоритетным направлением выделено

создание методико-метрологического обеспечения для определения стойких органических загрязнителей, включая ПАУ. К настоящему времени поставленная задача во многом решена, например, создан комплект методик определения Б(а)П в разных объектах и разными методами [122–128].

В период 1993–1998 годов при выполнении данной работы действующие высоко чувствительные методики низкотемпературно люминесцентного (НТЛ) определения Б(а)П в водах [122] и промышленных выбросах [123] имели низкую точность результатов анализа. В связи с этим целесообразными представлялись метрологические исследования разных этапов контроля содержания Б(а)П в природных и техногенных объектах. Выбор метода НТЛ был обусловлен хорошей его изученностью и широким применением в отечественной аналитике [120, 122, 123, 129–135]. Метод характеризуется высокой чувствительностью, доступностью аппаратуры, возможностью анализа неразделенных смесей [120, 136–139]. В то же время имеющиеся методики определения Б(а)П в разных объектах [134, 135, 140–148] не удовлетворяли требованиям метрологического обеспечения контроля [149], что ставило перед необходимостью проведения данных исследований.

### ***1.3.1 Отбор проб***

*Отбор проб природных объектов* (атмосферный воздух, воды, почвы, донные осадки и гидробионты, растительные материалы) на содержание ПАУ регламентирован методическими указаниями [134, 135, 150–152], которые учтены в методиках определения Б(а)П [122–128]. В них процедура отбора, транспортировки, хранения, предварительной подготовки проб близка к общеизвестным требованиям при определении разных аналитов. С учетом возможности потерь низких содержаний ПАУ в объектах рекомендуется консервация проб, кратковременное их хранение в темноте и в холодильнике. Оценка вклада погрешностей отбора проб в результаты контроля не известна.

*Отбор проб техногенных объектов* (сточные воды, выбросы, отходы) на содержание ПАУ стандартизирован при определении Б(а)П, особенно в сточных водах, отходах [120, 122, 125, 126, 143]. Методики отбора проб газопылевых

выбросов (ГПВ) от организованных источников не унифицированы [123, 124, 144–148], что делает неудовлетворительным состояние промышленного эколого-аналитического контроля приоритетных загрязнителей [99–101, 121]. Считается [149, 153, 154], что именно этап отбора проб вносит существенный вклад в погрешность результатов контроля объектов окружающей среды.

Сложность отбора проб ГПВ на содержание ПАУ обусловлена значительной вариацией аэродинамических параметров и физико-химических свойств потока в самом источнике выбросов и в пробоотборной магистрали. Для отбора выбросов требуются такие способы, схемы и устройства, которые бы обеспечили улавливание всех агрегатных состояний Б(а)П и ПАУ, а именно адсорбированные на поверхности твердых частиц, в виде аэрозолей и паров.

На начало наших исследований преобладали отраслевые методики отбора проб промышленных выбросов на содержание Б(а)П в источниках загрязнения производств теплоэнергетики [144, 155], черной и цветной металлургии [145, 146], двигателей внутреннего сгорания [147, 148]. На их основе разработана близкая методика отбора проб промышленных выбросов Б(а)П [123].

Суть отбора проб ГПВ состоит в протягивании определенного объема газа через заборную магистраль, включающую поглощающие материалы, побудитель расхода газа для измерения объема пробы [123, 144, 145, 156–158]. Возможен отбор проб методом внутренней и внешней фильтрации, в которой фильтрующие элементы находятся соответственно внутри и вне газотока. Улавливают ПАУ разными способами и средствами. При абсорбции применяют органические растворители (бензол, гексан, толуол), а при адсорбции – фильтры аэрозольные разных марок, адсорбенты. В отечественной практике используют фильтры типа АФА-ВП (ХА, ХП), ФПА, АФА-РМА, ФПП и специальные с напыленным слоем активной окиси алюминия АФАС-ПАУ [123, 147, 155]. За рубежом известны термостойкие стекловолоконные фильтры марки “Сарториус”, целлюлозный “Ватман” и модифицированные тефлоном, силиконом, парафином (фильтры Pallflex T 60 A20; Pallflex Inc., putman CT; Schleicher und Schuell, Germany) [157, 159–161]. Они улавливают твердые частицы, аэрозоли размером более 0,1 мкм, в

то время как пары ПАУ адсорбируют на синтетические полимерные материалы. В зависимости от температуры потока применяются адсорбенты разной природы: стекловолокно или кварцевая вата [141], Tenax GC [160], оксид алюминия [158], фторопластовая стружка [146], Porapak Q [160], пенополиуретан и смола ХАД-2 [159–161], ткань Петрянова ФПП [147]. Эффективность улавливания ими ПАУ в зависимости от термодинамических параметров и состава выбросов, условий отбора проб в магистральной системе и в ее элементах изучены недостаточно.

Для улавливания высокотемпературных паров ПАУ известен криогенный способ с применением разных средств охлаждения (воздух, вода, лед, жидкий азот) системы отбора [147, 157, 160]. Способ требует специальных технических устройств, которые разработаны, например, для определения ПАУ в авиационных газотурбинных [42, 148], автомобильных [147, 162] двигателях с поглощением веществ аэрозольными фильтрами и сорбентами. Иногда вместо охлаждения магистраль для отбора проб нагревают с целью устранения конденсации веществ на стенках элементов системы [145]. Известные способы и средства отбора ПАУ в выбросах в отдельности не обеспечивают полного улавливания соединений, поэтому чаще применяют комбинированный способ. Для выбора оптимальных способов и схем, элементов и материалов, условий отбора проб требуются знания составляющих погрешностей отбора. В литературе [163–165] имеются отдельные оценки погрешностей измерения показателей при отборе проб ГПВ, связанные с нестабильными условиями замера объема пробы при контроле газов и пыли.

К особым условиям отбора проб ГПВ относится зависящая от дисперсного состава частиц изокINETичность, скорость и время отбора, температура в потоке и в пробоотборной магистрали, а также влияние сопутствующих компонентов, учет последовательности и числа отбираемых проб. Некоторые из этих факторов оценены при отборе проб пыли [163, 164], но отсутствуют при контроле ПАУ. В методиках [123, 145] не регламентирована система отбора проб и ее влияние на погрешность результатов контроля. Обычно проводится [155–161] и рекомендуется в работах [123, 163, 164] отбор 3–5 последовательных проб в установившемся технологическом режиме. В нестационарных потоках такая

система не гарантирует достоверный контроль ПАУ. Поэтому в работах [147, 148] представительные пробы получали «полнопоточным» отбором, например, выбросов от двигателей, работающих в течение всего цикла на устоявшихся и не устоявшихся режимах. При определении выбросов ПАУ для периодического сжигания твердого топлива в теплоисточниках «малой» мощности нами [46–48] применялась дискретная система отбора проб, так как при сжигании порции топлива за 15–25 минут отобрать одну пробу сильно запыленных выбросов не представлялось возможным вследствие возникающего сопротивления в заборной магистрали. В этих условиях последовательно отбирали 8–15 проб с интервалом 1–2 минуты. Такой подход позволил изучить кинетику массовых выбросов вещества и суммировать их за весь цикл сжигания взятого количества топлива.

*Этап отбора проб природных и техногенных объектов* является часто сложной и трудоемкой, но неотъемлемой и «важнейшей операцией» [153] эколого-аналитического контроля. При оценивании погрешности  $V_K$  (коэффициент вариации) результатов контроля химического состава объекта ее можно представить как суммарную погрешность ( $V_{OP}$ ) отбора проб и погрешности ( $V_{AH}$ ) методики их анализа по формуле:

$$V_K = \sqrt{V_{OP}^2 + V_{AH}^2}. \quad (1.1)$$

Величину  $V_{OP}$ , обусловленную отличием физико-химических свойств материала пробы и контролируемого объекта, необходимо знать, чтобы судить о качестве информации природных и техногенных сред. Количественных оценок величин  $V_{OP}$  при контроле ПАУ в разных объектах в литературе нами не найдено.

### ***1.3.2 Подготовка проб к анализу***

Независимо от объекта и метода анализа, методики определения Б(а)П и ПАУ, как правило, имеют многоэтапную подготовку пробы, что повышает вероятность погрешностей результатов контроля. Основные этапы подготовки: выделение из материала пробы ПАУ, их концентрирование, возможное отделение и фракционирование от мешающих примесей [2, 120, 129–132, 140, 141, 154, 166].

Выделяют ПАУ из материала пробы жидкостной холодной или горячей экстракцией органическими растворителями (циклогексан, н-гексан, хлористый метилен, бензол, хлороформ), которые отделяют гидрофобные компоненты от полярных соединений. Такое селективное выделение, например Б(а)П, не приводит к усложнению химического состава экстракта, что позволяет анализировать его не фракционированным [39, 120, 129, 146]. Наиболее используемые способы экстракции: перемешивание без и с использованием аппарата Сокслета [2, 129, 154, 161], обработка ультразвуком [141, 154, 167], сверхкритическая флюидная хроматография [141, 168]. Степень извлечения ПАУ из разных объектов разными методами варьирует от 80 до 105 % [154, 169].

Полученные экстракты концентрируют упариванием и анализируют без или с этапом очистки путем отделения ПАУ от мешающих примесей, в основном методами хроматографии. Применяются тонкослойная (ТСХ) или колоночная (КХ) хроматография [2, 129, 132, 134, 135], твердофазная экстракция [120]. В работах [2, 120, 129, 136–138] рассмотрено фракционирование ПАУ при НТЛ окончании анализа. Показано, что для техногенных органических смесей при определении Б(а)П сильный диффузионный фон отсутствует и соединение можно определять в не фракционированной смеси. В случае использования метода ВЭЖХ этап предварительной очистки экстракта сохраняется [124–128].

Многоэтапность анализа и разнообразие их условий при определении Б(а)П можно привести на примере анализа вод: отбор проб; экстракция (жидкостно-жидкостная, твердофазная); концентрирование экстракта упариванием (под вакуумом при нагревании, в токе инертного газа, при атмосферном давлении в вытяжном шкафу или на воздухе); очистка экстракта (методами хроматографии или адсорбции цеолитами [120]); концентрирование элюата; растворение сухого остатка экстракта или элюата с последующим качественным и количественным измерением аналитического сигнала. Такая многостадийная подготовка проб влияет на точность результатов анализа, которая включает погрешности на всех его этапах. Однако исследования погрешностей воспроизводимости и правильности разных этапов подготовки проб фрагментарны и не достаточны.

### 1.3.3 Методы анализа

В органических смесях сложного природного и техногенного состава ПАУ определяют в основном методами хроматографии ГЖХ, ГХ/МС, ВЭЖХ [139, 141, 145, 154, 170–172] и спектральным НТЛ [2, 120, 129–135, 138].

Методы газовой хроматографии ГЖХ и ГХ/МС, обладая высокой селективностью и хорошей чувствительностью (до  $0,1 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ ), отличаются жестким воздействием температуры, пучка электронов на вещество, что приводит к потере низких содержаний молекул с 5–7-ю конденсированными ядрами. Метод ВЭЖХ имеет предпочтение, используя колонки с обращенными фазами и мягко воздействуя на соединения с чувствительностью  $100\text{--}10 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$  и  $10\text{--}0,1 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$  соответственно для УФ- и люминесцентного детектора. К трудностям метода относят разделение и точность идентификации хроматографических пиков, необходимость предварительной очистки экстрактов, высокая стоимость реактивов и оборудования, трудоемкость при определении одного компонента.

В зарубежной аналитической практике применяют в основном хроматографические методы [154, 170–172]. На их основе стандартизированы методики определения приоритетных ПАУ в разных объектах [173]. В отечественной аналитике до 2000 года наибольшее методическое, аппаратное развитие и применение получил метод НТЛ. Он основан на регистрации квазилинейчатых (тонкоструктурных) спектров люминесценции низких концентраций ПАУ (менее  $1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) в матрицах углеводородов (н-гексан, н-гептан, н-октан), замороженных при температуре кипения жидкого азота (77 К). Метод [2, 120, 129, 133] показал высокую чувствительность ( $0,1\text{--}0,001 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ ); возможность селективного возбуждения и выбора характерных аналитических линий в сложных смесях [39, 90, 120, 137]; анализ малого количества пробы; мягкость воздействия на вещество; доступность оборудования (ДФС, СДЛ, «Hitachi», «Флюорат», «Fluorolog»). В то же время метод НТЛ считается недостаточно надежным из-за низкой точности измерения интенсивности аналитических линий ПАУ, особенно, в неочищенных экстрактах сложных органических смесей. С целью снижения случайной составляющей погрешности

результатов анализа на этапе количественного определения Б(а)П рекомендованы приемы нормирования люминесценции аналитического сигнала: по внутреннему единому стандарту бенз(g,h,i)перилена [2, 130, 132, 134, 135, 146], методом добавок аналита [122, 123], по фоновой люминесценции на разных длинах волн [134, 146]. При этом отсутствуют оценки правильности, например, широко используемого метода единого стандарта, не достаточны обоснования выбора длин волн при измерении фона как стабилизирующего параметра. Способ добавок не имеет количественной информации, насколько этот прием улучшает точность определения Б(а)П в природных и техногенных средах.

Изучение точности количественного определения индивидуальных соединений в модельных растворах разных ПАУ показало возможность анализа не фракционированных смесей в условиях селективного возбуждения квазилинейчатых спектров люминесценции, например, Б(а)П на спектрофлуориметрах с высокой разрешающей способностью и способа добавок аналита с воспроизводимостью измерения аналитического сигнала не более 16 % [146]. Однако отсутствие количественных оценок влияния сопутствующих ПАУ в составе органических веществ (ОВ), извлекаемых из материала пробы вместе с экстракцией Б(а)П, не позволяет обоснованно выбрать оптимальные условия анализа. Поэтому необходимы количественные критерии, оценивающие влияние сопутствующих ПАУ и сложных смесей ОВ на точность НТЛ определения Б(а)П и обосновывающие условия отделения аналита от мешающих компонентов одним из возможных хроматографических или других методов.

#### ***1.3.4 Методико-метрологическое обеспечение***

К началу наших исследований (1993–1995 гг.) в отечественной аналитике с помощью метода НТЛ разрабатывали методики определения, в основном, Б(а)П в природных и техногенных средах [2, 129–133]. Для научных и ведомственных целей были созданы методики анализа атмосферного воздуха [130, 134, 135, 142], природных и сточных вод [130–132], почв, донных осадков, гидробионтов и растительных материалов [129, 130, 132], промышленных [146] и транспортных



[147, 148] выбросов, природного сырья [174]. Появились аттестованные методики НТЛ определения Б(а)П для государственного контроля разных вод [122] и промышленных выбросов [123] по квазилинейчатым спектрам флуоресценции на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Начиная с 2000-х годов, активное развитие в России получили приборное (хроматографы «Люмахром», «Миллихром») и методическое обеспечение определения ПАУ с помощью метода ВЭЖХ. Преобладали методики определения одного Б(а)П [123–128], что сохраняло трудоемкость, большие затраты на оборудование, реагенты и обслуживание анализа. Возможность метода НТЛ определять Б(а)П в неразделенных смесях разных объектов с высокой чувствительностью является альтернативой методу хроматографии. Однако для ее реализации необходимы были исследования точности результатов анализа, критериев необходимости отделения аналита от мешающих компонентов.

Разрабатываемые методики на основе метода НТЛ существенно различались между собой условиями выделения из анализируемого объекта Б(а)П, отделения его от сопутствующих примесей, способов количественного определения. Так, в методиках [130, 132, 134, 135, 147] Б(а)П определяли на отечественных спектрометрах с высокой 0,1–0,3 нм разрешающей способностью (ДФС-12, ДФС-24, СДЛ-2) в экстрактах или в элюатах по интенсивной аналитической линии люминесценции 403 нм, возбуждая ее излучением с длиной волны 367 нм. Спектральные характеристики приборов позволяют анализировать не очищенные экстракты. В промышленных выбросах разных производств [123, 146–148], в почвах разной степени загрязнения [39, 90] Б(а)П и другие ПАУ определяют на серийных флуориметрах «Hitachi-MRF-4» (Япония), «Флюорат-02» (Россия), «Fluorolog» (Франция) с разрешающей способностью 1,0–1,5 нм, в условиях которой возможно влияние не удаленных примесей в анализируемых экстрактах. При этом, если в методике [146] учитывают влияние мешающего Б(к)Флу на результаты определения Б(а)П, то в аттестованной методике [123] данная процедура отсутствует. Апробация аттестованной методики показала низкую воспроизводимость результатов анализа (коэффициент вариации 30 %) в

условиях использования не нормируемого аналитического сигнала Б(а)П при 403 нм с вычитанием из него интенсивности фоновой люминесценции при 398 нм. Отсутствие в аттестованных методиках определения Б(а)П [122, 123] учета мешающего Б(к)Флу не исключало возможности систематической погрешности.

Во всех разработанных методиках широко варьировали условия учета сопутствующих примесей: от прямого определения Б(а)П в воде [131] или в неочищенных экстрактах проб [146] до отделения аналита мешающих органических соединений методами хроматографии (ТСХ, КХ), адсорбции.

Количественно Б(а)П определяют с помощью внутреннего единого стандарта бенз(g,h,i)перилена [135, 146], или добавок аналита [122, 123, 134, 146]. В качестве параметра для определения Б(а)П применяют приемы стабилизации аналитической линии по фоновой люминесценции на разных длинах волн, используя вычитание фона [122, 123, 146–148] или отношения сигнал/фон [134]. При этом в методиках фрагментарны исследования метрологических характеристик случайной и систематической составляющих погрешности. В обзоре [120], посвященном определению ПАУ в водах с помощью метода НТЛ, отмечается отсутствие метрологических оценок многих этапов анализа.

Многоэтапность и разнообразие условий анализа объектов на содержание Б(а)П с помощью метода НТЛ обозначили актуальность исследований источников погрешностей разных этапов методики. Необходимо было изучение зависимости люминесценции фона вблизи аналитической линии Б(а)П в диапазоне 395–440 нм от химического состава пробы, в частности ПАУ и примесей ОВ, создающих соответственно структурный и бесструктурный фон. Данные исследования позволят оптимизировать условия определения Б(а)П.

Для разработки МВИ массовой концентрации Б(а)П в разных объектах необходимы были метрологические исследования, проведение которых существенно ограничивалось отсутствием стандартных образцов (СО) состава Б(а)П проб анализа, недостаточностью контрольных аттестованных методик для проведения сравнительных оценок, а также несовершенством алгоритмов оценивания характеристик погрешностей результатов КХА по нормативным

документам (НД) [175, 176]. Так, отсутствовали алгоритмы определения показателей прецизионности методик анализа проб, для которых невозможно отобрать хотя бы две идентичные по физико-химическим свойствам.

Отдельной проблемой является необходимость метрологических исследований методик отбора проб (см. п. 1.3.1). Имеющиеся методики определения Б(а)П и ПАУ в выбросах источников загрязнения [123, 144–148] не давали алгоритма отбора проб и оценки погрешности результатов контроля. Во многих обзорах и НД [99, 121, 153, 154, 163–165] указывается на большой вклад погрешности отбора проб  $V_{ОП}$  в результаты контроля химического состава объектов среды. При этом, отсутствуют количественные оценки величины  $V_{ОП}$  и зависимости ее от факторов формирования пробы. Во многом это связано с трудностями метрологических исследований процедур отбора проб. Использование планирования эксперимента по обычной схеме однофакторного дисперсионного анализа [153] не всегда дает корректные результаты. Кроме того, данный подход не применим в случаях, когда материал отобранной пробы не возможно поделить на части, чтобы оценить погрешности  $V_{АН}$  результата анализа лабораторной пробы. Поэтому актуальным является направление исследований источников погрешностей контроля содержания Б(а)П в выбросах в атмосферу с целью оптимизации методики отбора проб, включающей условия формирования проб отбора. Изучение данного вопроса было одной из задач работы.

#### **1.4 «Циркуляция» в биосфере**

Первые исследования «циркуляции» канцерогенных ПАУ в окружающей среде обобщены во многих обзорах и монографиях [2–4, 6, 9, 34, 37, 177–182]. Под «циркуляцией» понимаются разные экологические аспекты: источники и механизмы образования ПАУ, их распространение и оценка степени загрязнения объектов среды, процессы накопления и возможные превращения в абиотических и биотических средах, воздействия на живые организмы и определение безопасных уровней. В большинстве работ преобладают результаты определения Б(а)П и других ПАУ в составе разных объектов окружающей среды.

### ***1.4.1 Распределение в объектах среды***

«Циркуляцию» ПАУ изучают, как правило, определяя их в объектах среды.

*В атмосфере* распределение ПАУ зависит от источника выделения, метеорологических параметров, пространственных и временных (суточные, сезонные) характеристик, свойств вещества [2, 21, 34, 69, 75, 76, 182–186]. Установлены зависимости заболевания населения раком от содержания Б(а)П в атмосфере городов [20] с оценкой риска для здоровья человека в жилых и рабочих зонах [95]. При региональном и глобальном мониторинге ПАУ в атмосфере применяют растения в качестве биоиндикаторов [187–192]. Наиболее эффективны и чувствительны надземные органы растений: мхи [193, 194], лишайники [192] и, особенно, хвоя сосны [194–198]. Такие органы древесных растений как кора, кольца стволов сосны позволяют проводить оценку состояния атмосферного воздуха в регионе за длительный исторический период времени [199, 200].

*В гидросфере* ПАУ изучают в направлениях оценки состояния объектов водоема (вода, донные отложения, гидробионты), установления распределения в системе «источник сбросов – объект водоема», превращения в водной среде, биологической активности полиаренов [3, 179, 201–206]. В работе [201] показано, что воды, донные осадки, гидробионты океанов и морей, их прибрежные бухты, заливы в значительной степени загрязнены ПАУ. Для Балтийского и Беренгового морей, Атлантического и Тихого океанов исследован биогеохимический цикл Б(а)П в морской среде, в которой его «циркуляция» отличается активным накоплением в придонном слое воды, донных осадках, в планктоне и бентосе с нарушением функционирования биологических циклов. Планктон накапливает Б(а)П относительно воды до  $1,5 \cdot 10^4$  раз. Бентосные гидробионты (полихеты, моллюски, ракообразные, макрофиты) и ихтиофауна, питаются взвешенным органическим веществом и детритом грунтов, накапливая Б(а)П в диапазоне 0,1–3000 мкг·кг<sup>-1</sup> сухой массы, особенно в талломах макрофитов. Найдено, что биогеохимические циклы Б(а)П определяются не только микробиологическим окислением, но и биоседиментационными процессами, с которыми выносятся в среднем до 8–15 % вещества от его исходного содержания (100 т·год<sup>-1</sup>). В

проводимых нами исследованиях [3, 205, 206] представлены результаты превращения ПАУ в водных средах, накопления веществ фитогидробионтами.

*В литосфере* изучают геохимию и свойства ПАУ в разных объектах: горные породы [4]; фоновые [2, 37–39, 93], антропогенно-измененные [87, 177, 181, 182, 207, 208], лесные [80, 209] почвы и сопряженные с ними растения [181, 187, 210]. Результаты исследования загрязнения почв, поведения и индикационного значения ПАУ обобщены в обзорах [77, 90]. Показано, что почвы, донные отложения и другие биокосные системы являются главными депонирующими ПАУ средами, в которых соединения претерпевают биогеохимические превращения. Большое внимание уделено природному и техногенному образованию, составу, свойствам, накоплению и миграции, устойчивости и распространению ПАУ в почвах и донных осадках разных регионов мира: в Восточной Европе [94, 209, 211], Северной [212] и Южной [213, 214] Америке, в Азии [215, 216]. Если ПАУ активно изучаются в почвах Европейской части России [2, 4, 38, 39, 77, 90, 93], то в индустриально развитых регионах Сибири и Дальнего Востока подобные исследования отсутствуют. В проведенных впервые нами работах [182, 217–219] получены представления о содержании Б(а)П в почвах разного назначения промышленного региона Южного Прибайкалья. Более детально изучена степень химического загрязнения агропочв [220]. В настоящее время увеличивается количество исследований состояния почв агроэкосистем на содержание ПАУ во многих сельскохозяйственных регионах мира [221, 222].

*В биосфере* получило развитие направление исследований распределения ПАУ в сопряженных объектах разных систем: «источник – атмосфера» [185, 223, 224], «источник – вода» [203]; «источник – почва – вода» [225–229], «источник – среда – человек» [95], «источник – атмосфера – почва – растение» [199, 230], «почва – растение» [180, 231–233]. В этих работах анализируют содержание ПАУ в отдельных компонентах системы. Часто сопоставляют результаты, полученные в разных исследованиях, что снижает точность оценок распределения веществ в сопряженных объектах. В то же время количественные оценки необходимы для представления о включении канцерогенов в биотический круговорот, для

понимания механизма их распределения и превращения в биосфере. Данные процессы являются основой фундаментальных представлений в области системной экологии, а также геохимической экологии окружающей среды [234]. Трудности исследований «систем» связаны с отсутствием или не точными оценками ПАУ в источниках их образования. Противоречивые результаты накопления ПАУ растениями обусловлены не знанием факторов, формирующих процессы распределения веществ, например, в системе «среда обитания – растение», особенно в местах техногенных канцерогенных геохимических аномалий. Данные результаты необходимы для установления взаимного влияния объектов, в частности знания потенциала фитосферы в самоочищении среды, т.е. возможности растений обезвреживать от канцерогенов окружающую человека среду и включать соединения в биотический круговорот.

Во всех компонентах экосистем установлена физико-химическая активность ПАУ, которая выражается в их способности вовлекаться в процессы сорбции и бионакопления, в реакции превращения, особенно абиотическое и биохимическое окисление. Так, в атмосфере протекает фотохимическое превращение ПАУ, инициируемое УФ излучением, активными формами кислорода [223, 235]. В воде и почвах происходит физико-химическое и микробиологическое окисление [35, 171, 182, 236–238]. Превращение ПАУ в водоемах определяется наличием в них микрофлоры, гидробионтов, физико-химических свойств вещества [3, 177, 178, 182, 201, 239]. Высшие растения включают ПАУ в свой метаболизм с участием окислительных ферментов [240–242]. Однако, в большинстве исследований отсутствуют количественные оценки наблюдаемых процессов, для определения которых необходимо надежное аналитическое методическое обеспечение.

Основным выводом исследований «циркуляции» ПАУ в биосфере является глобальный характер распространения канцерогенов в окружающей среде, где в локальном и региональном масштабах техногенные источники преобладают над природными. Это приводит к накоплению биологически активных соединений в абиотических и биотических компонентах биосферы, что в итоге представляет опасность здоровью человека и биосферы в целом. Поэтому необходимы

количественные оценки «циркуляции» канцерогенов в окружающей среде: масштаб загрязнения, процессы распределения на границе «среда обитания – живой организм». Первичным звеном такой системы в пищевой цепи являются фитоценозы. Их значение в жизнедеятельности биосферы трудно переоценить. Проблема устойчивости и эволюции фитосферы в условиях нагрузок канцерогенных веществ на биосферу представлена еще в теоретических работах Э.И. Слепяна [243, 244], в которых отмечено, что «система необходимых представлений об общих и сравнительных закономерностях биогеохимических циклов химических трансформеров еще не создана». Первостепенными задачами выдвинуты: «актуальность оценки значений техногенных источников загрязнения биосферы химическими трансформерами», «установление закономерностей биогеохимических циклов наиболее распространенных трансформирующих соединений», «установление связи между содержанием трансформирующих соединений в среде обитания и их накоплением в растении», необходимость «исследования коэффициентов накопления, которые разработаны крайне недостаточно и их закономерности не установлены». Эта программа стала одной из задач в наших исследованиях, включающих систему «среда – растение».

#### ***1.4.2 Система «среда обитания – растение»***

Изучение системы «среда обитания – растение» решает проблему в области системной, факториальной и прикладной экологии, устанавливающей закономерности взаимодействия фитоценозов со средой их обитания [245], в частности, с биологически активными химическими трансформерами ПАУ. Задачами данных исследований являются: определение опасности и механизма включения канцерогенов в биотический круговорот через растения [9, 95, 177, 182, 246, 247]; оценивание потенциала растений в процессах накопления, превращения и обезвреживания ПАУ в объектах среды [188, 189, 248, 249]; использование растений как биоиндикаторов загрязнения компонентов биосферы в региональном и глобальном мониторинге [189–198].

Интенсивное и пассивное накопление ПАУ растениями, произрастающими

в антропогенно-измененных средах вблизи источников загрязнения [2, 130, 181, 230–233], диктует необходимость изучения системы «среда обитания – растение».

*Система «атмосфера–растение»* изучена не только в аспекте определения ПАУ в природных и антропогенных объектах [187–192], но и возможных механизмов накопления веществ растениями. Основными факторами выделены: (1) физико-химические свойства ПАУ в виде парциального давления паров, гидрофобности, коэффициентов распределения вещества в системе октанол/воздух ( $K_{oa}$ ) [250]; (2) специфика растения, включающая состав липидов, морфологию и ориентацию листьев и хвои, площадь растительной поверхности [247, 251–253]; (3) свойства окружающей среды, учитывающие температуру, осадки, движение воздуха [254]. Показано, что накопление ПАУ в липидном слое кутикулы листа растения происходит двумя путями: через газовую фазу и через частицы, а степень накопления прямо зависит от коэффициента  $K_{oa}$ , содержания липидов и геометрии растения. В работах [88, 188] показано, что распределение ПАУ между атмосферой и растениями определяется концентрацией вещества и температурой среды. В холодные сезоны весны и осени накопление ПАУ растениями больше, чем летом, когда летучесть соединения возрастает. С учетом разных факторов влияния предложены математические модели определения ПАУ в растениях. Кинетическая модель накопления веществ из газовой фазы [255] и модель для атмосферных частиц [250] хорошо описывают результаты в условиях лабораторных экспериментов [256]. Для неравновесных состояний в реальных полевых условиях расчетные и экспериментальные результаты расходятся между собой [252]. Возможно [257], недостаточно учтены факторы окружающей среды, процессы превращения и удаления, концентрация вещества в атмосфере и почве.

*Система «почва–растение»* относится к депонирующей среде, из которой разные вещества включаются в биотический круговорот через животных и человека. Изучение содержания ПАУ в объектах данных систем [187, 189, 190, 194, 210, 230, 233] показывает более высокие концентрации в почве по сравнению с растениями, зависимость их загрязнения от наличия источника и удаленности от него. В работе [246] наименьшие содержания суммы ПАУ в растениях составляют



0,05–0,08 мкг/г. Вблизи химического завода [258] концентрации 16 ПАУ в верхнем (0–10 см) слое почв равны 12–18 мкг/г, а в травах – до 2,4 мкг/г. В городской среде концентрации этих же веществ в почве и растениях равны 2,7 и 0,15 мкг/г соответственно. С удалением от автомагистрали на расстояния от 0 до 50 м содержания суммы ПАУ и Б(а)П в кормовых травах снижаются от исходных значений на 60 и 73 % соответственно [259]. В болотных экосистемах концентрации ПАУ в растениях могут превышать таковые в почвах [260]. В торфяных почвах накопление ПАУ больше, чем в лесных почвах [261]. Накопление ПАУ в почве тесно связано с гуминовыми веществами [94, 262].

В отечественных работах преобладают исследования индикатора группы ПАУ – одного Б(а)П. Изучены его содержания в сельскохозяйственных культурах [263–266] и других растениях [2, 9, 181, 182, 267], зависимости накопления растениями от свойств вещества и условий среды [268, 269], возможности превращения Б(а)П в растительных тканях [270–272] и участие в этих процессах окислительных ферментов [273–275]. Исследованы особенности накопления Б(а)П растениями в зависимости от загрязнения почв разными источниками. Так, в зоне влияния выбросов от Новочеркасской ГРЭС [276] надземные части травяного покрова содержат Б(а)П в среднем в 1,4 и 3,5 раз больше, чем соответственно почвы верхнего слоя (0–20 см) и корни этих растений. С увеличением загрязнения почв степень накопления вещества растением по значениям коэффициентов поглощения снижается. Причины этой закономерности не обсуждаются. В работе [277] показано отсутствие зависимости накопления Б(а)П растениями от степени загрязнения почв, в отличие от почв с повышенным содержанием нефтепродуктов. Отсутствие однозначных выводов по накоплению растениями ПАУ в зависимости от их содержания в почве [276–278] потребовало специально проведенных нами исследований [279, 280].

В последнее время увеличивается число отечественных работ по определению приоритетных ПАУ в системе «почва – растение» разных экосистем: природных лесных [281], аграрных [233, 282], антропогенно-измененных [199, 200, 230–233, 283]. Полученные результаты показывают, что, если в почвах

наблюдается тенденция накопления соединений с большей молекулярной массой и гидрофобностью (5,6-ядерные ПАУ) [2, 253], то в растениях накапливаются легкие, более растворимые в воде 2-4 ядерные соединения. По другим данным [281, 283] эти соединения преобладают во всех объектах. В работе [284] найдено, что структурный баланс ПАУ определяется местом произрастания растений от источника загрязнения, а также от вида и органа растения, его архитектуры, наличия твердых частиц на листьях. Во всех исследованиях отмечается преобладающее накопление ПАУ из атмосферы, а не из почвы, что позволяет рекомендовать многие растения как биомониторы загрязнения атмосферы [190, 191, 196–198, 285, 286]. Возможно, поэтому концентрации ПАУ в наземных частях растений не связаны с уровнем содержания соединений в почве [287]. Хотя в других исследованиях и условиях [232, 283] такие корреляции наблюдаются. Авторы обзоров [181, 246] отмечают очень низкое поступление ПАУ в растения из почв с коэффициентами поглощения от 0,001 до 0,18 для суммы ПАУ и от 0,002 до 0,33 для Б(а)П. Объяснения данным фактам не даны. Предполагается, что через корни с водными растворами в растения поступают хорошо растворимые в воде 2,3-ядерные соединения, а более гидрофобные 5,6-ядерные ПАУ, найденные в растительных тканях [288, 289], просто адсорбируются на поверхности корней. В то же время в работах с радиоактивными атомами в молекулах Б(а)П и Б(а)А доказано их поступление в органы растений из почвы [268, 269]. Активное поступление ПАУ через корни в растения подтверждено в работах [229, 290]. Согласно исследованиям [251], поступление ПАУ в различные части растения зависит от коэффициента распределения вещества в системе октанол/вода ( $K_{OW}$ ): ПАУ со значениями  $\lg K_{OW} > 6$  лучше сорбируются на листьях, а для  $\lg K_{OW} < 2,5$  хорошо транспортируются в растение из почвы через корневую систему.

Данные зависимостей накопления ПАУ растениями от их вида достаточно противоречивы. По одним исследованиям [253, 284] такая зависимость слабая, а по другим [260, 281, 283] – видовая специфичность определяется в основном условиями выпадения ПАУ из атмосферы. Так, мхи в северной тайге накапливают полиарены слабее листьев черники, а в тундре являются самыми эффективными.

Из анализа литературы следует, что механизм распределения ПАУ между почвой и растением зависит от множества факторов, среди которых выделяются свойства вещества, вид растения, условия среды, особенно степень ее загрязнения. Очевидным фактором влияния является не только природа вещества, но и его концентрация. Учет ее в процессах распределения установлен не достаточно. Фрагментарно изучены биогеохимические показатели, которые могли бы дать более точные оценки распределения ПАУ в системе «почва – растение».

*Система «вода – растение (гидрофиты)»* изучается в первую очередь в направлении оценки содержания [35, 72, 179–182, 291–296] и стабильности [3, 179, 201] ПАУ в воде разных водоемов. Установлены процессы превращения веществ в реакциях фотоокисления, радиолитического, физико-химического, химического и микробиологического окисления [35, 179, 297–301]. Показано, что скорость распада ПАУ зависит от их концентрации и структуры, от температуры, концентрации кислорода и озона, наличия окислителей, водной толщи и других факторов среды. Микробиологическое окисление протекает с участием окислительных ферментов в аэробных условиях [35, 179, 182, 201]. Продуктами превращения ПАУ идентифицированы их перекиси, диолы, фенолы, хиноны.

Определение ПАУ в гидрофитах [291, 292, 300–307] обнаружило их высокую способность к накоплению гидрофобных соединений. Так, водоросли разных видов содержат Б(а)П в 200–600 раз больше, чем в проточной воде [304]. При этом между концентрациями вещества в воде водоема и тканями водорослей найдена прямая связь ( $r_{xy}=0,99$ ), что позволяет рекомендовать растения как тест-объект при оценке загрязнения водоема канцерогенными ПАУ. Аналогичные зависимости получены для морских водорослей Балтийского, Азовского и Черного морей, океана [3, 201, 205, 302, 305]. Среди бентосных гидробионтов самые высокие концентрации Б(а)П находятся в макрофитах до 440–3090  $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  сухой массы [201]. По данным работ [303, 305] в плавающем фитопланктоне накопления Б(а)П превышают его содержание в растениях, находящихся на глубинах и на берегу. По разным оценкам [179, 181, 182, 201, 300,] коэффициенты накопления Б(а)П гидрофитами относительно воды варьируют от 10 до  $10^4$  раз,

значения которых зависят от вида водорослей. Так, если водоросли вида *Selenastrum capricornutum*, *Oedogonium cardiacum* превращают в разной степени Б(а)П, то виды *Fucus* sp., *Ascophyllum* sp. его накапливают. Установлено, что одним из механизмов накопления Б(а)П водными растениями может быть сорбция вещества природными полисахаридами (альгинат натрия) [308]. Тогда как в присутствии других видов водорослей идентифицируют продукты окисления ПАУ – дигидродолы, эпоксиды, хиноны [309, 310].

Установление механизма процессов распределения и их количественные оценки актуальны для экологических представлений, например, самоочищения воды водоемов. В наших работах [3, 311, 312] даны оценки участия пресноводной водоросли *Nitella* sp. и выделенного из нее белкового препарата с оксидазной активностью в окислении Б(а)П до хинонов.

В целом, наземные и водные растения поглощают ПАУ в зависимости от их свойств, концентрации и других абиотических факторов среды. Наибольшую активность к накоплению проявляют 2-4-х ядерные ПАУ по сравнению с 5-7-ядерными. Надземные органы накапливают вещества в большей степени, чем подземные. Большинство растений могут метаболизировать ПАУ. При этом во многих обзорах [182, 291, 292, 300] сделан вывод о необходимости оценивания возможности растений включать ПАУ в пищевые цепи, а также установления закономерностей между разными процессами и свойствами веществ.

В области системной и факториальной экологии для системы «среда обитания – растение» важны исследования влияния ПАУ на живые организмы. Изучены воздействия на бактерии, микроорганизмы, клетки млекопитающих, грибы, дрожжи [292, 299, 313, 314]. Исследования фитозффектов ПАУ в модельных экспериментах выявили реакции ускорения или подавление роста в очень сложных зависимостях от канцерогенной активности вещества и, особенно, его концентрации, а также вида и органа растения [182, 292, 299, 300, 314]. Например, бенз(а)антрацен концентраций 5–20 мкг·дм<sup>-3</sup> стимулирует рост водорослей хлорелла [182], а при 10–300 мкг·дм<sup>-3</sup> подавляет. При внесении Б(а)П в почву 10–20 мкг·кг<sup>-1</sup> наблюдается рост биомассы корней растения *Tradescantia*

(clon 02) [233] с ингибированием процессов при дозах 30–40 мкг·кг<sup>-1</sup>. В водных средах концентрации Б(а)П более 5 мкг·дм<sup>-3</sup> ингибируют рост водорослей [300]. Более токсичные эффекты проявляют 5-7 ядерные ПАУ. При этом однозначных закономерностей между эффектами воздействия и свойствами ПАУ не установлено. В то же время результаты экспериментов указывают на то, что разные части растений, особенно в фазе вегетации, всегда содержат Б(а)П не менее 1 мкг·кг<sup>-1</sup> сухого вещества [182]. Сделан вывод о фоновых концентрациях Б(а)П в растениях, природа и роль которого однозначно не установлена.

В обзорах [243, 244] отмечена не специфичность стимулирующего действия ПАУ на растительные организмы. Контакт растений с ними осуществляется на протяжении всего времени существования фитосферы. Эти вещества имелись в первичной и биологически стерильной почве, в воде, атмосфере до появления жизни на Земле. Они найдены в органических веществах метаосадочных пород докембрия, раннепротерозойских углеродистых сланцев. Участие биологически активных ПАУ в онтогенезе растений ставит перед необходимостью установления их роли в эволюции фитоценозов и экосистем в целом.

Суммируя литературные данные о «циркуляции» ПАУ в экосистемах, необходимо подчеркнуть актуальность изучения взаимного влияния объектов в системе «среда обитания – растение», выяснения роли наземных и водных растений в круговороте канцерогенных веществ и их биологической активности. Получение надежных оценок распределения и превращения данных соединений в биотическом круговороте и в его первичном трофическом уровне требует эколого-аналитического, биогеохимического, токсикологического методического обеспечения. К тому же, оно необходимо для оценивания состояния объектов среды на природных и антропогенно-измененных территориях. В направлении решения экологических региональных проблем ПАУ растет число исследований не только в индустриально развитых странах Европы [89, 184, 186, 195, 209, 211, 221, 291] и Северной Америки [97, 196, 212, 315], но и в Южной Америке [185, 213, 226], Азии, в частности в Китае [160, 193, 200, 204, 215, 216], Индии [222, 224], Кореи [196]. Обычно регионы различаются природными условиями,

источниками образования ПАУ и интенсивностью их нагрузки на экосистемы. В работе [316] по результатам определения ПАУ в керне осадков, образовавшихся за длительный период времени, сделан вывод о тенденции снижения загрязнения компонентов экосистем канцерогенными веществами с улучшением технологий и повышением требований соблюдения экологических норм. Поэтому исследования ПАУ актуальны при оценке эколого-технического состояния производства.

В Советском Союзе и позже в России преобладают гигиенические оценки индикаторного Б(а)П, преимущественно на Европейской части страны [2, 39, 276]. В настоящее время активно изучаются состав и активность ПАУ в объектах наземных [4, 93, 230, 281, 283] и водных [202, 203] экосистем. Особый интерес представляют промышленные регионы России. Многие из них выявлены еще в результате начатого в 1987 году Госкомгидрометом СССР [21], а позже Росгидрометом мониторинга Б(а)П в атмосферном воздухе. К не благополучным регионам относятся Урал, Сибирь, Дальний Восток. Это предопределило актуальность наших исследований состояния промышленно развитого региона Южного Прибайкалья на канцерогенноопасность по ПАУ в период 1992–2010 гг.

Краткая природная, административно-социальная, индустриальная характеристика региона и его экологические проблемы рассмотрены ниже.

### **1.5 Природно-экологическая характеристика Южного Прибайкалья**

*По физико-географическому районированию* Южное Прибайкалье относится к Южно-Сибирской горной платформе и расположено в южной части Иркутско-Черемховской предгорной равнины. Она характеризуется холмисто-увалистым рельефом с высотой междуречий р. Ангары и ее притоков 400–650 м. Террасы и склоны речных долин имеют трещино-полигональный и бугристо-западинный рельеф. Здесь расположена уникальная Ангаро-Байкальская водная экосистема, включающая Южный Байкал, р. Ангару с ее многочисленными полноводными притоками и каскадом водохранилищ.

*Климат региона* относится к резко континентальному со среднегодовой температурой воздуха, равной – 1,1 °С и амплитудой колебаний от самой

холодной средней температуры в январе – 20,9 °С до наиболее теплой в июле + 17,5 °С. Сумма положительных температур составляет 1728 градусов за вегетационный период. Атмосферные осадки распределяются неравномерно. Для холодного периода характерна небольшая мощность снегового покрова в среднем 30 см с залеганием до 200 дней. Особенностью климата является инверсионное распределение температуры в нижнем слое атмосферы, преимущественно в зимний период, что увеличивает долю штилей (54–62 %), повторяемость инверсий (64–89 %) и препятствует рассеиванию промышленных выбросов. Преобладают С-З и Ю-В ветры с повторяемостью соответственно 28 и 32 %, действующие вдоль Приангарья. Среднегодовая скорость ветра равна 2,3 м·с<sup>-1</sup>.

*По геоботаническому районированию* территория относится к Средне-Сибирской таежной области и входит в Верхнеангарский подтаежно (березово-сосновый) степной округ [317]. Основными лесообразующими породами являются сосна, лиственница, береза, осина, в горной части территории – кедр. Распространены брусничные, разнотравно-брусничные и травяно-кустарниковые с моховым покровом сосновые леса. Лесостепная зона представляет собой чередующиеся степные участки и смешанные или таежные леса. Долины рек представлены лугами. Изменение ландшафта человеком путем вырубki сосново-лиственничных лесов, смены их производными березовыми и березово-сосновыми лесами, кустарниками и лугами привело к тому, что в настоящее время территорию по своей структуре относят к «лесо-лугово-пахотной» [318].

*По почвенному и агрохимическому районированию* Иркутской области исследуемая территория входит в Иркутско-Черемховский лесостепной округ серых лесных почв, черноземов выщелоченных, дерново-подзолистых почв, а также дерново-карбонатных, луговых, болотных типов почв Центральной лесостепной и степной области. Почвообразующими породами являются рыхлые отложения разного генезиса, состава и свойств. На междуречных пространствах равнины почвы генетически связаны с коренными юрскими породами (песчаники, алевролиты, сланцы, конгломераты). В речных долинах и на древних озерных террасах сформировались четвертичные отложения.

Серые лесные почвы преобладают на водораздельных поверхностях, на пологих склонах под сосновыми, лиственнично-сосновыми, смешанными травянистыми лесами. Почвы подразделяются на подтипы (светлые и темные), различающиеся по морфологическим признакам строения почвенного профиля, интенсивности окраски органогенных горизонтов, содержанию гумуса от 5–7 до 8–12 % и мощности его горизонта от 5–10 до 20–30 см. Реакция почв слабокислая. Черноземы, в основном, выщелоченные располагаются на террасах бассейна р. Ангары, на склонах в лесостепных и степных районах с березовыми травянистыми лесами. Почвы характеризуются высоким содержанием гумуса 7–12 % в органогенном горизонте мощностью до 40 см, прочной зернистой структурой, нейтральной и слабощелочной реакцией. Дерново-подзолистые почвы располагаются на вершинах водоразделов и склонах и под травяными, мохово- и бруснично-травяными лесами. Гумусовый горизонт мощностью 5–15 см содержит 5–12 % гумуса с резким его снижением в подзолистом горизонте. Реакция почв меняется от кислой до нейтральной. Луговые почвы распространены на не больших участках территории с высоким содержанием гумуса в мощном органогенном горизонте (50–60 см).

В целом, природный почвенный покров Южного Прибайкалья очень разнообразный. В настоящее время его ландшафт представляет собой различной степени всхолмленную умеренно расчлененную равнину с остатками тайги, городскими и сельскими поселениями, сельскохозяйственными (с.-х.) угодьями. Регион испытывает неравномерное антропогенное давление – от минимального загрязнения до экологически очень опасных техногенных зон.

*В административном отношении Южное Прибайкалье расположено в южной части Иркутской области. Исследованы пять ее районов, где проживает около 1,5 млн. человек и действуют крупные промышленно-аграрные комплексы. К ним относятся нефтехимическое (Ангарский район, г. Ангарск, ОАО «АНХК»), алюминиевое (Шелеховский район, г. Шелехов, ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ»), химическое (Усольский район, г. Усолье-Сибирское, ОАО «Химпром»), бумажно-целлюлозное (Слюдянский район, г. Слюдянка, АО «БЦБК») производства, а*



также объекты теплоэнергетики, машиностроения, получения стройматериалов и другие (Иркутский район, г. Иркутск). На данных территориях расположены интенсивные авто- и железнодорожные магистрали. Жилищно-коммунальное хозяйство районов отличается значительным вкладом теплоэнергетики «малой» мощности в виде котельных и частного сектора с индивидуальным печным отоплением твердыми видами топлива (угли, дрова).

Исследуемые районы являются с.-х. освоенными, особенно – Иркутский и Усольский. На пахотных угодьях возделывают злаковые (пшеница, ячмень, овес), кормовые (травосмеси), овощные (картофель, капуста, морковь, свекла) культуры. Значительные площади почв используются под огороды и дачные участки.

*Антропогенные экосистемы* региона при наличии промышленно-аграрных центров, транспортных сетей, селитебных воздействий имеют экологические проблемы, среди которых выделилась канцерогенная опасность ПАУ. Начатый Госкомгидрометом СССР мониторинг Б(а)П в атмосферном воздухе городов Иркутской области показал за период 1987-1991 гг. большие среднегодовые (11–22 ПДК) и максимально-месячные (28–124 ПДК) концентрации Б(а)П не только в крупных промышленных (Братск, Шелехов, Иркутск), но и в аграрных (Зима, Черемхово) городах [21]. При этом отмечалась стабильная тенденция роста заболеваемости населения, включая онкологические. Данные проблемы ставили перед необходимостью оценки объектов среды на содержание канцерогенных ПАУ, установления источников выделения с целью их минимизации.

Для сравнения антропогенных экосистем с природными исследовали также удаленные Усть-Кутский и Осинский районы, расположенные соответственно в 500 и 150 км от г. Иркутска в С и С-З направлении.

Комплексная геохимическая и гигиеническая оценка Б(а)П в экосистемах Южного Прибайкалья и источниках их загрязнения нами дана в 1992–2010 гг. [183, 217–220, 232, 293, 319]. В работах, проводимых в период 1998–2013 гг. под руководством А.Г. Горшкова [198, 294, 295, 320, 321], определение приоритетных ПАУ показало сопоставимость уровней Б(а)П с ранее полученными. Сделан вывод о сохранении канцерогенной опасности ПАУ в исследуемом регионе.

## 1.6 Задачи и направления исследований

Индустриализация 19–20 веков создала в мире экологическую проблему канцерогенного загрязнения биосферы. Особенно опасные и не предсказуемые для живых организмов химические трансформеры, суперэкогенотоксиканты ПАУ. Глобальное их распространение, высокая биологическая активность создали ряд направлений исследований ПАУ, цель которых «связана с установлением взаимосвязи между условиями образования и присутствия в биосфере онкогенных факторов и их воздействием на целостные экологические системы, включающие биоценозы и организм человека» [182]. С экологией человека тесно связана системная, факториальная, прикладная экология ПАУ. Эта область исследований актуальна также вследствие практически не изученных индустриально развитых регионов России, в которых установлен *большой* уровень содержания Б(а)П в атмосфере. Согласно Государственным докладам «О состоянии и об охране окружающей среды РФ» особенно выделяются территории Сибири и Дальнего Востока с сохранением (1986–2012 гг.) загрязнения воздушного бассейна в промышленных и аграрных городах. Для большинства из них не установлены источники выделения ПАУ и закономерности распределения их в объектах среды. Одним из таких регионов является индустриально развитое Южное Прибайкалье, расположенноена Байкальской природоохранной территории. Экология канцерогенных ПАУ включает изучение их как факторов взаимодействия с биоценозами, в первую очередь, с фитоценозами. Для этого требуется надежное аналитическое, биогеохимическое, токсикологическое методическое обеспечение. Основными задачами и направлениями работы выделены следующие:

- разработка методического обеспечения эколого-аналитического контроля содержания Б(а)П и ПАУ в природных объектах и источниках их загрязнения;
- оценивание техногенной, геохимической и гигиенической канцерогенной опасности ПАУ для экосистем Южного Прибайкалья локального и регионального масштаба с установлением основных путей снижения этих воздействий;
- разработка методического обеспечения для оценивания распределения веществ в системе «среда обитания – растение»;

- оценивание распределения и превращения ПАУ в системе «источник загрязнения – среда обитания – растение» с установлением роли фитоценозов во влечении канцерогенных факторов в процессы биотического круговорота;
- выявление влияния биологически активных факторов ПАУ на растения в техногенных средах с установление мпределов устойчивости фитоценозов.

Задача создания методико-метрологического обеспечения для контроля содержания Б(а)П в разных объектах представлялась актуальной на начало наших исследований. Несмотря на то, что методы и методики определения Б(а)П и ПАУ активно разрабатывались, оценки их метрологических характеристик (МХ), погрешностей этапов анализа, отбора проб отсутствовали или отличались фрагментарностью. Отечественные аттестованные методики определения Б(а)П с помощью метода НТЛ были разработаны не для всех объектов среды. Зарубежные методики предназначались для определения 6 или 16 ПАУ методом ВЭЖХ. Достаточность контроля одного Б(а)П или 16 ПАУ дискутировалась.

Актуальность обозначенной экологической проблемы ПАУ сформировала *цель работы* – исследование физико-химических и биологических аспектов распределения канцерогенных ПАУ в природных и техногенных системах и оценка их состояния на примере региона Южного Прибайкалья.

Для достижения цели необходимо решить следующие *задачи*.

1. Разработать методико-метрологическое обеспечение для аналитического контроля содержания Б(а)П в природных и техногенных объектах, а именно:
  - изучить источники погрешностей результатов определения Б(а)П с помощью метода НТЛ для оптимизации условий анализа;
  - изучить погрешности основных этапов подготовки проб для анализа;
  - создать алгоритмы оценивания МХ прецизионности, правильности в условиях отсутствия проб, идентичного анализируемому материалу, в условиях отсутствия стандартных образцов состава Б(а)П;
  - разработать МВИ содержания Б(а)П в природных (атмосферный воздух, вода, почвы, донные отложения, растительные материалы) и техногенных (газопылевые выбросы, сточные воды) объектах с помощью метода НТЛ;

- изучить источники погрешностей отбора проб и предложить алгоритмы их оценивания при контроле ПАУ в природных и техногенных объектах для оптимизации условий формирования проб;

- разработать методическое обеспечение контроля массовых концентраций и выбросов ПАУ в газопылевых потоках от организованных источников разных производств, отопительной и транспортной систем.

2. Оценить техногенную, геохимическую и гигиеническую канцерогенную опасность ПАУ для экосистем Южного Прибайкалья и наметить основные пути ее снижения, а именно:

- установить и оценить приоритетные источники выделения Б(а)П в составе газопылевых выбросов и сбросов;

- определить удельные массовые выбросы ПАУ и их канцерогенную активность при слоевом способе сжигания твердых видов топлива в теплоисточниках «малой» мощности (слоевые котлы, домовые печи);

- определить состав и канцерогенную активность ПАУ в источниках выбросов электролитического производства алюминия по технологии самообжигающихся анодов из каменноугольных пекококсовых композиций;

- оценить техногенные нагрузки ПАУ на экосистемы локального и регионального масштаба на примере региона Южного Прибайкалья;

- дать общие рекомендации по мероприятиям снижения техногенной канцерогенной опасности для объектов окружающей среды;

- установить фоновые уровни Б(а)П в природных объектах региона;

- дать геохимическую и гигиеническую оценку состояния объектов среды на содержание Б(а)П и сопутствующих загрязняющих веществ в экосистемах;

- выявить особенности распределения состава и канцерогенной активности Б(а)П и ПАУ в объектах системы «источник загрязнения – среда обитания – растение» разной степени техногенной нагрузки.

3. Разработать методическое обеспечение для оценивания распределения веществ в системе «среда обитания – растение», а именно:

- изучить накопление растениями веществ в зависимости от их содержания в среде обитания (атмосфера, почва, водные растворы);

- изучить зависимости коэффициентов биологического поглощения веществ от их содержания в среде обитания (почва, водные растворы);

- установить показатели, позволяющие количественно оценивать распределение веществ в системе «среда обитания – растение».

4. Исследовать распределение и превращение ПАУ в процессах биотического круговорота для системы «среда обитания – растение» с установлением роли растений в самоочищении окружающей среды, а именно:

- оценить интенсивность и изучить механизм распределения ПАУ в природных и техногенных системах в зависимости от абиотических (свойство вещества) и биотических (вид, сорт, орган растения) факторов;

- оценить потенциальную возможность растений для биоиндикации, деканцерогенизации ПАУ в техногенных средах.

5. Исследовать влияние ПАУ на фитоценозы с установлением пределов их устойчивости в условиях хозяйственной деятельности человека, а именно:

- изучить концентрационные эффекты фитоактивности Б(а)П в составе разных объектов (растения, почвы, препараты гуматов, промышленные выбросы);

- изучить активность Б(а)П для растений и разработать способ повышения биохимической активности гуматов как стимуляторов роста растений;

- разработать способ определения биоактивности и тестирования препаратов гуматов и удобрений на их основе, содержащих Б(а)П;

- определить биогеохимические показатели Б(а)П: биофильность, технофильность и экологический риск для системы «почва – растение».

Обозначенные цель и задачи исследований направлены на выявление канцерогенной опасности ПАУ в экосистемах, на получение новых и точных количественных оценок, таких как метрологические характеристики методик определения Б(а)П и ПАУ в природных и техногенных объектах, экологических характеристик ПАУ в источниках их выделения, биогеохимические показатели распределения и активности веществ в системе «среда обитания – растение».

## ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК НТЛ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Б(а)П В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

### 2.1 Средства измерения, реактивы и материалы

Люминесценцию Б(а)П измеряли на флуоресцентном спектрофотометре «Hitachi 650–10S» (Япония) с кварцевой приставкой для охлаждения до температуры кипения жидкого азота (77 К). Спектральный диапазон монохроматоров 220–830 нм; дифракционная решетка – 600 штр./мм, F:3; разрешающая способность – 1,5 нм; воспроизводимость установки длин волн монохроматоров выделения спектра возбуждения и люминесценции  $\pm 1$  нм; спектральная ширина щели на каналах возбуждения и излучения – 4 и 3 нм соответственно; источник возбуждения – ксеноновая лампа (150 W); детектор – ФЭУ R 372 F; рассеянный свет – менее 7 % при 220 нм.

Спектр люминесценции Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны ( $\lambda_{\text{возб}}$ ) равной 367 нм. Аналитический сигнал измеряли как интенсивность линии у  $\lambda_{\text{люм}}=403$  нм ( $I_{403}$ ) над интенсивностью фона ( $I_{400}$ ) со стороны коротких длин волн ( $\lambda_{\text{ф}}=400$  нм). Использовать возбуждающее излучение с длиной волны 388 нм, обеспечивающее лучшую чувствительность и селективность, было невозможно, из-за спектральной близости его линии к  $\lambda_{\text{люм}}$  и отсутствия отсекающего фильтра (использовали УФС-2) для области длин волн 388–408 нм. Фильтр на канале регистрации (БС-2) также пропускал рассеянный свет. Для анализа н-октановые растворы проб помещали в пробирки из прозрачного кварца с внутренним диаметром около 7 мм и высотой 250 мм.

Использовали также анализатор жидкости с криоприставкой «Флюорат-02» (Россия) со спектральным разрешением монохроматора – 1,5 нм, на котором Б(а)П возбуждают излучением, выделенным с помощью светофильтра. Интенсивность аналитического сигнала измеряют у длины волны на  $\lambda_{\text{люм}}=403$  нм с автоматическим вычитанием фона ( $\lambda_{\text{ф}}=398$  нм) по условиям методики [123].

На хроматографе «Милихром А-02» (ЭкоНова, Новосибирск, Россия)

определение ПАУ методом ВЭЖХ выполнено с.н.с., к.х.н. А.Г. Горшковым (Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск). Экстракты разделяли на колонке (2x75 мм) с сорбентом «Nucleosil-5, C18, РАН», имеющей эффективность 4500 т.т. по пику хризена, и одновременном фотометрическом детектировании на длинах волн 250, 260 и 290 нм при температуре 45 °С. Смеси разделяли в условиях градиентного элюирования: элюент А – метанол:вода (65:35); В – ацетонитрил:вода (85:15); градиент В – (0–100 %) 18,0 мин, В – 100 % 3,0 мин; скорость потока элюента 0,2 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>. Идентифицировали ПАУ по величине времени удерживания и спектральному отношению хроматографических пиков, количественно определяли по способу внешнего стандарта («Supelco», США) с погрешностью ± 10 % (P=0,95) и пределом обнаружения 5 нг/пик при соотношении сигнал:шум равном 10.

В выбросах и сточных водах нефтехимического производства сотрудники заводской лаборатории определяли Б(а)П на ГХ/МС системе фирмы «Хьюлетт-Паккард», состоящей из газового хроматографа HP 6890 А (капиллярная колонка HP-5), масс-селективного детектора HP 5972 А (чувствительность 10 нг в режиме полного сканирования, 200 фг – в режиме регистрации индивидуальных ионов), библиотеки масс-спектров NISTCSD, систематической обработки данных «Chem. Station» в лаборатории ОАО «АНХК». Погрешность измерения менее 20 %, предел обнаружения в SIM 5–10 нг·дм<sup>-3</sup> (или нг·кг<sup>-1</sup>).

Из материала проб ПАУ экстрагировали н-гексаном, смесью н-гексан:хлороформ (1:1), хлористым метиленом с использованием УЗ-установки «Серьга-002» (Россия). Извлечение Б(а)П контролировали визуально по свечению экстракта в УФ осветителе типа «ОИ-18» или «Облучатель хроматографический УФС-365» с фильтром УФС-6 (365 нм). Экстракты и элюаты концентрировали (упаривали) под вакуумом при температуре 30–40 °С, используя водоструйный насос (ГОСТ 10696-63) или испаритель роторный пленочный любого типа. Для очистки экстрактов с помощью метода ТСХ использовали камеру, воронки фильтрующие (Шотта) с пористой стеклянной пластинкой (размер пор 16 или 40), пластинки стеклянные матовые для хроматографии размером 90×120 мм.

Растворители н-октан, н-гексан, ацетон марок «ч» и «ч.д.а» дважды перегоняли на рефракционной колонке. Чистоту растворителей контролировали на флуориметре: на уровне шума должны отсутствовать линии спектра в области длин волн 400–410 нм. В противном случае очистку повторяли, проводя обработку растворителей смесью азотной и серной кислот, далее смесью перманганата калия в 10 % серной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой, сушкой над хлористым кальцием и перегонкой на колонке. Растворители марок «о.с.ч», «х.ч», хлороформ «медицинский» не очищали. Растворы Б(а)П в н-октане и н-гексане, применяемые соответственно в способе добавок при анализе и при проверке правильности, готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава Б(а)П в н-гексане (ГСО 7064-93, ГСО 7515-98; АО «Экрос», Россия). Разные ПАУ фирмы «Supelco Co» (США) имели степень чистоты не менее 97 %. Для ТСХ применяли оксид алюминия II степени активности по Брокману (ГОСТ 3916-75). Растворы н-октановые Б(а)П замораживали с помощью жидкого азота (ГОСТ 9293-74).

Средства измерения для отбора проб организованных газопылевых выбросов приведены в Приложении А и в п. 3.3.1.

## **2.2 Изучение источников погрешностей результатов определения Б(а)П с помощью метода НТЛ**

### ***2.2.1 Изучение зависимости интенсивности фона от химического состава пробы***

Неочищенные (не фракционированные) экстракты проб содержат сложные смеси органических веществ (ОВ), создающих бесструктурный фон, и различные компоненты ПАУ, линии спектра которых образуют структурный фон. Исследование влияния ОВ и ПАУ на интенсивность ( $I_{\phi}$ ) фона необходимо, чтобы определить величину  $I_{\phi}$  под аналитической линией Б(а)П, а также для оценки возможности использования фона как параметра, учитывающего нестабильность работы аппаратуры. Исследовали природу образования люминесцентного фона в диапазоне длин волн от 395 до 440 нм, где находятся линии люминесценции



Б(а)П и мешающих ПАУ (табл. 2.1). Влияние их и ОВ на аналитическую линию Б(а)П определяют анализ неочищенных или очищенных экстрактов проб.

Таблица 2.1 – Длины волн спектров возбуждения и люминесценции ПАУ

ПАУ	Сокращение	Длины волн излучения, нм [2]	
		возбуждающего, $\lambda_{\text{возб}}$	люминесцентного, $\lambda_{\text{люм}}$
Бенз(а)пирен	Б(а)П	286, <b>298</b> , 350, <b>370</b> , 388	<b>403</b> , 408, 427, 431
Дибенз(а, h)антрацен	ДБ(а,h)А	286, <b>299</b> <sup>*</sup> , 323, 334, 351	<b>394</b> , <b>405</b> , 418, 422
Бенз(в)флуорантен	Б(в)Флу	290, <b>301</b> , <b>350</b> , <b>367</b>	<b>396</b> , <b>403</b> , <b>424</b> , 430, 445, 450
Бенз(к)флуорантен	Б(к)Флу	296, <b>310</b> , 383, 404	<b>404</b> , 413, 432, 460
Антрацен	А	<b>253</b> , 340, <b>357</b> , 376	<b>377</b> , 383, <b>399</b> , <b>402</b> , 423
Флуорен	Фл	265, 273, 289, <b>301</b>	<b>302</b> , 309, 316, 424,
Фенантрен	Фен	254, 274, 282, <b>293</b>	<b>346</b> , 364
Флуорантен	Флу	288, 344, <b>362</b>	408, 437, <b>543</b>
Пирен	П	273, 308, 322, <b>337</b>	<b>372</b> , 379, <b>384</b> , 393
Хризен	Хр	<b>269</b> , 288, 312	<b>363</b> , 382
Бенз(е)пирен	Б(е)П	291, <b>333</b>	376, <b>388</b> , 537, 548

\* – аналитические длины волн  $\lambda_{\text{возб}}$  и  $\lambda_{\text{люм}}$  выделены жирным шрифтом.

В основу методологии исследований положили математическое планирование эксперимента, когда в качестве отклика использовали интенсивность фона, измеренного при следующих длинах волн  $\lambda$  (нм): 395 ( $I_{395}$ ), 400 ( $I_{400}$ ), 403 ( $I_{403}$ ), 410 ( $I_{410}$ ), 415 ( $I_{415}$ ), 420 ( $I_{420}$ ), 430 ( $I_{430}$ ) и 440 ( $I_{440}$ ). Роль факторов выполняли ОВ, выделенные из материала незагрязненных почв и растений. Представляли интерес почвы распространенных типов: серые лесные и черноземные (по два образца каждая), два вида растений (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Органические вещества, используемые в модельных опытах

Объект	Содержание $S_{\text{орг}}, \%$	Обозначение		Уровень фактора, $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-3}$	
		органическое вещество	фактор в эксперименте	нижний	верхний
<i>Почвы</i>					
Серые лесные	1,85	ОВ <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	0	150
Чернозем	4,24	ОВ <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	0	200
Чернозем	2,63	ОВ <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> '	0	32
Серые лесные	1,17	ОВ <sub>4</sub>	X <sub>2</sub>	0	35
<i>Растения</i>					
Клубни картофеля	~ 95	ОВ <sub>5</sub>	X <sub>1</sub> "	0	171
Листья березы	~ 95	ОВ <sub>6</sub>	X <sub>2</sub> "	0	384

Для изучения структурного фона выбраны компоненты ПАУ, линии спектра люминесценции которых попадают (или близки) в указанный выше диапазон

длин волн. Как видно из данных, приведенных в табл. 2.1, в качестве факторов целесообразно изучить бенз(к)флуорантен (Б(к)Флу), антрацен (А) и пирен (П).

Большое число факторов обусловило необходимость применения дробного (1/4 реплики) факторного эксперимента с использованием присвоений:  $X_4=X_1X_2$  и  $X_5=X_1X_2X_3$ . Однако даже при выполнении этого условия поставили три плана эксперимента, отличающиеся между собой факторами, характеризующими ОВ (см. табл. 2.2): в первом плане изучали влияние на интенсивность фона факторов  $OB_1 (X_1)$ ,  $OB_2 (X_2)$ , Б(к)Флу ( $X_3$ ), А ( $X_4$ ) и П ( $X_5$ ); во втором плане  $OB_3 (X_1')$ ,  $OB_4 (X_2')$ , а  $X_3$ ,  $X_4$  и  $X_5$  оставались прежними; в третьем плане  $OB_5 (X_1'')$ ,  $OB_6 (X_2'')$ , а  $X_3$ ,  $X_4$  и  $X_5$  – прежние. Матрица планирования каждого из указанных планов представлена в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – Матрица планирования дробного факторного эксперимента

Номер смеси	Уровень содержания компонента				
	$X_1, (X_1', X_1'')$	$X_2, (X_2', X_2'')$	$X_3$	$X_4=X_1X_2$	$X_5=X_1X_2X_3$
1	–	–	–	+	–
2	+	–	–	–	+
3	–	+	–	–	+
4	+	+	–	+	–
5	–	–	+	+	+
6	+	–	+	–	–
7	–	+	+	–	–
8	+	+	+	+	+

Согласно составу, задаваемому табл. 2.3, готовили 8 модельных н-октановых растворов для условий, когда нижний уровень содержания всех компонентов был равен нулю, а верхний – для ОВ соответствовал приведенному в табл. 2.2, а для всех компонентов ПАУ его величина равна  $20 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Для приготовления модельных растворов трех матриц планирования ОВ из почв и растений выделяли с помощью метода ультразвуковой экстракции смесью н-гексан:хлороформ (1:1), используя методику, аналогичную процедуре подготовки проб к анализу на содержание Б(а)П. После упаривания экстракта из сухого остатка готовили н-октановые растворы ОВ, которые использовали для приготовления матричных растворов (см. табл. 2.3). Компоненты ПАУ в них вводили с помощью соответствующих растворов ГСО.

Функцию отклика аппроксимировали многомерным полиномом:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j + \dots, \quad (2.1)$$

где  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_{ij}$  – эмпирические коэффициенты;  $x_i$ ,  $x_j$  – значения уровней соответственно  $i$ -го и  $j$ -го факторов;  $k$  – число факторов. Для оценивания воспроизводимости (коэффициент вариации  $V_g$ ) измерения отклика  $Y$  каждый опыт матрицы планирования независимо повторяли дважды, включая процедуру приготовления растворов. Используя найденные значения  $V_g$ , рассчитывали доверительный интервал коэффициентов  $\Delta a$  [322]. С помощью F-критерия установили, что полученные модели адекватно описывают процесс образования фона. В табл. 2.4 приведены модели с учетом только значимых коэффициентов.

Таблица 2.4 – Нормированные модели зависимости интенсивности фона от химического состава растворов

Номер модели	Нормированные Модели	Доверительный интервал, $\Delta a$	$V_g$ , %
2.2	$I_{395}=1+0,14X_1+0,33X_2$	0,11	14
2.3	$I_{395}=1+0,38 X_1' +0,16 X_2'$	0,13	14
2.4	$I_{395}=1+0,41 X_1'' -0,52 X_2'' -0,29 X_4$	0,18	22
2.5	$I_{400}=1+0,18X_1+0,36X_2$	0,09	11
2.6	$I_{400}=1+0,35 X_1' +0,17 X_2'$	0,11	14
2.7	$I_{400}=1+0,41 X_1'' -0,51 X_2'' -0,28 X_4$	0,16	20
2.8	$I_{403}=1+0,12X_1+0,18X_2+0,23X_3$	0,09	11
2.9	$I_{403}=1+0,17 X_1' +0,46X_3+0,09X_4$	0,07	9
2.10	$I_{403}=1-0,56 X_2'' + 0,36X_3$	0,18	23
2.11	$I_{410}=1+0,19X_1+0,33X_2$	0,08	10
2.12	$I_{410}=1+0,32X_1'+0,08 X_2'+0,12X_3$	0,07	8
2.13	$I_{410}=1+0,32 X_1'' -0,45 X_2'' -0,21 X_4$	0,15	18
2.14	$I_{415}=1-0,56 X_2'' +0,36X_3$	0,24	29
2.15	$I_{420}=1+0,23X_1+0,42X_2- 0,14X_4$	0,09	11
2.16	$I_{430}=1+0,21X_1+0,33X_2+0,17X_3$	0,10	12
2.17	$I_{440}=1+0,26X_1+0,42X_2-0,13X_4$	0,09	11

Согласно моделям фона на линиях длин волн 395 и 400 нм соответственно (2.2–2.4) и (2.5–2.7) интенсивности  $I_{395}$  и  $I_{400}$  практически одинаково формируются ОВ, но имеют место существенные различия между веществами, выделенными из почв или растений.

Для экспериментов почв наибольшее влияние оказывают  $OB_2$  и  $OB_3$ , выделенные из черноземов с высокими значениями  $C_{орг}$  (см. табл. 2.2). Коэффициенты в моделях прямо связаны с  $C_{орг}$  в почвах (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Зависимость коэффициентов моделей от концентрации и свойств органических веществ

Факторы сравниваемые	Модели	Отношения между	
		коэффициентами в моделях	содержанием $C_{орг}$ в почве, %
$OB_1 / OB_2$	(2.2)	0,42	0,44
	(2.5)	0,50	
$OB_3 / OB_4$	(2.3)	2,37	2,25
	(2.6)	2,06	

Для растений в моделях (2.4) и (2.7) противоположные по знаку эффекты оказывают факторы  $X_1''$  и  $X_2''$ , отличающиеся химическим составом. Компоненты  $OB_6$  выделены из листьев (см. табл. 2.2), в состав которых входит хлорофилл – азотсодержащие гетероциклические соединения. Для них известен эффект гашения люминесценции веществ, в частности антрацена [323], поэтому имеет отрицательный знак и коэффициент  $a_4$ , характеризующий влияние антрацена.

Модели (2.8)–(2.10) с откликом интенсивности фоновой люминесценции  $I_{403}$  на линии Б(а)П указывают большое влияние Б(к)Флу со структурным спектром с максимумом при 404 нм (см. табл. 2.1). В этих условиях влияние  $OB$  разных факторов проявляется в меньшей степени по сравнению с их вкладами в отклики  $I_{395}$  и  $I_{400}$ . Это хорошо демонстрируют ненормированные модели первого плана эксперимента:

$$I_{400} = 23,90 + 4,09X_1 + 8,59X_2 \quad (2.18)$$

$$I_{403} = 48,84 + 5,91X_1 + 9,66X_2 + 13,04X_3. \quad (2.19)$$

В них значения коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$  сопоставимы, а величина  $a_0$  в модели (2.19) в два раза больше, чем в модели (2.18).

В модель (2.9) небольшой вклад вносит антрацен ( $X_4$ ), имеющий люминесценцию в области 402 нм. Отсутствие влияния фактора  $X_1''$  в модели (2.10) объясняется его слабой люминесценцией по сравнению с Б(к)Флу. Влияние

фактора  $X_2$  с отрицательным знаком коэффициента  $a_2$  осталось таким же, что для длин волн 395 и 400 нм. Анализ модели фона на длине волны 403 нм показывает закономерное снижение ее интенсивности вплоть до исчезновения для растворов, где присутствует смесь  $OB_6$ , которая гасит даже структурную люминесценцию Б(к)Флу.

С увеличением длины волны в ряду 410, 415, 420, 430 и 440 нм (модели (2.11)–(2.17)) к бесструктурному фону добавляется разное по знаку структурное влияние компонентов ПАУ. Так, на отклик  $I_{410}$  (модели (2.11)–(2.13)) оказывают влияние все  $OB$  и в одном случае Б(к)Флу (модель (2.12)), который имеет широкую линию люминесценции с максимум при 413 нм. Вклад факторов  $X_1$  и  $X_2$  закономерно возрастает в диапазоне длин волн откликов от  $I_{395}$  до  $I_{440}$  с незначительным снижением для  $I_{403}$  и  $I_{430}$ , где наблюдается люминесценция Б(к)Флу с дискретными спектрами. Небольшое увеличение люминесценции смесей  $OB_1$  и  $OB_2$  с антраценом и пиреном наблюдается в диапазоне исследуемых длин волн. В областях длин волн 395–400 и 403–440 нм  $OB$  представляют собой бесструктурный фон. Характер люминесценции  $OB_1$  и  $OB_2$ , вероятно, связан с наличием в них кислородсодержащих соединений, для которых авторы работ [2, 120, 131] наблюдали максимум люминесценции в диапазоне 480–520 нм. Отрицательный знак коэффициента  $a_4$  в моделях (2.15) и (2.17) обусловлен гашением люминесценции антрацена, имеющего излучение при 423 нм (см. табл. 2.1). На это указывают исследования работы [323]. В моделях (2.13) и (2.14) с откликами соответственно  $I_{410}$  и  $I_{415}$ , сохраняется влияние тех же факторов, что и для откликов  $I_{395}$  и  $I_{400}$ , только с меньшими вкладами. Для растений, также как и у почв, сохраняется тенденция увеличения люминесценции  $OB$  с ростом длины волны. Значимость коэффициента  $a_3$  в модели (2.14) обусловлена структурной люминесценцией Б(к)Флу при 413 нм. В обеих моделях проявляется эффект гашения в присутствии  $OB_6$  зеленых растений.

Из полученных моделей процессов формирования фона (см. табл. 2.4) следует, что его интенсивность зависит от природы  $OB$  почв и растений, а также сопутствующих им ПАУ. В коротковолновой области спектра (395, 400, 403 нм)

эта зависимость выражена в меньшей степени по сравнению с длинноволновой (410, 415, 420, 430, 440 нм), где коэффициенты моделей изменяются по величине и знаку. Поэтому целесообразно использование в качестве стабилизирующей интенсивности фона  $I_{\phi}$  измерение его в области длин волн 395–400 нм.

### **2.2.2 Оценка влияния ПАУ на интенсивность аналитической линии Б(а)П**

Влияние мешающих ПАУ на результаты определения Б(а)П оценили с помощью математического планирования эксперимента, используя в качестве факторов  $X_1$  – (ДБ(а,н)А),  $X_2$  – (Б(в)Флу),  $X_3$  – (Б(к)Флу),  $X_4$  – (А). Данные ПАУ имеют линии люминесценции в диапазоне длин волн 395–405 нм вблизи аналитической линии Б(а)П (см. табл. 2.1) и могут сопутствовать ему даже в элюатах после ТСХ. Спектр Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны 367 нм. Откликами служили интенсивности линий люминесценции при 403 нм ( $I_{403}$ ) и фона 400 нм ( $I_{400}$ ), их отношения ( $I_{403}/I_{400}$ ) и концентрации Б(а)П, рассчитанные с помощью параметров ( $I_{403}$ ) и ( $I_{403}/I_{400}$ ).

Планировали полный факторный эксперимент ( $N=16$ ), где  $n$ -октановые модельные все растворы содержали Б(а)П, равный  $20 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-3}$ . Для изучаемых факторов нижний уровень содержания каждого компонента равен нулю, а верхний –  $30 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-3}$ , что близко к отношению соединений в реальных пробах. Функцию отклика аппроксимировали полиномом (2.1). Каждый опыт матрицы планирования независимо повторяли трижды, включая приготовление растворов.

Нормируемые модели с учетом только значимых коэффициентов приведены в табл. 2.6. Они адекватно описывают процесс.

Как видно из модели (2.20), присутствие Б(к)Флу увеличивает отклик  $I_{403}$ , что связано с наложением его линий ( $\lambda_{\text{люм}}=404 \text{ нм}$ ) спектра люминесценции на аналитическую линию Б(а)П ( $\lambda_{\text{люм}}=403 \text{ нм}$ ). Отрицательный знак коэффициента  $a_{14}$  обусловлен наличием ДБ(а,н)А и А, увеличивающих интенсивность фона ( $I_{400}$ ) вследствие того, что их линии спектра люминесценции попадают в этот диапазон длин волн ( $\lambda_{\text{люм}}=394 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{люм}}=399 \text{ нм}$  соответственно). Коэффициент  $a_4$  незначим

Таблица 2.6 – Модели зависимости откликов от содержания ПАУ в растворе

Номер модели	Нормированные модели	Доверительный интервал, $\Delta a$	$V_6$ , %
2.20	$I_{403}=1+0,087X_3-0,051X_1X_4$	0,049	17
2.21	$I_{400}=1+0,197X_2+0,084X_4$	0,065	21
2.22	$I_{403}/I_{400}=1-0,208X_2+0,050X_3-0,058X_4-0,048X_1X_4$	0,041	14
2.23	$C(I_{403})=1-0,064X_2+0,110X_3-0,060X_1X_2X_3$	0,054	19
2.24	$C(I_{403}/I_{400})_{367}=1+0,089X_3$	0,034	11
2.25	$C(I_{403}/I_{400})_{310 \text{ и } 367}=1+0,039X_2X_4$	0,029	9
2.26	$I_{403}=1+0,29X_3$	0,14	36
2.27	$C(I_{403})=1+0,30X_3$	0,14	37

на фоне воспроизводимости измерения величины  $I_{403}$ , а совместный эффект факторов  $X_1X_4$  проявился вследствие их однозначности.

В модели (2.21) в качестве функции отклика использовали интенсивность фона, величина которого возрастает в присутствии Б(в)Флу и антрацена, так как указанные компоненты имеют интенсивные линии люминесценции ( $\lambda_{\text{люм}}=396$  нм и  $\lambda_{\text{люм}}=399-402$  нм соответственно) в месте измерения уровня фона. Большой вклад фактора  $X_2$  в величину  $I_{400}$ , по сравнению с фактором  $X_4$ , обусловлен селективностью возбуждения Б(в)Флу излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}=367$  нм (см. табл. 2.1). Воспроизводимость измерения интенсивностей  $I_{403}$  и  $I_{400}$  низкая, что связано с нестабильностью работы аппаратуры, включая установку кюветы в криостат и условий кристаллизации раствора.

Изучали возможность снижения случайной составляющей погрешности результатов анализа с помощью нормирования аналитического сигнала по фоновой люминесценции. В модели (2.22) случайные погрешности частично учитываются: воспроизводимость измерения  $I_{403}/I_{400}$ , улучшается в 1,2 раза, хотя, в соответствии с законом накопления погрешностей, она должна вырасти до 27 %. Сложность модели (2.22) связана с уменьшением доверительного интервала  $\Delta a$ . Коэффициент при Б(в)Флу не изменяет своего абсолютного значения, но меняет знак, так как величина  $I_{400}$  стоит в знаменателе отклика данной модели. Коэффициенты при Б(к)Флу и А (антрацен) несколько уменьшаются.

Для снижения межкомпонентных взаимодействий применили способ

добавок при определении концентрации Б(а)П, рассчитывая их величину по параметрам: интенсивность  $I_{403}$  (модель 2.23) и отношение  $I_{403}/I_{400}$  (модель 2.24). Значение  $V_6$  для модели (2.23) практически не изменилось, хотя, в соответствии с законом накопления погрешностей, должно возрасти до 24 %, так как в расчетной формуле содержания Б(а)П присутствуют две интенсивности  $I_{403}$ , измеренные от пробы естественной и пробы с добавкой. Следовательно, способ добавок частично учитывает влияние неконтролируемых факторов на результаты анализа. Кроме Б(к)Флу, на результаты анализа незначительное отрицательное влияние оказывает Б(в)Флу. Последний эффект обусловлен повышением интенсивности  $I_{400}$  из-за присутствия в спектре Б(в)Флу линии с  $\lambda_{\text{люм}}=396$  нм, что уменьшает высоту пика для пробы естественной. Проба с добавкой содержит больше Б(а)П, поэтому неправильное определение интенсивности фона в меньшей степени влияет на ее аналитический сигнал  $I'_{403}$ . С учетом этих двух замечаний и формулы расчета содержания Б(а)П:

$$C_{\text{Б(а)П}} = I_{403} \cdot \Delta c / (I'_{403} - I_{403}), \quad (2.28)$$

становятся понятны причины отрицательного знака коэффициента  $a_2$  в модели (2.23) и его незначимость в модели (2.20).

На воспроизводимость измерения отклика модели (2.24) стабилизирующее действие оказывает использование при расчете содержания Б(а)П отношения  $I_{403}/I_{400}$  и добавки аналита, что снижает значение  $V_6$  до 11 %. В этих условиях на результаты анализа влияет только Б(к)Флу. Его действие завышает результаты определения Б(а)П на 8,2 % отн. (примерно 0,5 % отн. на  $1 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$  Б(к)Флу), что требует учета при анализе неочищенных экстрактов. Его влияние на величину  $I_{403}$  можно учесть путем селективного возбуждения мешающего Б(к)Флу излучением с длиной волны 310 нм [2, 146] с последующим расчетом  $I_{\text{Б(а)П}}$  по формуле:

$$I_{\text{Б(а)П}} = (I_{403}/I_{400})_{367} - 0,2 \cdot (I_{403}/I_{400})_{310} \quad (2.29)$$

Эмпирический коэффициент 0,2 корректирует отличие в эффективности возбуждения Б(к)Флу излучением с длинами волн  $\lambda_{\text{возб.}}=367$  нм и  $\lambda_{\text{возб.}}=310$  нм, а



Б(а)П – излучением с длинами волн  $\lambda_{\text{возб.}}=310$  нм и 367 нм.

В моделях (2.24) и (2.25) откликом служит концентрация Б(а)П. В модели (2.25) вводится дополнительная поправка на содержание в пробе Б(к)Флу по формуле (2.29), поэтому коэффициент  $a_3$  стал незначим, но проявилось парное взаимодействие  $X_2X_4$ . Однако его вкладом в суммарную погрешность анализа можно пренебречь на фоне требований к точности определения Б(а)П.

В аттестованной методике [123] Б(а)П определяют в экстрактах проб газопылевых выбросов на спектрофлуориметре «Флуорат-02» с помощью способа добавок, используя в качестве аналитического параметра интенсивность  $I_{403}$  после автоматического вычитания фона, измеренного у длины волны  $\lambda_{\text{ф}}=398$  нм. Для выбора оптимальных условий анализа этой методикой провели аналогичный выше описанному эксперимент по оценке влияния ПАУ на интенсивность  $I_{403}$  (модель 2.26) и результаты определения Б(а)П с помощью способа добавок (модель 2.27). Соответствующие модели показывают, что Б(к)Флу на результаты определения на приборе «Флуорат-02» влияет сильнее, чем на приборе «Hitachi 650-10S», что, вероятно, обусловлено отличием спектральных составов возбуждающего излучения (соответственно светофильтра и монохроматора). При анализе проб по методике [123] поправка на содержание в них Б(к)Флу должна быть введена в расчетную формулу концентрации Б(а)П. Воспроизводимость результатов измерения отклика моделей (2.26) и (2.27) низкая вследствие использования аналитического сигнала не нормированного по фону.

Полученные результаты позволяют сформулировать оптимальные условия определения Б(а)П методом НТЛ:

- для снижения случайной составляющей погрешности, обусловленной неконтролируемыми факторами (кристаллизация растворов, неточность фиксации пробирки в криостате, нестабильность работы аппаратуры), при расчете концентрации Б(а)П в пробе в качестве аналитического параметра целесообразно использование отношения  $I_{403}/I_{400}$ ;

- для снижения межкомпонентных взаимодействий определение Б(а)П проводить с помощью способа добавок;

– влияние Б(к)Флу на результаты анализа следует учитывать путем его селективного возбуждения излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}=310$  нм и последующей коррекции по формуле (2.29).

### 2.2.3 Оценка влияния фона на результаты определения Б(а)П

Используя методологию, аналогичную изложенной по п. 2.2.1, в растворы матрицы планирования (см. табл. 2.3) добавляли разные количества Б(а)П ( $C_{\text{Б(а)П}}$ ).

В экспериментах с ОВ почв получили адекватные нормированные модели с использованием различных откликов (табл. 2.7).

Таблица 2.7 – Влияние фона ОВ почв на результаты определения Б(а)П

Номер модели	$C_{\text{Б(а)П}},$ нг·см <sup>-3</sup>	Нормированные модели	Доверит. интервал, $\Delta a$	$V_{\text{в}},$ %
2.30	0	$I_{400}=1+0,18X_1+0,36X_2$	0,09	11
2.31	0,5	$I_{400}=1+0,22X_1+0,32X_2$	0,17	21
2.32	5,0	$I_{400}=1+0,39X_2$	0,13	16
2.33	17,5	$I_{400}=1+0,21X_2$	0,13	16
2.34	0	$I_{403}=1+0,12X_1+0,18X_2+0,23X_3$	0,09	11
2.35	0,5	$I_{403}=1+0,16X_2+0,17X_3$	0,14	17
2.36	5,0	$I_{403}=1+0,15X_3$	0,11	13
2.37	17,5	$I_{403}=1$	0,12	15
2.38	0	$I_{403}/I_{400}=1-0,21X_1-0,36X_2+0,60X_3+0,24X_4+0,22X_5$	0,09	11
2.39	0,5	$I_{403}/I_{400}=1-0,20X_1-0,29X_2+0,29X_3+0,20X_4$	0,12	15
2.40	5,0	$I_{403}/I_{400}=1-0,29X_1-0,50X_2+0,24X_4$	0,16	19
2.41	17,5	$I_{403}/I_{400}=1-0,24X_2$	0,10	13
2.42	0,5	$C(I_{403}/I_{400}) = 1$	0,33	39
2.43	1,0	$C(I_{403}/I_{400}) = 1+0,17X_1^1$	0,15	19
2.44	3,0	$C(I_{403}/I_{400}) = 1 - 0,08X_4$	0,08	9
2.45	5,0	$C(I_{403}/I_{400}) = 1$	0,08	10
2.46	5,0	$C(I_{403}) = 1$	0,16	19
2.47	10	$C(I_{403}/I_{400}) = 1$	0,05	6
2.48	10	$C(I_{403}) = 1$	0,14	17

С увеличением содержания  $C_{\text{Б(а)П}}$  влияние бесструктурного фона на результаты анализа снижается: модели (2.30)–(2.33) упростились. То же наблюдается и в моделях (2.34)–(2.37).

Для отклика  $I_{403}/I_{\text{ф}}$  (модели (2.38)–(2.41)) закономерно уменьшается влияние всех факторов, кроме  $X_2$ , соответствующего ОВ черноземов. Отрицательные значения  $a_1$  и  $a_2$  связаны с нахождением величины  $I_{400}$  в знаменателе откликов.

В моделях (2.42)–(2.48), откликом которых была концентрация Б(а)П, рассчитанная с помощью различных аналитических параметров способом добавок и учетом Б(к)Флу, отсутствует влияние ОВ и ПАУ, если содержание  $C_{\text{Б(а)П}}$  превышает  $3 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ . В модели (2.43) проявилось влияние  $\text{ОВ}_3$  из черноземов. Не значимость коэффициентов в модели (2.42) обусловлена низкой воспроизводимостью измерения отклика в условиях малых добавок Б(а)П. В модели (2.44) влиянием антрацена, имеющего люминесценцию вблизи аналитической линии Б(а)П, можно пренебречь, так как коэффициент  $a_4$  сопоставим с величиной доверительного интервала.

При  $C_{\text{Б(а)П}}$  более  $5 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$  (модели (2.45)–(2.48)) влияние нестабильности фона на результаты анализа незначимо.

Из сопоставления моделей (2.46) и (2.48) соответственно с моделями (2.45) и (2.47), следует, что использование аналитического параметра отношения  $I_{403}/I_{400}$  в 2–3 снижает случайную погрешность результатов анализа. С увеличением  $C_{\text{Б(а)П}}$  в ряду моделей (2.42)–(2.45), (2.47), значение  $V_{\text{г}}$  улучшается от 1,5 до 6 раз.

Таким образом, при наличии в анализируемом экстракте проб почв веществ, создающих бесструктурный (ОВ) и структурный (ПАУ) фон при концентрациях Б(а)П менее  $5 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ , целесообразно их «чистить» от мешающих примесей.

*В экспериментах с ОВ растений и добавками Б(а)П нормированные модели для разных откликов адекватно описывают исследуемый процесс (табл. 2.8).*

В моделях (2.49)–(2.51), функциями отклика в которых была интенсивность фона  $I_{400}$ , сохраняется влияние  $\text{ОВ}_6$  ( $X_2''$ ) с отрицательным коэффициентом даже при высоких значениях  $C_{\text{Б(а)П}}$ . Для отклика  $I_{403}$  эффект фактора  $X_2''$  увеличивается соответственно в ряду моделей (2.52), (2.53) и (2.54). Вклад излучения линии Б(к)Флу ( $X_3$ ) остается существенным для модели (2.53), но для концентрации  $C_{\text{Б(а)П}}$ , равной  $10 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ , (модель (2.54)), незначим.

Таблица 2.8 – Влияние фона ОБ растений на результаты определения Б(а)П

Номер модели	$C_{Б(а)П,}$ $нг \cdot см^{-3}$	Нормированные модели	Доверит. интервал, $\Delta a$	$V_r,$ %
2.49	0	$I_{400}=1+0,41X_1''-0,51 X_2''-0,28 X_4$	0,16	20
2.50	1,0	$I_{400}=1-0,52 X_2''$	0,28	35
2.51	10	$I_{400}=1+0,38X_1''-0,42 X_2''$	0,26	32
2.52	0	$I_{403}=1-0,56 X_2''+0,36X_3$	0,18	23
2.53	1,0	$I_{403}=1-0,68 X_2''+0,43X_3$	0,25	31
2.54	10	$I_{403}=1-0,73 X_2''$	0,15	19
2.55	0	$I_{403}/I_{400}=1-0,23 X_1''+0,37X_3$	0,20	25
2.56	1,0	$I_{403}/I_{400}=1-0,26X_1''-0,26 X_2''+0,24X_3+0,20X_4$	0,08	9
2.57	10	$I_{403}/I_{400}=1-0,43X_1''-0,50 X_2''+0,32X_4$	0,12	14
2.58	0	$C(I_{403}/I_{400}) = 1+0,29X_2''+0,54X_3$	0,21	26
2.59	2,0	$C(I_{403}/I_{400}) = 1$	0,16	20
2.60	20	$C(I_{403}/I_{400}) = 1$	0,06	8

В моделях (2.55)–(2.57) для растворов с разным содержанием Б(а)П значимо влияние факторов на отклик  $I_{403}/I_{400}$ : наблюдается увеличение отрицательного эффекта фактора  $X_2''$  и снижение положительного эффекта фактора  $X_3$ . Отметим улучшение воспроизводимости измерения откликов, обусловленное нормированием аналитического сигнала, благодаря применению  $I_{400}$ .

При использовании оптимальных условий анализа, рекомендуемых в п. 2.2.2, влияние факторов на результаты определения Б(а)П отсутствует (см. модели (2.59) и (2.60)). В модели (2.58) без добавок Б(а)П его концентрацию рассчитали формально, где факторы  $X_2''$  и  $X_3$  давали артефакты. В ряду моделей (2.58), (2.59) и (2.60) воспроизводимость измерения откликов с ростом значений  $C_{Б(а)П}$  в растворе закономерно улучшается.

Для определения оптимальных значений фон/сигнал изучили зависимость повторяемости ( $V_r$ ) результатов определения Б(а)П от отношения интенсивности фона  $I_{400}$  к интенсивности линии  $I_{403+400}$ , измеренной совместно с фоном у длины волны 403 нм (отношение  $L=I_{400}/I_{403+400}$ , %). Использовали экстракты проб пыли выбросов и почв разного состава, содержащих Б(а)П, которые формировали в группы проб с интервалом значений отношения  $L$  равным 10 %. При этом

значения  $L$  варьировали в пределах от 15 % до 85 %. Для каждой группы проб оценили значение  $V_r$  для результатов определения Б(а)П в экстракте. Как видно из рис. 2.1, зависимость  $V_r = f(L)$  имеет экстремальный характер.

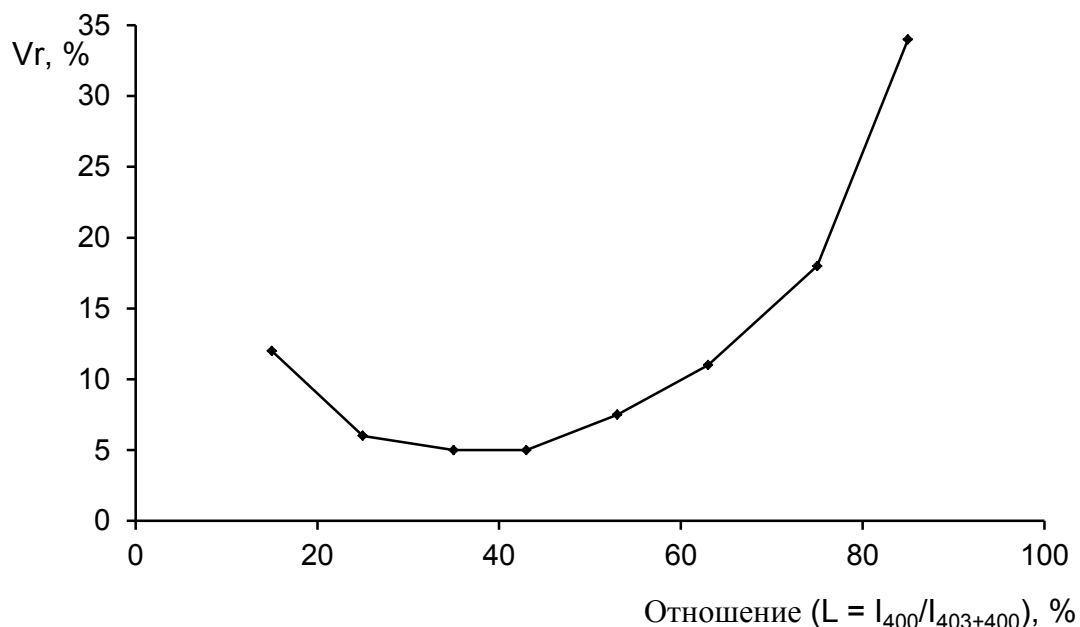


Рисунок 2.1 – Зависимость коэффициента вариации повторяемости результатов определения Б(а)П от отношения  $L = I_{400}/I_{403+400}$ .

Наименьшие значения  $V_r$  характерны для фоновой люминесценции, составляющей 20–50 % от величины  $I_{400}/I_{403+400}$ . Возрастание значений  $V_r$  при небольших значениях  $L$ , обусловлено высокой погрешностью измерения  $I_{403}$ , величина которого вычисляется как разность  $I_{403} = I_{403+400} - I_{400}$ . Увеличение случайной погрешности  $V_r$  в области низкой интенсивности фона связано с плохой воспроизводимостью измерения величины  $I_{400}$ , используемой для нормирования аналитического параметра при расчете содержания Б(а)П. Для снижения вклада этой погрешности необходимо измерять спектры на чувствительных шкалах прибора с использованием невысоких добавок Б(а)П.

Увеличение интенсивности фона  $I_{400}$  относительно  $I_{403}$  более 50 % от суммарной интенсивности  $I_{403+400}$  ухудшает повторяемость определения Б(а)П, что обусловлено эффектами тушения его люминесценции в результате межмолекулярных взаимодействий с примесями.

Таким образом, при определении низких концентраций Б(а)П в экстрактах проб, содержащих ОВ, которые создают фон  $I_{400}$  интенсивностью более 50 % от значения  $I_{403+400}$ , экстракты необходимо чистить от мешающих примесей. Поэтому разрабатывали две методики определения Б(а)П в объектах: методика без ТСХ – без этапа очистки экстрактов проб от мешающих определению Б(а)П компонентов, методика с ТСХ – с этапом очистки экстрактов методом ТСХ.

## **2.3 Методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах**

### **2.3.1 Объекты, отбор и предварительная подготовка материала проб**

Природными объектами были атмосферный воздух, воды (природные, питьевые), почвы и донные осадки, растительные материалы, которые отбирали по рекомендациям [2, 147, 150, 152]. Их предварительная подготовка включала очистку проб от механических примесей, высушивание, измельчение, хранение. Аэрозоли и пыль воздуха отбирали на фильтры типа АФА-ВП, АФАС-ПАУ. Пробы воды консервировали добавлением в них н-гексана или хлороформа марки «о.с.ч». Почвы и донные осадки сушили при комнатной температуре, измельчали, растирая в ступке, усредняли, просеивали через сито 0,25 мм. Растительные ткани анализировали не отмытые («не отм.») и отмытые («отм.») от механической пыли, которую удаляли холодной проточной водой в течение 30 минут, после чего материал высушивали в сушильном шкафу при 30–40 °С или на воздухе.

Эффективность смыва ПАУ с поверхности растений указанным способом проверили путем дальнейшей обработки отмытых тканей водным раствором СПАВ и ацетоном. Достоверных различий между концентрациями ПАУ для первого и двух других способов смыва не обнаружено. Между не отмытыми и отмытыми растениями степень смыва больше была у 3,4-ядерных соединений по сравнению с гидрофобными 5,6-ядерными ПАУ, прочно удерживаемыми растительными тканями. Доля ПАУ в пылеватых частицах на поверхности растений от суммарного количества варьировала в широком диапазоне (4–83 %) в зависимости от степени загрязнения растения и гидрофобности соединения. Сделан вывод о достаточности применения первого способа смыва.

Зерно зерновых культур отделяли от шелухи без смыва внешних частиц. Клубне- и корнеплоды отмывали, анализировали разные ткани после измельчения и просушивания. Растительный материал сначала грубо измельчали, затем, отобрав среднюю пробу, растирали в мельнице до частиц размером 100–200 мкм.

Отбор проб газопылевых выбросов, их характеристика приведена в п. 3.3.1.

### 2.3.2 Этапы подготовки проб к анализу и их погрешности

Методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах имеют близкие этапы и различаются между собой введением дополнительного этапа очистки экстрактов проб. Вследствие этого разрабатывали две методики – без и с этапом очистки методом ТСХ, общая схема которых приведена на рис. 2.2.

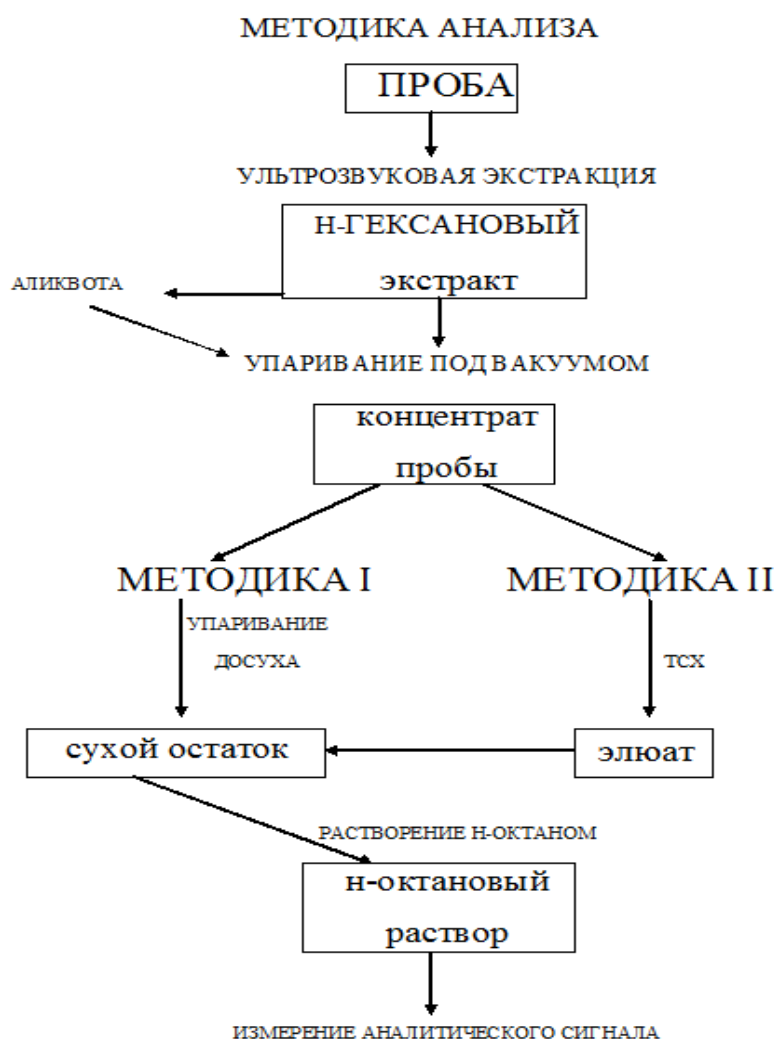


Рисунок 2.2 – Основные этапы МВИ массовой концентрации Б(а)П в разных объектах с помощью метода НТЛ (методики I и II соответственно без и с ТСХ)

*Этап 1. Выделение Б(а)П из материала пробы методом УЗ экстракции.* С аэрозольных фильтров, волокнистых сорбентов и из воды Б(а)П извлекали н-гексаном. Из воздушно-сухого измельченного материала почв, донных осадков и растительных материалов массой 1–50 г Б(а)П выделяли смесью н-гексан:хлороформ:бензол (1:1:1) или н-гексан:хлористый метилен (1:1). Экстракцию повторяли 2–3 раза по 15 минут каждая, всякий раз используя новые порции экстрагента с получением общего объема 100–150 см<sup>3</sup>. После качественного контроля экстракта по свечению его при облучении под УФ-365 осветителем, раствор сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали через обеззоленный бумажный фильтр с «синей лентой». Для холостой пробы выполняли все этапы с каждой партией неэкспонированных материалов и реактивов. Элементы магистральной системы для отбора проб газопылевых выбросов обмывали н-гексаном, который также анализировали.

*Этап 2. Концентрирование экстракта (элюата) путем упаривания (перегонка) растворителя при нагревании под вакуумом водоструйного насоса или роторного испарителя при температуре 30–40 °С до концентрата объемом 0,5–2,0 см<sup>3</sup>, который далее либо выпаривали досуха на воздухе по методике без ТСХ, либо использовали для очистки по методике с ТСХ.*

*Этап 3. Очистка концентрата экстракта проб с низким содержанием Б(а)П и, соответственно с интенсивностью фона I<sub>400</sub> более 50 % от величины I<sub>403+400</sub>.* Отделяли примеси методом ТСХ на незакрепленном слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе н-гексан:хлороформ (9:1). Фракцию, содержащую Б(а)П, элюировали смесью бензол:ацетон (1:1); элюат концентрировали по процедуре этапа 2.

*Этап 4. Измерение аналитического сигнала.* В экстракте или элюате пробы содержание Б(а)П предварительно оценивали визуально, сравнивая свечение люминесценции от пробы и образцов сравнения (ОС) под УФ-365 осветителем. При концентрации Б(а)П менее 1 нг·см<sup>-3</sup> аликвоты экстракта упаривали, а более 100 нг·см<sup>-3</sup> – уменьшали ее объем. При выполнении анализа из раствора пробы брали две (три) аликвоты и упаривали под вакуумом до объема 0,3–0,5 см<sup>3</sup> и далее досуха на воздухе. Сухой остаток растворяли н-октаном объемом 2 см<sup>3</sup>.



Измеряли спектр люминесценции раствора в кварцевой пробирке, которую медленно погружали в криостат с жидким азотом. Спектр люминесценции Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны 367 нм, регистрируя его в диапазоне длин волн от 395 до 440 нм. Полосы люминесценции при 403, 408,5 и 427 нм указывали на присутствие Б(а)П.

Интенсивность  $I_{403}$  измеряли как высоту пика над уровнем фона ( $I_{400}$ ) со стороны коротких длин волн, так как длинноволновое крыло может искажаться примесями. Величину  $I_{400}$  определяли как высоту над линией «темного» тока. В качестве аналитического параметра при расчете концентрации Б(а)П брали отношение  $I_{403}/I_{400}$ . Значения  $I_{403}$  и  $I_{403}/I_{400}$  в выбранных условиях их измерения линейно зависят от концентрации Б(а)П в диапазоне содержаний 0,5–50 нг·см<sup>-3</sup> ( $r_{xy}=0,995$ ), что позволяет определять вещество способом добавок. Количественно Б(а)П находили способом одной добавки 1 см<sup>3</sup> н-октанового раствора состава ГСО, приливая его к 1 см<sup>3</sup> раствора исследуемой пробы. Вводили добавку Б(а)П, которая обеспечивает увеличение интенсивности аналитической линии в 2–3 раза относительно исходного раствора. Влияние Б(к)Флу учитывали с помощью селективного возбуждения спектра мешающего компонента ( $I_{310}$ ) излучением с длиной волны 310 нм и последующей коррекцией по формуле (2.29). Пример расчета концентрации Б(а)П приведен в Приложении Б. Результаты определения Б(а)П в анализируемой пробе корректировали данными от холостого опыта.

*Результаты дисперсионного анализа оценивания погрешности отдельных этапов подготовки проб.* Планируя эксперимент по схеме дисперсионного анализа, материал пробы делили на  $k$  частей, из которых независимо экстрагировали Б(а)П, получая  $k$  экстрактов. Каждый экстракт (или элюат) делили на  $m$  частей, которые независимо упаривали. Концентрат растворяли в н-октане, получая  $k \cdot m$  подпроб. От каждой подпробы  $n$  раз независимо измеряли аналитический параметр, получая в итоге для пробы  $k \cdot m \cdot n$  результатов определения Б(а)П. Такой эксперимент выполняли для группы проб ( $L$  – число проб) с разным содержанием аналита, получая  $L \cdot k \cdot m \cdot n$  результатов измерений. В зависимости от эксперимента суммарные дисперсии  $V_{\Sigma}^2$  разложили на следующие

составляющие:  $V_{\Sigma}^2$ ,  $V_{УП}^2$ ,  $V_{ТСХ}^2$ ,  $V_{ПР}^2$ , характеризующие соответственно стабильность процессов экстракции Б(а)П из объекта анализа, концентрирование экстракта и элюата, очистку экстракта методом ТСХ, измерения аналитического сигнала на приборе. При проведении эксперимента использовали  $k=m=n=2$ . Полученные результаты дисперсионного анализа погрешностей определения Б(а)П на разных этапах анализа по двум методикам приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9 – Компоненты погрешности определения Б(а)П на разных этапах

Методика. Объект анализа	Диапазон содержания	Коэффициент вариации V, %					
		$V_{ПР}$	$V_{УП}$	$V_{\Sigma}$	$V_{ТСХ}$	$V_{ПР+УП}$	$V_{\Sigma}$
<i>Методика без ТСХ</i>							
Сточные воды, нг·дм <sup>-3</sup> 1-я серия ( $L_1=8$ )	6000–7000	5,7	15,0	н/з*	-	-	16,0
2-я серия ( $L_2=18$ )	120–150	4,9	4,4	9,0	-	-	11,2
Почвы, мкг·кг <sup>-1</sup> ( $L_1=6$ )	0,4–5,0	7,3	н/з	5,5	-	-	9,2
	( $L_2=22$ ) 5,0–2500	6,2	н/з	н/з	-	-	6,2
<i>Методика с ТСХ</i>							
Сточные воды, нг·дм <sup>-3</sup> 1-я серия ( $L_1=8$ )	6000–7000	-	12,3	н/з	н/з	-	12,3
2-я серия ( $L_2=11$ )	120–150	4,9	7,9**	н/з	5,2	9,3	11,7

Примечание. \* н/з – незначимо; \*\* рассчитано из формулы  $(V_{ПР+УП}^2 - V_{ПР}^2)^{1/2}$  при  $V_{ПР} = 4,9$ .

Аппаратурная погрешность варьировала от 4,9 до 7,3 % с минимальным значением при анализе по методике с очисткой экстракта (методика с ТСХ).

В слабо загрязненных водах и природных почвах выявились значимые погрешности  $V_{\Sigma}$  этапа экстракции низких концентраций Б(а)П.

Высокую погрешность ( $V_{УП}$ ) выполнения этапа концентрирования экстракта в первой серии экспериментов ( $L_1$ ) уменьшили во второй ( $L_2$ ), упаривая растворы в более мягких режимах. Для этого применили медленную отгонку растворителя до объема 0,3–0,5 см<sup>3</sup> с дальнейшим его высушиванием на воздухе под тягой.

На синтетических образцах (СО) в виде фильтров АФАС-ПАУ и фторопластовой стружки, приготовленных путем добавок растворов состава ГСО Б(а)П, с помощью эксперимента дисперсионного анализа оценили погрешности

этапов приготовления СО и экстракции ( $V_{\text{приз+э}}$ ) и этапов упаривания и измерения сигнала на приборе ( $V_{\text{УП+ПР}}$ ). Погрешность первых двух этапов была незначима на фоне двух других, составивших 7,4 % для обеих методик. Данный результат показал качество приготовления СО, имитирующих нагруженные материалы, и возможность их использования в метрологических исследованиях.

## **2.4 Метрологические исследования прецизионности МВИ содержания Б(а)П**

Алгоритмы оценивания МХ прецизионности зависят от особенностей формирования проб контролируемого объекта. Имеющиеся НД [175, 176] для определения характеристик погрешности методик КХА не рассматривают, например, случаи для «неоднородных и не подлежащих гомогенизации проб объектов». Это ставит перед необходимостью поиска планов экспериментов для оценивания погрешностей подобных объектов анализа.

### ***2.4.1 Оценивание прецизионности с помощью группы проб объекта анализа***

**Алгоритм оценивания.** Прецизионность результатов анализа оценивали точечными показателями повторяемости (коэффициент вариации  $V_r$ ) и внутрилабораторной прецизионности (коэффициент вариации  $V_{Rl}$ ). Их значения определяли с помощью группы рабочих проб, материал которых можно поделить на части идентичные по физико-химическим свойствам [322, 324, 325].

*Определение характеристики повторяемости  $V_r$ .*

1. Формируют группу из разных  $M$  ( $m$  – текущий индекс) проб, число которых зависит от широты интервала варьирования их свойств, но  $M$  должна быть не менее 10. При изменении содержания аналита более чем в 3 раза пробы делят на  $K$  подгрупп ( $k$  – текущий индекс), для каждой из которых оценивают значение  $V_r$ .

2. От каждой  $m$ -ной пробы в условиях повторяемости получают  $L$  ( $l$  – текущий индекс) независимых результатов анализа с числом  $N$  ( $n$  – текущий индекс) единичных измерений ( $X_{mln}$ ), равных обычно 2–4. Числа  $M_k$  и  $L$  выбирают

таким образом, чтобы выполнялось условие  $f=M_k(L-1)\geq 30$ .

3. После получения результатов измерений  $X_{mln}$  их статистически обрабатывают. Для каждой  $m$ -ной пробы  $k$ -той подгруппы рассчитывают средний результат ( $X_{ml}$ ) анализа из  $N$  единичных наблюдений и определяют дисперсию повторяемости  $V_{rm}^2$  для  $m$ -ной пробы. При вариации содержания аналита в пробах более чем в 2–3 раза при расчете дисперсии  $V_{rm}^2$  вместо  $(X_{mli}-X_{ml})$  лучше использовать  $\delta_{mln}=(X_{mln}-X_{ml})/X_{ml}$ , так как относительное отклонение в меньшей степени зависит от содержания аналита. Расчеты проводятся для всех  $M_k$  проб данной подгруппы.

4. По критерию Кохрена проверяют однородность дисперсий  $V_{rm}^2$ , рассчитанных для разных проб данной подгруппы. Если дисперсии однородны, рассчитывают среднюю дисперсию  $\overline{V_{rk}^2}$ , которая характеризует повторяемость для проб  $k$ -той подгруппы. Число степеней свободы для дисперсии  $\overline{V_{rk}^2}$ , равно  $f=M_kL(N-1)$ . Если дисперсии  $V_{rm}^2$  неоднородны и неоднородные дисперсии характеризуют повторяемость для результатов измерений аналита в пробах с крайними его содержаниями, то следует изменить ширину диапазонов  $k$ -той подгруппы проб. В противном случае выясняют причины наблюдаемой неоднородности. Возможно, они связаны с недоработками исследуемой методики.

Аналогичные расчеты дисперсий проводят для каждой из  $K$  подгрупп.

5. Дисперсии  $\overline{V_{rk}^2}$  располагают в ряд в порядке возрастания среднего содержания аналита в пробах  $k$ -подгруппы. С помощью  $F$ -критерия Фишера проверяют однородность дисперсий, принадлежащих соседним подгруппам. При их однородности подгруппы объединяют и рассчитывают среднюю дисперсию для новой объединенной подгруппы. Оставшиеся неоднородные значения  $\overline{V_{rk}^2}$  являются точечными оценками МХ повторяемости  $V_r$  исследуемой методики.

*Определение характеристики внутрилабораторной прецизионности  $V_{Rl}$ .*

Аналогичный алгоритм использовали для оценивания характеристики  $V_{Rl}$  с той лишь разницей, что статистически обрабатывали результаты анализа проб,  $X_{ml}$ , а не единичные измерения. Для каждой  $m$ -й пробы  $k$ -той подгруппы

рассчитывают средний результат ( $X_m$ ) и дисперсию  $V_{Rlm}^2$ , характеризующую внутрилабораторную прецизионность результатов анализа  $X_{ml}$   $m$ -й пробы. Наличие грубых промахов в результатах анализа каждой  $m$ -той пробы оценивают с помощью критерия  $r_{\max(\min)}$  [322, 325].

Характеристики прецизионности  $V_r$  и  $V_{Rл}$  неоднородных дисперсий можно представлять соответственно функциональными зависимостями [324]. Обычно число дисперсий мало (3–5), что снижает точность определения коэффициентов функций. Предложен прием, основанный на аналитическом описании графически представленной зависимости экспериментальной функции  $V = \varphi(X)$ , с которой снимают примерно 15–30 пар значений  $V_{rk}$  ( $V_{Rlk}$ ) и  $X$  и с их помощью МНК определяют коэффициенты функций  $V_r = \varphi(X)$  и  $V_{Rл} = \varphi(X)$ . Данный алгоритм оценивания  $V_r$  и  $V_{Rл}$  применили для объектов, материал пробы которых можно разделить на части (воды, почвы, донные отложения, растительные материалы). Показатели независимо оценивали для методик без и с ТСХ.

**Результаты анализа проб разных вод** широко варьировали с содержанием Б(а)П от 0,2 до 7000 нг·дм<sup>-3</sup>. Это потребовало сгруппировать их в зависимости от концентрации аналита на 4 и 3 подгруппы. Внутри каждой подгруппы  $X_m$  изменяется широко, поэтому при расчете перешли к относительному отклонению  $\delta_{kml}$ . Результаты статистической обработки значений  $X_m$  приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10 – Оценивание повторяемости ( $V_r$ ) определения Б(а)П в водах

Методика	Диапазон содержания, нг·дм <sup>-3</sup>	Число степеней свободы, f	$V_r^2$	$\bar{V}_r^2$	$V_r$ , %	F (критерий Фишера)
без ТСХ	0,2–0,5	20	0,2090	0,1665	40	F <sub>12</sub> = 1,66 < F(0,05,20,21) = 2,1 F <sub>23</sub> = 2,1 < F(0,01,21,20) = 2,9 F <sub>12,3</sub> = 2,8 > F(0,01,41,20) = 2,7 F <sub>34</sub> = 4,9 > F(0,01,20,144) = 2,0
	0,5–5	21	0,1260			
	5–20	20	0,0596	0,0596	24	
	20–7000	144	0,0121	0,0121	11	
с ТСХ	4–35	14	0,0576	0,0131	24	F <sub>12</sub> = 4,76 > F(0,01,14,88) = 2,3 F <sub>23</sub> = 1,19 < F(0,05,64,88) = 1,4 F <sub>1,23</sub> = 4,4 > F(0,01,14,152) = 2,2
	35–600	88	0,0121			
	600–7000	64	0,0144			

Сопоставление величин  $V_r$  обоих вариантов методик, показало, что их случайная погрешность для близких диапазонов содержания Б(а)П не изменилась.

Погрешность этапа очистки экстракта с помощью метода ТСХ, вероятно,

компенсируется снижением влияния фона примесей на аналитический сигнал.

Внутрилабораторную прецизионность  $V_{Rl}$  результатов анализа проб вод на содержание Б(а)П оценивали, используя архивные данные лабораторных журналов, выполненные в разных условиях (табл. 2.11).

Таблица 2.11 – Оценивание внутрилабораторной прецизионности ( $V_{Rl}$ ) определения Б(а)П в водах

Методика	Диапазон содержания, мг·дм <sup>-3</sup>	Число степеней свободы, f	$V_{Rl}^2$	$\bar{V}_{Rl}^2$	$V_{Rl}$ , %	F (критерий Фишера)
без ТСХ	0,2–0,5	37	0,4934	0,0170	70	$F_{12}=2,15 > F(0,05,37,41)=1,7$
	0,5–5	41	0,2295		48	$> F(0,01,37,41)=2,1$
	5–20	39	0,1011		32	$F_{23}=2,27 > F(0,05,41,39)=1,7$
	20–100	14	0,0188		13	$> F(0,01,41,39)=2,1$
	100–700	16	0,0112			$F_{34}=5,38 > F(0,01,39,14)=3,3$
	700–7000	9	0,0225			$F_{45}=1,68 < F(0,05,14,16)=2,4$
			$F_{56}=2,28 < F(0,05,9,16)=2,5$			
с ТСХ	4–35	25	0,1170		34	$F_{3,4-6}=5,95 > F(0,01,39,39)=2,1$
	35–600	35	0,0216		15	$F_{12}=5,42 > F(0,01,25,35)=2,4$
	600–7000	11	0,0109		10	$F_{23}=1,98 < F(0,05,35,11)=2,5$

Однородные дисперсии второго и третьего поддиапазонов результатов анализа по методике с ТСХ не объединяли вследствие малого числа степеней свободы для дисперсии третьего поддиапазона и широких вариаций содержаний Б(а)П в пробах. Различий между характеристиками двух методик не наблюдали.

**Результаты анализа проб почв, донных осадков и растительных материалов** обрабатывали по рассмотренному выше алгоритму оценивания значений  $V_r$  и  $V_{Rl}$  с использованием архивных данных лабораторных журналов.

Почвы и донные отложения анализировали по методике без ТСХ. Сопоставление характеристик  $V_r$  и  $V_{Rl}$  результатов их анализа значимых различий не выявило, поэтому все результаты для данных объектов объединили.

Растительные материалы анализировали по методике с ТСХ, проводя этап очистки экстракта, так как ОВ растений активно тушат люминесценцию Б(а)П.

Оценки значений  $V_r$  и  $V_{Rl}$  приведены в табл. 2.12 и 2.13 соответственно.

Таблица 2.12 – Оценивание повторяемости ( $V_r$ ) определения Б(а)П в почвах и донных отложениях, растительных материалах

Диапазон содержания, $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$	Число степеней свободы, f	$V_r^2$	$\bar{V}_r^2$	$V_r, \%$	F (критерий Фишера)
Почвы и донные отложения (методика без ТСХ)					
0,5–10	52	0,0333	0,0333	18	$F_{12}=2,2 > F(0,01,52,83)=1,8$
10–100	83	0,0150	0,0150	12	$F_{23}=1,9 \sim F(0,01,83,44)=1,9$
100–500	44	0,0081	0,0068	8	$F_{34}=2,25 > F(0,05,44,18)=2,1$
500–2500	18	0,0036	(f=62)		$< F(0,01,44,18)=2,8$
Растительные материалы (методика с ТСХ)					
0,5–5	20	0,0420	0,0420	20	$F_{12}=1,92 < F(0,05,20,22)=2,1$
5–50	22	0,0219	0,0195	14	$F_{23}=1,24 < F(0,05,22,29)=1,9$
50–500	29	0,0177	(f=51)		$F_{1,23} = 2,15 > F(0,05,20,51)=1,8$
500–2500	12	0,0051	0,0051	7	$< F(0,01,20,51)=2,3$ $F_{23,4}=3,82 > F(0,01,51,12)=3,6$

Таблица 2.13 – Оценивание внутрилабораторной прецизионности ( $V_{Rl}$ ) определения Б(а)П в почвах и донных отложениях, растительных материалах

Диапазон содержания, $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$	Число степеней свободы, f	$V_{Rl}^2$	$\bar{V}_{Rl}^2$	$V_{Rl}, \%$	F (критерий Фишера)
Почвы и донные отложения (методика без ТСХ)					
0,5–10	90	0,0560	0,0560	24	$F_{12}=2,25 > F(0,01,90,130)=1,6$
10–100	130	0,0249	0,0249	16	$F_{23}=1,6 \sim F(0,01,130,72)=1,6$
100–500	72	0,0160	0,0160	13	$F_{34}=4,00 > F(0,01,72,32)=2,2$
500–2500	32	0,0040	0,0040	6	
Растительные материалы (методика с ТСХ)					
0,5–5	39	0,0655	0,0655	25	$F_{12}=2,0 > F(0,05,39,40)=1,7$
5–50	40	0,0332	0,0269		$< F(0,01,39,40)=2,1$
50–500	44	0,0212	(f=84)	16	$F_{23}=1,6 < F(0,05,40,44)=1,7$
500–2500	22	0,0093	0,0093	10	$F_{23,4}=2,9 > F(0,01,84,22)=2,5$

При объединении дисперсий имели место сомнительные случаи. В условиях широких диапазонов содержаний Б(а)П в объекте анализа и малых значений (f) числа степеней свободы однородные дисперсии не объединяли. Так, дисперсии повторяемости (см. табл. 2.12) и внутрилабораторной прецизионности (см. табл. 2.13) результатов определения Б(а)П в растительных материалах однородные для диапазонов низких содержаний 0,5–5 и 5–50  $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  соответственно.

Объединение дисперсий этих поддиапазонов посчитали не целесообразным из-за их широты и различий между значениями показателей прецизионности до 1,5 раз.

Коэффициенты вариации  $V_r$  и  $V_{Rl}$  можно выразить в виде зависимостей  $V_r = \varphi(X)$  и  $V_{Rl} = \varphi(X)$ , которые, например, приведены для вод в работе [326].

Большие значения  $V_r$  и  $V_{Rl}$  при низких содержаниях Б(а)П, особенно для природных вод, могут быть связаны с потерями вещества в процессе анализа.

#### ***2.4.2 Оценивание прецизионности при отсутствии проб, идентичных по физико-химическим свойствам***

**Алгоритм оценивания.** Приведенный алгоритм (см. п. 2.4.1) с некоторыми изменениями применили для оценки характеристик прецизионности результатов при анализе объектов, от которых не представляется возможным отобрать даже двух проб идентичных по физико-химическим свойствам. К таким пробам относятся газопылевые выбросы и атмосферный воздух. Для них предложен следующий алгоритм оценивания прецизионности методик анализа [324, 325].

1. Установить начальный этап методики анализа, на котором материал пробы можно разделить на части (подпробы), идентичные по физико-химическим свойствам.

2. Проанализировать подпробы в условиях прецизионности и рассчитать по алгоритму п. 2.4.1 промежуточные дисперсии  $(V_r')^2$  и  $(V_{Rl}')^2$ , которые свободны от погрешностей этапов анализа, выполняемых до деления пробы на части.

3. Спланировать и провести эксперимент для оценивания вклада в погрешность результата измерения аналита, обусловленного нестабильностью условий проведения общего этапа, выполняемого с материалом пробы до деления ее на части.

4. Рассчитать характеристики  $V_r$  и  $V_{Rl}$ , учитывающие случайные составляющие погрешностей всех этапов анализа.

**Результаты анализа проб газопылевых выбросов** обрабатывали по данному алгоритму при аттестации МВИ содержания Б(а)П в источниках, используя архивные результаты лабораторных журналов текущего анализа проб.



*Определение характеристики повторяемости  $V_r$ .* При анализе из каждой пробы выбросов, собранных на поглощающие материалы, экстрагировали Б(а)П. Экстракт делили на части и анализировали в условиях повторяемости. Полученные результаты измерений имели один общий этап – экстракцию Б(а)П, остальные этапы анализа проводились независимо. Такой подход к определению характеристики повторяемости является необходимым в процессе самоконтроля качества проведения аналитической процедуры, который можно организовать только путем сопоставления результатов двух (трех) определений Б(а)П в экстракте одной пробы. В этих условиях величины коэффициентов вариации зависят от стабильности условий концентрирования экстракта, его очистки и упаривания элюата по методике с ТСХ, измерения аналитического сигнала.

Вначале по алгоритму п. 2.4.1 рассчитывали значения  $V_r$  для источников каждого типа производства, расклассифицировав их пробы на пять поддиапазонов в зависимости от содержания Б(а)П (нг): 1 (0,5–10); 2 (10–100); 3 (100–500); 4 (500–1000); 5 (более 1000). Сравнили по F-критерию дисперсии  $V_{rk}^2$ , полученные для разных интервалов массы Б(а)П и объединили некоторые поддиапазоны. Результаты статистической обработки данных приведены в табл. 2.14.

Проверка однородности дисперсий (критерии F-Фишера и В-Бартлета), принадлежащих разным производствам, но относящихся к одному поддиапазону содержаний Б(а)П, показала, что оценки повторяемости зависят от содержания аналита в пробе и не зависят от типа производства (табл. 2.15). Это указывает на то, что результаты анализа разработанных методик слабо зависят от химического состава пробы, т.е. методики являются в значительной степени универсальными.

Для методики без ТСХ пробы 1-го поддиапазона представлены выбросами предприятий теплоэнергетики, 4 и 5 – предприятиями производства алюминия и стройматериалов, поддиапазоны 2 и 3 включали пробы трех производств. Одинаковое значение  $V_r$  для проб 3–5 поддиапазонов с содержанием Б(а)П от 100 до 55000 нг обусловлено тем, что для анализа берется аликвота экстракта с высокой концентрацией аналита, т.е. низким влиянием фоновой люминесценции.

Таблица 2.14 – Оценивание повторяемости ( $V_r$ ) определения Б(а)П в экстрактах выбросов разных производств

Производство	Поддиапазон содержания, нг	f	$V_{rk}^2 \cdot 10^2$	Проверка однородности дисперсий (критерий Фишера F)	$\bar{V}_r, \%$ (f)
Методика без ТСХ					
Алюминиевое	2 - 10–100	7	0,2719	$F_{2-3}=1,1 < F(0,05;41;7)=3,2$	5,1 (78)
	3 - 100–500	41	0,2925	$F_{3-4}=1,8 < F(0,05;41;7)=3,2$	
	4 - 500–1000	7	0,1609	$F_{4-5}=1,4 < F(0,05;23;7)=3,4$	
	5 - 1000–55000	23	0,2198	$F_{2,3-4}=1,8 < F(0,05;48;7)=3,2$ $F_{2,3,4-5}=1,2 < F(0,05;55;23)=1,8$	
Строительное	2 - 15–100	8	1,2589	$F_{2-3}=4,6 > F(0,01;8;16)=3,9$ $F_{3-4}=1,7 < F(0,05;14;16)=2,4$ $F_{2-3,4}=3,4 > F(0,01;8;30)=3,2$	11,2 (8)
	3 - 100–500	16	0,2748		6,1 (30)
	4 - 500–1000	14	0,4784		
Теплоэнергетика	1 - 0,5–10	30	1,5321	$F_{1-2}=2,4 > F(0,01;30;29)=2,1$ $F_{2-3}=1,3 < F(0,05;29;16)=2,2$ $F_{1-2,3}=2,5 > F(0,01;30;45)=2,0$	12,4(30)
	2 - 10–100	29	0,6514		7,8 (45)
	3 - 100–250	16	0,5164		
Методика с ТСХ					
Нефтехимия	1- 4–10	22	2,2275	$F=2,5 > F(0,01;22;46)=2,3$	15 (22)
	2- 10–100	46	0,9082		9,5 (46)

Таблица 2.15 – Оценивание повторяемости ( $V_r$ ) определения Б(а)П в экстрактах проб газопылевых выбросов в атмосферу

Поддиапазон массы Б(а)П, нг	$V_{rk}^2 \cdot 10^2$	Число степеней свободы, f	$V_r^2 \cdot 10^2$	Число степеней свободы, f	$V_r, \%$
Методика без ТСХ					
1 - 0,5–10	1,5321	30	1,5321	30	12
2 - 10–100	0,7014	44	0,7014	44	8,4
3 - 100–500	0,3377	73	0,3208	117	5,7
4 - 500–1000	0,4162	18			
5 - 1000–55000	0,2072	26			
Методика с ТСХ					
1- 4–10	2,2275	22	2,2275	22	15
2- 10–100	0,9082	46	0,9082	46	9,5

При оценке повторяемости результатов анализа экстрактов проб выбросов нефтехимического производства, полученных с помощью методики с ТСХ, диапазон массы Б(а)П разбили на два поддиапазона. Расхождения дисперсий  $V_r^2$  между двумя вариантами МВИ незначимы, поэтому их объединили с учетом соответствующих поддиапазонов.

*Представление результатов оценки повторяемости методик анализа.*

Зависимость  $V_r$  от массы Б(а)П в пробе вначале выразили в графической форме в виде  $V_r=f(X)$  (рис. 2.3) и  $V_r=f(\lg X)$  (рис.2.4).

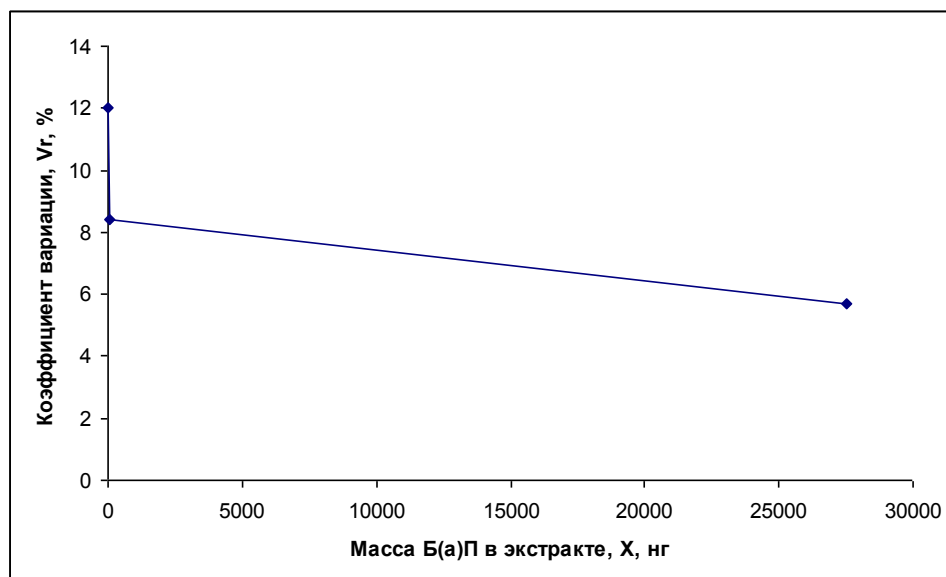


Рисунок – 2.3 График зависимости  $V_r$  от массы Б(а)П в экстракте ( $X$ , нг)

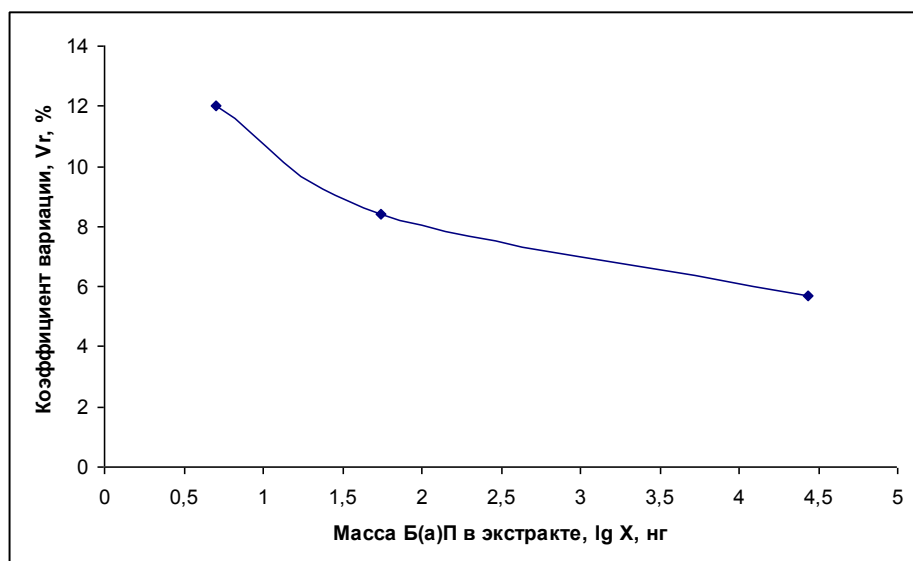


Рисунок 2.4 – График зависимости  $V_r=f(\lg X)$

Зависимости аппроксимировали полиномами с различными переменными:

$$V_r = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot X^2 \quad (2.61)$$

$$V_r = a_0 + a_1 \cdot \lg X + a_2 \cdot (\lg X)^2. \quad (2.62)$$

Для определения коэффициентов полиномов с помощью МНК с графиков сняли по 30 пар значений  $V_r$  и  $X$  или  $V_r$  и  $\lg X$ . Функцию  $V_r = f(X)$  с достаточной степенью точности не удалось описать выражением (2.61): остаточный коэффициент вариации  $V_o = 19\%$ . В то время как полулогарифмическая функция описывала эту зависимость при  $V_o = 2,4\%$ :

$$V_r = 14,175 - 3,941 \cdot \lg X + 0,460 \cdot (\lg X)^2. \quad (2.63)$$

Учитывая доверительные интервалы дисперсии, можно считать точность описания  $V_r = f(\lg X)$  данным выражением вполне приемлемой.

Отметим, что полученное выражение удобно использовать для внутрилабораторного контроля качества выполнения единичных измерений.

*Определение характеристики внутрилабораторной прецизионности  $V_{Rl}$*  МВИ содержаний Б(а)П в экстрактах проб выбросов провели косвенным путем с использованием нескольких приемов (алгоритмов).

*Определение величины  $V_{Rl}$  по результатам анализа экстрактов рабочих проб.* Для учета влияния временных и субъективных факторов на точность определения Б(а)П экстракты рабочих проб выбросов анализировали в условиях внутрилабораторной прецизионности. Разные исполнители анализировали экстракты, которые хранили в холодильнике 5–10 дней. Результаты анализа экстрактов группировали по тем же поддиапазнам массы Б(а)П, что и при оценке величины  $V_r$ . Оценили однородность дисперсий  $(V'_{Rlm})^2$ , полученных для разных проб каждого поддиапазона, установили их однородность, рассчитали средние  $(\bar{V}_{Rlk})^2$ . Дисперсии поддиапазонов сравнили по F-критерию (табл. 2.16).

Последовательное сравнение по F-критерию дисперсий  $V'_{Rl}$  и полученных для соседних поддиапазонов, выделило три поддиапазона (нг): 0,5–10; 10–100 и 100–55000, дисперсии которых неоднородны.

Таблица 2.16 – Оценивание внутрилабораторной прецизионности ( $V'_{Rл}$ ) определения Б(а)П в экстрактах проб выбросов

Диапазон содержания, Нг	Число степеней свободы f	$(V'_{Rл})^2 \cdot 10^2$	F-критерий	$V'_{Rл}, \%$ (f)
1 - 0,5–10	28	2,870	$F_{1,2}=2,43 > F(0,01;28;32)=2.35$	17 (28)
2 - 10–100	32	1,181	$F_{2,3}=2,08 < F(0,01;32;34)=2.30$	11 (32)
3 - 100–500	34	0,5669	$F_{3,4}=1,0 < F(0,05;25;34)=1.85$	7,2 (85)
4 - 500–1000	25	0,5721	$F_{2(3-4)}=2,08 > F(0,01;32;59)=2.0$	
5 - 1000–55000	26	0,4056	$F_{(3-4),5}=1,40 < F(0,05;59;26)= 1.80$	

Дисперсии  $V'_{Rл}{}^2$  не включают вклада случайной составляющей погрешности  $V_Э^2$ , вносимой на этапе экстракции Б(а)П с нагруженного материала, поэтому характеристика  $V_{Rл}$  внутрилабораторной прецизионности результатов анализа экстрактов проб выбросов на Б(а)П следует оценивать по формуле

$$V_{Rл} = \sqrt{V'_{Rл}{}^2 + V_Э^2} \quad (2.64)$$

Для оценивания величины  $V_Э$  применили косвенный прием, планируя эксперимент по схеме одноступенчатого дисперсионного анализа. Учитывая, что основными носителями Б(а)П в выбросах являются твердые частицы, значение  $V_Э$  определяли с помощью группы  $M$  проб почв, отобранных вблизи источника выбросов. После усреднения и измельчения материала от каждой пробы почвы брали две подпробы ( $m=2$ ) и анализировали в условиях внутрилабораторной прецизионности. Полученный от подпробы экстракт делили на 4 аликвоты, анализируя каждую по исследуемой методике в условиях повторяемости. Выбор условий повторяемости и использование  $n=4$  обусловлены необходимостью уменьшить погрешность измерения содержания Б(а)П, чтобы выделить величину  $V_Э$  на фоне случайных погрешностей измерения массы Б(а)П.

В группу проб, с помощью которых выполняется дисперсионный анализ погрешности, объединяются пробы, анализируемые с постоянными значениями  $V_r$ , т.е. пробы одного поддиапазона (см. табл. 2.15). При таком планировании эксперимента величину  $V_Э^2$ , характеризующую случайную составляющую

результатов измерения Б(а)П, можно разложить на компоненты:  $V_{\Sigma}^2 = V_{AY}^2 + V_{\Sigma}^2$ , где  $V_{AY}^2$  – характеризует нестабильность условий работы аппаратуры и упаривания экстрактов;  $V_{\Sigma}^2$  – зависит от расхождения между результатами измерения Б(а)П, полученными для экстрактов подпроб одной пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Значение  $V_{\Sigma}$  оценили для двух поддиапазонов содержания Б(а)П в пробах почв в пределах 10–100 и 100–2500 нг·г<sup>-1</sup>. При статистической обработке данных получили, что дисперсии  $V_{\Sigma}^2$  незначимы на фоне дисперсии  $V_{AY}^2$ , которые для обоих диапазонов содержания Б(а)П имели коэффициенты вариации  $V_{AY}$ , равные соответственно 6,8 и 5,9 %. Т.е. вкладом случайной погрешности, вносимой на этапе экстракции Б(а)П из сорбционного материала, можно пренебречь. Отсюда  $V_{Rл} = V'_{Rл}$ , где значения  $V'_{Rл}$  (см. табл. 2.16) характеризуют внутрилабораторную прецизионность результатов анализа Б(а)П в газопылевых выбросах.

*Оценивание внутрилабораторной прецизионности по результатам анализа рабочих проб, собранных на фильтры.* Вследствие того, что погрешность  $V_{\Sigma}$ , вносимую в результаты определения Б(а)П на этапе экстракции его из сорбционных материалов установили с помощью проб почв, сочли необходимым подтвердить полученные результаты с помощью материала проб, собранных на фильтр. Для этого использовали фильтры, которые при отборе газопылевых проб располагались за патроном со стекловолокном, поэтому адсорбировали только мелкодисперсные аэрозоли. Визуально поверхность фильтров была равномерно покрыта сажой, имеющей высокое сродство к Б(а)П. Каждый нагруженный фильтр из 10 проб разделили на две части и получили 20 подпроб, которые анализировали с помощью исследуемой методики в условиях внутрилабораторной прецизионности. Содержание Б(а)П изменялось от 100 до 1700 нг. Полученное значение  $V_{Rл}$ , равное 9,5 %, согласуется с прежними оценками (см. табл. 2.16), если учесть, что в величину  $V_{Rл}$ , кроме погрешности прецизионности анализа, вносит вклад погрешность распределения Б(а)П на фильтре при его делении.

Дисперсии  $V_{Rl}^2$  результатов анализа методиками без ТСХ и с ТСХ, относящиеся к соответствующим поддиапазонам, оказались однородными, поэтому величины  $V_{Rl}$  объединили.

Для удобства использования значений  $V_{Rl}$  при контроле точности результатов анализа зависимость  $V_{Rl}=f(\lg X_a)$ , аналогично характеристике повторяемости (см. формулу (2.63)), аппроксимировали полиномом:

$$V_{Rl} = 18,872 - 5,671 \cdot \lg X + 0,688 \cdot (\lg X)^2, \quad (2.65)$$

в котором точность аппроксимации характеризуется остаточным коэффициентом вариации  $V_o=3,0\%$ .

## **2.5 Метрологические исследования систематической составляющей погрешности МВИ содержания Б(а)П**

**Алгоритм оценивания.** Отсутствие стандартных образцов идентичных по физико-химическим свойствам пробам контролируемых объектов обусловило необходимость использования разных методов для выявления систематических погрешностей. Пробы, для которых разрабатывали МВИ, расклассифицировали на 2 группы: первая – их материал можно разделить на части; вторая – это сделать невозможно, поэтому на части делят после выполнения некоторых начальных этапов методики анализа. Если для проверки правильности результатов анализа проб первой группы можно использовать рекомендуемые НД [175, 176] методы добавок аналита, добавки аналита после разбавления пробы нейтральной средой, сопоставление результатов анализа проб исследуемой методикой и методикой сравнения, то для проб второй группы делались допущения при применении указанных методов контроля правильности. В этих условиях использовали другие приемы для выявления систематических погрешностей.

### ***2.5.1 Оценивание систематической составляющей погрешности результатов анализа методом добавок аналита в рабочие пробы***

Для методик анализа разных вод каждую пробу с добавкой Б(а)П и без нее в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали 4 раза.

Расчетные значения  $C$  попадают в доверительный интервал ( $P=0,95$ ) их измеренных значений (табл. 2.17), т.е. значимые систематические погрешности определения Б(а)П отсутствуют.

Таблица 2.17 – Оценка правильности определения Б(а)П в воде методом добавок

Методика	Проба	Содержание Б(а)П, нг·дм <sup>-3</sup>	
		добавлено, $C$	определено, $C_x$
без ТСХ	1	100	105 ± 12
	2	100	111 ± 12
	3	50	52 ± 6
	4	100	97 ± 11
	5	50	51 ± 6
	6	25	27 ± 3
	7	5	4,2 ± 2,1
с ТСХ	8	2000	1710 ± 310
	9	100	110 ± 16
	10	50	57 ± 9
	11	32,5	31,5 ± 5
	12	2000	1870 ± 340

Доверительный интервал найденной добавки аналита  $C_X = \bar{Y} - \bar{X}$ , как разности средних результатов анализа  $n_1$  и  $n_2$  раз проб соответственно без ( $\bar{X}$ ) и с добавкой ( $\bar{Y}$ ), находили по формуле

$$\Delta C_X = t(\alpha, f) \cdot S_{C_x}, \quad (2.66)$$

где  $S_{C_x}$  – стандартное отклонение рассчитывается по формуле

$$S_{C_x} = \sqrt{(V_{Rл} \cdot \bar{X})^2 / n_1 + (V_{Rл} \cdot \bar{Y})^2 / n_2}, \quad (2.67)$$

а значение  $t(\alpha, f)$  определяется для числа степеней свободы  $f$ , по которым оценивали величину  $V_{Rл}$ . Если значение  $C$  попадает в доверительный интервал  $C_X \pm \Delta C_X$ , то значимые систематические погрешности в результатах анализа отсутствуют, в противном случае считается, что методика содержит систематические погрешности.

На примере анализа сточных вод обеими методиками применили метод разбавления проб дистиллированной водой в 2, 3, 4 и 5 раз. Каждую естественную и разбавленные пробы проанализировали 4 раза. Средние результаты анализа с



помощью методики без ТСХ и их доверительные интервалы ( $P=0,95$ ) представлены на рисунке 2.5.

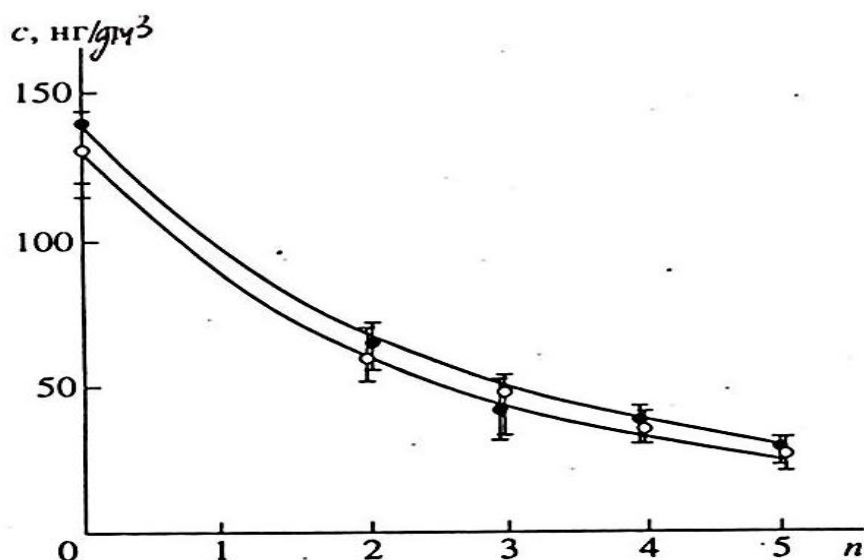


Рисунок 2.5 – Зависимость содержания Б(а)П от степени разбавления (n) двух проб дистиллированной водой для методики без ТСХ

Сплошной линией показаны расчетные содержания Б(а)П в разбавленных пробах при условии, что в естественных пробах его концентрации были  $130 \pm 19$  и  $146 \pm 21$  нг·дм<sup>-3</sup>. Как видно из рисунка, все экспериментальные результаты лежат на расчетной кривой, что указывает на отсутствие значимых систематических погрешностей в результатах определения Б(а)П в сточных водах. Аналогичный вывод был сделан для результатов, полученных по методике с ТСХ [326].

В табл. 2.18 сопоставили результаты анализа по методике без ТСХ разбавленных проб воды с данными расчета, полученными на основе результата анализа естественной пробы. Для оценки значимости постоянной систематической погрешности использовали t-критерий. Критерий рассчитывали по относительным  $\delta_j$  отклонениям. Значение среднего расхождения ( $\bar{\delta}$ ) между сравниваемыми результатами равно 0,0064,  $S_{\delta}=0,080$ , откуда значение критерия  $t=0,253 < t(0,05;9)=2,26$  не выявило систематической погрешности между результатами анализа естественных и разбавленных проб.

Таблица 2.18 – Сопоставление результатов определения Б(а)П в естественных и разбавленных дистиллятом пробах сточных вод по методике без ТСХ

Содержание Б(а)П, нг·дм <sup>-3</sup>		Степень разбавления n	$d_j = C_{xj} - C_{pj}$	$\delta_j = (C_{xj} - C_{pj}) / C_{xj}$
расчет на основе результата анализа естественной пробы, $C_{xj}$	разбавленные пробы, $C_{pj}$			
65,0	63	2	2,0	0,031
43,3	45	3	-1,7	-0,039
32,5	36	4	-3,5	-0,108
26,0	27	5	-1,0	-0,038
90,5	86	2	4,5	0,050
73,0	65	2	8,0	0,110
48,6	44	3	4,6	0,095
36,5	38	4	-1,5	-0,041
29,2	26	5	2,8	0,096
76,0	83	2	-7,0	-0,092

Для выявления значимости случайной систематической погрешности провели дисперсионный анализ, характеризующий расхождение между  $C_{xj}$  и  $C_{pj}$  для разбавленных проб. При этом значение дисперсии  $V_{xp}^2$  равнялось 0,0059. Оба сопоставляемых результата анализа получены одной методикой, поэтому оценки прецизионности результатов анализа естественной  $V_{Rlx}$  и разбавленной  $V_{Rlp}$  проб равны  $V_{Rlx} = V_{Rlp} = 0,069$ . В таблице 2.18 приведены средние результаты из 4 независимых определений Б(а)П в естественных и разбавленных пробах, что учли при расчете значений дисперсии  $V_{\Sigma Rl}^2 = 0,0084$ , на фоне которой расхождения между сравниваемыми концентрации незначимы.

**Для методик анализа почв, донных осадков, растительных материалов** правильность оценили методом добавок известного количества Б(а)П в материал реальной пробы, используя н-гексановые растворы ГСО 7064-93.

Реальные пробы разных типов почв и донных осадков, разных видов и органов растительных материалов массой от 1 до 50 г в зависимости от степени загрязнения помещали в колбы и вводили раствор аналита. Добавляли его по каплям: каждая последующая капля вводилась только после высыхания предыдущей. Не допускались попадания раствора на стенки и дно стеклянного сосуда. Каждую пробу с добавкой Б(а)П и без нее анализировали в условиях

внутрилабораторной прецизионности 4 раза. При расчете доверительного интервала по формуле (2.66) использовали выше установленные значения  $V_{Rl}$  (см. табл. 2.13). Результаты оценивания правильности приведены в табл. 2.19.

Таблица 2. 19 – Проверка правильности определения Б(а)П методом добавок

Проба	Содержание Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>			
	естественная ( $\bar{X}$ )	добавлено (C)	с добавкой ( $\bar{Y}$ )	определено, $C_x$ ( $C_x \pm \Delta C_x$ )
Почвы и донные осадки (методика без ТСХ)				
1.	3,2	3	5,4	2,2 ± 1,5
2.	3,2	5	7,3	4,1 ± 1,9
3.	3,2	10	13	9,5 ± 1,1
4.	25	42	69	34 ± 9
5.	73	70	142	69 ± 17
6.	38	100	127	88 ± 17
7.	102	150	239	137 ± 28
8.	922	420	1310	390 ± 120
9.	722	700	1393	671 ± 90
10.	1187	1200	2312	1125 ± 160
Растительные материалы (методика с ТСХ)				
1.	0,6	5	4,7	4,1 ± 1,2
2.	6	25	30	24 ± 6
3.	50	100	145	95 ± 26
4.	643	1200	1770	1127 ± 190

Сопоставление добавленных и найденных значений содержаний Б(а)П в пробах показывает, что расчетные значения добавки аналита попадают в доверительный интервал ( $P=0,95$ ) их измеренных значений, т.е. значимые систематические погрешности в результатах анализа отсутствуют.

### ***2.5.2 Оценивание систематической составляющей погрешности результатов анализа методом добавок аналита при отсутствии проб, идентичных по физико-химическим свойствам***

**Алгоритм оценивания.** При оценивании систематической составляющей погрешности с помощью метода добавок аналита материал анализируемой пробы делят на две части, имеющие идентичные физико-химические свойства. Однако для таких объектов анализа как газопылевые выбросы или атмосферный воздух такое разделение материала невозможно. Поэтому был применен алгоритм оценки систематической погрешности в две ступени. Вначале с помощью метода

добавок оценили наличие источников значимых систематических погрешностей на всех этапах анализа по исследуемой методике, кроме этапа экстракции Б(а)П из нагруженного сорбционного материала. Экстракт пробы можно разделить на подпробы, имеющие идентичные физико-химические свойства, и в одну из них ввести добавку аналита. Затем определяли вклад в систематическую погрешность, вносимую в результат анализа на этапе экстракции Б(а)П из пробы, т.е. до разделения пробы на части. На основе метода добавок применили ряд приемов при оценивании характеристики систематической погрешности [327].

**Методики анализа газопылевых промышленных выбросов.** *Оценивание правильности результатов определения Б(а)П в экстрактах проб газопылевых выбросов* провели для группы из  $M$  проб ( $m$  – текущий индекс), которые проанализировали методикой без ТСХ, используя метод добавок с разбавлением. После выделения Б(а)П из нагруженного материала экстракт каждой пробы разделили на части. Одну из них в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали 4 раза ( $n_1=4$ ) и получили средний результат  $X_m$ , во вторую часть после разбавления гексаном в 2 раза ( $R=2$ ) добавили Б(а)П ( $C_m$ ) в виде растворов ГСО 7064-93. Разбавленный экстракт пробы и экстракт, разбавленный с добавкой Б(а)П, независимо анализировали дважды ( $n_2=n_3=2$ ) исследуемой методикой и получили результат анализа соответственно  $X'_m$  и  $X''_m$ .

Для каждой пробы рассчитали результат контроля:

$$K_{km} = |(X''_m - X'_m - C_m) + (RX'_m - X_m)| = |X''_m + (R-1)X'_m - X_m - C_m| \quad (2.68)$$

и норматив контроля  $K_m$  по формуле

$$K_m = t(\alpha, f) \cdot \sqrt{\frac{(V''_{Rл} X''_m)^2}{n_3} + \frac{(R-1)^2 (V'_{Rл} X'_m)^2}{n_2} + \frac{(V_{Rл} X_m)^2}{n_1}}, \quad (2.69)$$

где  $V''_{Rл}$ ,  $V'_{Rл}$ ,  $V_{Rл}$  – коэффициенты вариации, находимые по формуле (2.65);  $t(\alpha, f)$  – значение критерия Стьюдента для уровня значимости  $\alpha=0,1$  при внутрилабораторном контроле и числа степеней свободы  $f$ , по которым рассчитывали внутрилабораторную прецизионность  $V_{Rл}$  (см. табл. 2.16).

Для всех проб получили  $K_{км} < K_m$  (табл. 2.20), т.е. систематическая погрешность в результатах анализа экстрактов проб выбросов незначима.

Таблица 2. 20 – Оценивание правильности результатов анализа экстрактов проб газопылевых выбросов методом добавок с разбавлением

Номер пробы	Содержание Б(а)П в пробе, нг					
	конт- рольной $X_m$	разбав- ленной $X'_m$	разбав- ленной с добавкой $X''_m$	введенная добавка $C_m$	результат контроля $K_{км} = X''_m - X'_m - C_m$	норматив контроля $K_m$
1-1	182	89	136	45	2	24
1-2	182	89	194	90	15	28
1-3	182	89	228	135	4	31
2-1	275	141	200	50	9	34
2-2	275	141	252	100	11	38
2-3	275	141	305	150	14	42
2-4	275	141	355	200	14	45
3-1	230	115	146	40	-9	28
3-2	230	115	186	80	-9	30
3-3	230	115	218	110	-7	33
3-4	230	115	252	140	-3	35
3-5	230	115	286	170	-1	38
3-6	230	115	354	240	-1	43

Оценивание правильности результатов определения Б(а)П в реальных пробах газопылевых выбросов методом добавок. Чтобы учесть систематическую погрешность, вносимую на этапе экстракции Б(а)П, использовали фильтры, размещенные при отборе проб за сорбционными материалами, улавливающими крупные частицы выбросов. Фильтры, равномерно нагруженные мелкодисперсной фракцией аэрозолей и сажей, делили на две равные части, оставляя одну из них без изменения, а на другую – медленно по каплям добавляли н-гексановый раствор состава Б(а)П ГСО 7064-93. Каждая следующая капля вводилась после испарения предыдущей. Обе части фильтра анализировали независимо исследуемой методикой без ТСХ, получая результаты  $X_m$  (для рабочей пробы) и  $X'_m$  (для пробы с добавкой Б(а)П,  $C_m$ ). Значения  $K_{км}$  и  $K_m$  рассчитывали по формулам, в которых обозначения такие же как в формулах (2.68) и (2.69):

$$K_{км} = |X'_m - X_m - C_m| \quad (2.70)$$

$$K_m = t(\alpha, f) \cdot \sqrt{(V_{Рл} X_m)^2 + (V'_{Рл} X'_m)^2}. \quad (2.71)$$

Значения  $K_{кт}$  и  $K_m$ , приведенные в табл. 2.21, показали отсутствие значимых систематических погрешностей, которые могут быть внесены в результаты на всех этапах анализа, включая экстракцию Б(а)П.

Таблица 2.21 – Оценивание правильности результатов анализа рабочих проб газопылевых выбросов методом добавок

Номер пробы	Содержание Б(а)П, нг				
	введенная добавка $C_m$ , нг	в рабочей пробе $X_m$	в пробе с добавкой $X'_m$	результат контроля $K_{кт}$	норматив контроля $K_m$
1	100	99	181	-18	33
2	100	61	150	-11	26
3	100	227	320	-7	59
4	100	247	374	+27	67
5	100	102	190	-12	35
6	100	306	363	-43	70
7	500	548	1066	18	161
8	500	860	1384	24	214
9	500	1485	2283	-202	347
10	500	1704	2694	-10	402

С помощью метода добавок аналита детерминированная постоянная систематическая погрешность (ДПСП) не выявляется, так как результат контроля рассчитывается по разности определяемых содержаний, поэтому использовали синтетические образцы.

*Оценивание правильности результатов определения Б(а)П с помощью синтетических образцов, моделирующих нагруженный сорбционный материал.* Для их изготовления на чистый сорбционный материал, помещенный на стеклянную пластину, с помощью градуированной пипетки или дозатора наносили 1–2 см<sup>3</sup> раствора Б(а)П в н-гексане, полученного разбавлением ГСО 7064-93. Раствор добавляли медленно по каплям, выжидая испарения растворителя и не допуская попадания его на пластину. Каждый образец независимо готовили дважды, чтобы оценить погрешность его приготовления. Приготовили 9 пар ( $M_1=9$ ) образцов на основе фильтров АФАС-ПАУ и 15 пар ( $M_2=15$ ) образцов на фторопластовой стружке с изменением в них массы Б(а)П от 5 до 1000 нг. После извлечения Б(а)П экстракт каждого образца разделили на две части и каждую из них проанализировали исследуемыми методиками без и с ТСХ

в условиях внутрилабораторной прецизионности. При таком планировании эксперимента суммарную дисперсию  $V_{\Sigma}^2$ , разложили на два компонента:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{АУ}}^2 + V_{\text{ПЭ}}^2, \quad (2.72)$$

где  $V_{\text{АУ}}$  – коэффициент вариации, характеризующий стабильность работы аппаратуры и условий упаривания экстракта;  $V_{\text{ПЭ}}$  – коэффициент вариации, характеризующий стабильность условий приготовления синтетического образца и экстракции из него Б(а)П.

Дисперсию  $V_{\Sigma}^2$  разлагали вначале отдельно для результатов анализа фильтров и фторопластовой стружки, по методике без и с ТСХ, а потом объединили их в одну выборку вследствие однородности  $V_{\Sigma}^2$ . Расчеты показали, что величина  $V_{\text{ПЭ}}$  незначима на фоне  $V_{\text{АУ}}$ , равной 7,4 %. Это указывало на незначимость погрешности, вносимой на этапе экстракции Б(а)П, и характеризовало хорошее качество приготовления синтетических образцов.

Систематические погрешности результатов анализа синтетических образцов (СО) на содержание Б(а)П оценили с помощью нескольких приемов. Результаты определения Б(а)П во всех СО показали, что введенные добавки попадают в доверительные интервалы результатов анализа, рассчитанные по формуле (2.66) для  $P=0,95$  (табл. 2.22). Сравнение результатов контроля с нормативом контроля при анализе образцов также указало на незначимость систематической составляющей погрешности определения Б(а)П. С целью выявления значимости ДПСП применили прием оценки t-критерия [322, 325, 327]. Расчет провели для 17-ти СО с содержаниями Б(а)П в диапазоне от 10 до 100 нг, для которого установлены характеристики воспроизводимости результатов анализа (см. табл. 2.16). При статистической обработке сопоставляемых результатов анализа СО ( $X_m$ ) и введенных добавок ( $C_m$ ) Б(а)П перешли к относительному отклонению  $\delta_m = (C_m - X_m)/C_m$ , так как содержания аналита в выборке проб изменяется широко. Значение среднего расхождения  $|\bar{\delta}|$  между сравниваемыми результатами равно 0,0129, а  $S_{\delta} = 0,0572$ , откуда расчетный критерий  $t = 0,930 < t(0,05; 16) = 2,12$ , т.е. ДПСП между результатами анализа и добавки не выявилось.

Таблица 2.22 – Оценивание правильности результатов анализа с помощью синтетических образцов

Номер пробы	Сорбционный материал	Содержание Б(а)П, нг		Результат контроля $K_{км}$	Норматив контроля $K_m$
		введено, $C_m$	найдено, $\bar{X}_m$		
1.	Фильтр АФАС-ПАУ	100	101 ± 16	1	16
2.		10	9,8 ± 2,8	0,2	2,3
3.		100	101 ± 16	1	16
4.		10	10,5 ± 2,8	0,5	2,3
5.		1000	943 ± 153	57	138
6.		100	101 ± 16	1	16
7.		100	101 ± 16	1	16
8.		10	10,8 ± 2,9	0,8	2,3
9.		5	4,8 ± 2,0	0,2	1,3
10.	Фторо-пластовая стружка	1000	986 ± 155	14	138
11.		100	101 ± 16	1	16
12.		1000	909 ± 150	91	138
13.		500	500 ± 80	0	72
14.		500	502 ± 80	2	72
15.		100	109 ± 16	9	16
16.		50	51 ± 13	1	8,8
17.		10	10 ± 2,5	0	2,3
18.	(с этапом ТСХ)	100	92 ± 15	8	17
19.		10	11,3 ± 3,0	1,3	2,3
20.		5	4,6 ± 1,9	0,4	1,3
21.		10	9,3 ± 2,5	0,7	2,3
22.		50	46 ± 12	4	9,1
23.		100	101 ± 16	1	17
24.		100	105 ± 16	5	17

Для выявления значимости ДССП провели дисперсионный анализ погрешности, характеризующий расхождение между добавкой ( $C_m$ ) и результатом анализа ( $X_m$ ) по F-критерию [327]. Дисперсия данного расхождения для выше отобранной группы проб СО (M=17) и относительных значений  $\delta_m$  составила  $S_{cx}^2=0,0032$ . В данную дисперсию вносят вклад дисперсии, характеризующие внутрилабораторную прецизионность результатов анализа (см. табл. 2.16) и погрешность содержания Б(а)П в составе добавки ГСО. Суммарная дисперсия этих двух дисперсий составила  $S_{\Sigma ВП}^2=(0,11)^2/2 + (0,05)^2=0,0085$  с учетом числа определений. Оценка однородности дисперсий с помощью критерия, равного  $F=S_{cx}^2/S_{\Sigma ВП}^2=0,0032/0,0085=0,38 < F(0,01; 17; 30)=2,70$ , показала их однородность, т.е. ДССП с помощью дисперсионного анализа не выявилась.



Оценки правильности результатов анализа экстрактов проб выбросов разными методами значимых систематических погрешностей не выявили.

**Методики анализа атмосферного воздуха.** Оценивание систематической погрешности определения Б(а)П в экстрактах проб атмосферного воздуха провели методом добавок аналита с помощью н-гексанового раствора Б(а)П состава ГСО в экстракты проб (табл. 2.23) и с помощью синтетических образцов (табл. 2.24). В обоих случаях систематические погрешности определения Б(а)П не найдены.

Таблица 2.23 – Оценка правильности результатов анализа экстрактов проб атмосферного воздуха методом добавки аналита по методике без ТСХ

Содержание Б(а)П, нг					
Номер Пробы	естественная проба ( $\bar{X}_m$ )	введенная добавка $C_m$	проба с добавкой ( $\bar{Y}_m$ )	Результат контроля $K_{км} =  \bar{Y}_m - \bar{X}_m - C $	норматив контроля $K_m$
1.	3	5	7	-1	16
2.	9	10	15	-4	37
3.	18	25	40	-3	92
4.	23	50	77	5	169
5.	73	100	150	-23	350
6.	240	500	700	-40	1279
7.	580	1000	1620	40	2722

\* Норматив контроля  $K_m = 0,84 \cdot \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}$ , где  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  – погрешности определения массы (нг) Б(а)П,  $\Delta_1 = V_{Rл1} \cdot Y/100$ ;  $\Delta_2 = V_{Rл2} \cdot X/100$  с  $V_{Rл1}$  и  $V_{Rл2}$  – внутрिलाбораторная прецизионность (отн. %) для массы Б(а)П соответственно в пробе с добавкой и в пробе без добавки [322].

Таблица 2.24 – Оценка правильности результатов анализа экстрактов проб атмосферного воздуха с помощью синтетических образцов (фильтры АФА-ВП)

Номер пробы	Содержание Б(а)П, нг			
	введено, $C_m$	найдено, $\bar{X}_m$	$K_{км} =  \bar{X}_m - C_m $	$K_m$
Методика без ТСХ				
1.	1	0,9	0,1	0,19
2.	10	9,8	0,2	2,0
3.	100	102	2	21
4.	500	486	14	102
5.	1000	958	42	161
Методика с ТСХ				
6.	5	5,3	0,3	1,1
7.	10	11,2	1,2	2,3
8.	10	8,9	1,1	1,9
9.	50	45	5	9,4
10.	100	90	10	19

## 2.6 Оценивание составляющих погрешности результатов анализа с применением методик сравнения методами хроматографии

Анализ газопылевых выбросов методами НТЛ и ВЭЖХ провели для группы проб экстрактов, отличающихся широким диапазоном содержания Б(а)П и разных органических примесей. Независимыми этапами анализа экстрактов были упаривание, растворение сухого остатка, перенос раствора концентрата в пробирку блока автоматического ввода образца с последующим его хроматографированием и измерением сигнала. Анализировали такие аликвоты экстракта, которые обеспечивали содержание Б(а)П в растворе метанола от 30 до 150 нг, что соответствовало оптимальным условиям хроматографирования. Низкий предел определения Б(а)П 5 нг/пик не дал возможности его обнаружения в экстрактах выбросов источников нефтехимического производства процессов сжигания газа и мазута. Характеристики внутрилабораторной прецизионности результатов измерений Б(а)П в экстрактах 48 проб выбросов от источников других производств получили по  $n=2$  результатам, рассчитав коэффициенты вариации  $V_{Ri}$  по относительным отклонениям от средней концентрации. Весь диапазон разбили на два поддиапазона с содержанием Б(а)П (нг): 30–60 ( $f=23$ ) и 60–150 ( $f=25$ ), дисперсии которых были однородными  $F=1,9 < F(0,05; 23; 25)=2,0$ . Найденное значение  $V_{Ri}$  для диапазона 30–150 нг составило 11 %, которое не отличается от такового, полученного для метода НТЛ и диапазона содержания Б(а)П в экстракте от 10 до 100 нг (см. табл. 2.16). При анализе экстрактов с содержанием Б(а)П более 150 нг с помощью метода ВЭЖХ брали такие аликвоты, которые соответствовали оптимальному диапазону содержаний аналита.

Оценивание правильности результатов определения Б(а)П в одинаковых экстрактах проб выбросов методами НТЛ и ВЭЖХ с помощью метода добавок аналита в экстракты проб и метода добавок аналита в экстракты проб в сочетании с разбавлением не выявило значимых систематических погрешностей. Это позволило оценить суммарные погрешности результатов анализа обеими методиками по формуле  $\Delta = t(\alpha, f) \cdot V_{Ri} \cdot \bar{X} / 100$ .

Полученные результаты анализа экстрактов сравниваемыми методами имели расхождения в пределах погрешностей их определения (табл. 2.25).

Таблица 2.25 – Результаты определения Б(а)П в экстрактах проб промышленных выбросов разными методами

Номер пробы	Содержание Б(а)П, нг		Номер пробы	Содержание Б(а)П, нг	
	НТЛ	ВЭЖХ		НТЛ	ВЭЖХ
1.	33 ± 7	38 ± 8	17.	200 ± 28	188 ± 42
2.	27 ± 6	29 ± 6	18.	136 ± 19	138 ± 30
3.	89 ± 20	63 ± 14	19.	252 ± 35	278 ± 61
4.	40 ± 9	38 ± 8	20.	228 ± 32	214 ± 47
5.	38 ± 9	39 ± 9	21.	286 ± 40	256 ± 57
6.	89 ± 20	96 ± 21	22.	355 ± 50	360 ± 80
7.	115 ± 26	94 ± 21	23.	354 ± 50	346 ± 76
8.	48 ± 11	56 ± 12	24.	114 ± 16	95 ± 21
9.	83 ± 19	89 ± 20	25.	230 ± 32	206 ± 45
10.	49 ± 11	43 ± 9	26.	182 ± 25	179 ± 40
11.	101 ± 23	99 ± 22	27.	146 ± 20	144 ± 32
12.	109 ± 25	93 ± 20	28.	186 ± 26	156 ± 34
13.	51 ± 12	54 ± 12	29.	218 ± 30	221 ± 49
14.	146 ± 20	136 ± 30	30.	252 ± 35	241 ± 53
15.	141 ± 20	133 ± 29	31.	305 ± 43	335 ± 74
16.	169 ± 24	152 ± 34	32.	194 ± 27	202 ± 45

Для оценивания ДПСП рассчитали значимость расхождения между результатами анализа разными методами общих экстрактов 32 проб, в которых содержания Б(а)П изменялись в интервале от 30 до 350 нг (см. табл. 2.25). Используя относительные величины  $\delta_j = (\bar{X}_j - \bar{Y}_j) / \bar{Y}_j$ , где  $\bar{X}_j$ ,  $\bar{Y}_j$  – средние результаты определения Б(а)П сравниваемыми методами, с помощью t-критерия [325, 327] оценили отличие от нуля среднего расхождения результатов определения  $\bar{\delta}_j$  для группы проб. Получили критерий  $t = 1,47 < t(0,05; 31) = 2,04$  незначимости ДПСП между результатами НТЛ и ВЭЖХ определения Б(а)П.

Для оценивания ДССП применили дисперсионный анализ погрешности, характеризующий расхождения между результатами анализа сравниваемых методов с помощью F-критерия [325]. При этом учитывали значения  $V_{Rл}$ , полученные для разных методов в зависимости от диапазона содержания Б(а)П. В случае метода ВЭЖХ значение  $V_{Rл}$  равно 11 %, а для НТЛ приведены в табл. 2.16.

Статистическая обработка результатов (см. табл. 2.25), разбитых на поддиапазоны 30–100 нг (M=13) и 100–350 нг (M=19), показала однородность дисперсий при  $F_1=1,46 < F(0,05;13;40)=2,00$  и  $F_2=0,78 < F(0,05;19;40)=1,84$  соответственно.

Таким образом, сопоставление полученных F- и t-критериев с табличными показало на отсутствие значимых систематических расхождений (ДССП и ДПСП) между результатами анализа экстрактов проб выбросов методами НТЛ и ВЭЖХ. Аналогичный вывод сделан при оценивании правильности результатов анализа с помощью синтетических образцов, независимо проанализированных разными методами с этапом экстракции (табл. 2.26).

Таблица 2.26 – Оценка правильности результатов определения Б(а)П методами НТЛ и ВЭЖХ с помощью синтетических образцов

Номер пробы	Сорбционный материал	Содержание бенз(а)пирена, нг						
		введено, $C_m$	найдено, $\bar{X}_m$		результат контроля $K_{км} =  \bar{X}_m - C_m $		норматив контроля, $K_m$	
			НТЛ	ВЭЖХ	НТЛ	ВЭЖХ	НТЛ	ВЭЖХ
1.	Фильтр	10	10,8	Не опр.	0,8	Не опр.	2,3	Не опр.
2.	АФАС-	50	49	43	1	7	8,8	9
3.	ПАУ	100	101	99	1	1	16	18
4.		1000	943	933	57	67	138	181
5.	Фторопластовая	50	51	54	1	4	8,8	9,1
6.	стружка	100	109	93	9	7	16	18
7.		1000	986	1075	14	75	138	181

**Анализ газопылевых выбросов методами НТЛ и ГХ/МС.** Сравнение результатов определения Б(а)П в выбросах от нефтехимического производства процессов сжигания газа и мазута проводили для проб, полученных независимо на всех этапах отбора и анализа с помощью методов НТЛ и ГХ/МС. Пробы отбирали одновременно из двух, равноудаленных от центра, точек сечения газотока на разной, но близкой по метрологическим характеристикам измерительной аппаратуре в установках для отбора проб. Для каждого из методов рассчитали значения коэффициентов вариации, характеризующие результаты контроля ( $V_K$ ) концентрации вещества. Для метода НТЛ, после объединения всех диапазонов массовых концентраций Б(а)П в результате однородности дисперсий,

усредненное значение  $V_K$  составило 26 % при  $f=21$ ; для ГХ/МС – 34 % при  $f=15$ . Значения  $V_K$  сопоставимы с ранее полученной величиной случайной погрешности контроля массовой концентрации Б(а)П с помощью метода НТЛ для аналогичных выбросов – 33 % при  $f=55$ . Сравнение результатов контроля двумя методами показало, что ДПСП отсутствует, так как критерий равен  $t=1,9 < t(0,05;8)=2,3$ .

**Анализ сточных и природных вод методами НТЛ, ВЭЖХ и ГХ/МС** провели независимо в трех лабораториях, выделяя Б(а)П из воды н-гексаном, упаривая экстракт и растворяя остаток в н-октане или метаноле для измерения аналитического сигнала в зависимости от метода анализа.

С помощью планирования эксперимента по схеме двухступенчатого дисперсионного анализа для сточных вод методами НТЛ и ВЭЖХ определяли вклады в суммарную погрешность ( $V_\Sigma$ ) погрешностей, вносимых на этапах анализа: экстракция ( $V_\Delta$ ), упаривание ( $V_{УП}$ ), измерение аналитического сигнала и расчет концентрации ( $V_{ПР}$ ). Провели две серии экспериментов ( $L_1$ ) и ( $L_2$ ) с разными содержаниями Б(а)П. Оценки повторяемости (табл. 2.27), несколько лучшие для метода ВЭЖХ, в то же время показали однородность дисперсий  $V_\Sigma^2$  результатов определения Б(а)П:  $F=1,96$ ;  $F(0,05, 36, 20)=1,95$ .

Таблица 2.27– Определение Б(а)П в сточных водах методами НТЛ и ВЭЖХ

Компонент Погрешности	Серия эксперимента. Метод анализа (n– число анализов)			
	$L_1$ (300–6000 нг·дм <sup>-3</sup> )		$L_2$ (20–150 нг·дм <sup>-3</sup> )	
	НТЛ (n=64)	ВЭЖХ (n=56)	НТЛ (n=144)	ВЭЖХ (n=80)
$V_\Sigma$	15,8	13,5	11,2	8,0
$V_{ПР}$	5,7	3,7	4,9	4,5
$V_{УП}$	15,0	12,9	4,4	4,9
$V_\Delta$	незначимо	незначимо	9,0	4,3

Улучшение значений компонентов погрешностей во второй серии экспериментов было после оптимизации этапа анализа упаривания. Определение Б(а)П в сточных водах разными методами не имели систематических расхождений (табл. 2.28).

Таблица 2.28 – Определение Б(а)П в сточных водах методами НТЛ и ВЭЖХ

Проба	Массовая концентрация Б(а)П, нг·дм <sup>-3</sup> (P=0,95)	
	НТЛ	ВЭЖХ
1-96	740 ± 120	800 ± 80
2-96	6020 ± 930	5800 ± 600
3-96	146 ± 21	155 ± 16
4-96	130 ± 20	110 ± 10
5-01	300 ± 80	285 ± 30
6-01	325 ± 85	300 ± 30

По методикам, использующим методы НТЛ и ГХ/МС, проанализировали в разных лабораториях сточные воды нефтехимического производства и природные воды на содержание Б(а)П. Результаты анализа сточных вод не обнаружили значимые расхождения, которые варьировали в пределах погрешности измерений. При этом по методике с методом НТЛ экстрагировали Б(а)П из вод объемом 0,5–1,0 дм<sup>3</sup>, а для метода ГХ/МС – 5 дм<sup>3</sup>. Меньшая чувствительность хроматографического метода не позволила определить Б(а)П в природных водах.

## 2.7 Оценивание чувствительности

Нормативные документы эколого-аналитического контроля объектов окружающей среды предъявляют требования к определению в них минимальных содержаний загрязняющих веществ. Согласно ГОСТ 17.4.3.03-85 методы и методики анализа почв должны обеспечивать определение количества вещества порядка 0,1 ПДК. Требования к анализу атмосферного воздуха населенных мест составляют 0,8 ПДК по ГОСТу 17.2.4.02-81, к анализу питьевых вод для Б(а)П порядка 0,7 ПДК по ГОСТ 27384-2002.

Для исследуемых МВИ содержание Б(а)П в разных объектах определили пределы обнаружения по 3  $\sigma$  критерию [322]. Стандартные отклонения  $\sigma_{хол}$  оценивали для методик без и с ТСХ по результатам текущего анализа «холостых» проб (n=25–30). Ими были неэкспонированные фильтры, сорбционные материалы, реактивы и процедуры анализа объектов в отсутствие аналита.

Полученные величины  $C_{0,997}$ , приведенные в табл. 2.29, показывают возможности определения Б(а)П ниже уровня ПДК.

Таблица 2.29 – Пределы обнаружения Б(а)П в разных объектах

Объект анализа	ПДК (предел определения по НД)	Тип методики	Значение $C_{0,997}$
Экстракты газопылевых выбросов	Отсутствует (отсутствуют)	без ТСХ с ТСХ	0,3 нг 4,0 нг
Сточные воды	Отсутствует (отсутствуют)	без ТСХ с ТСХ	0,3 нг· дм <sup>-3</sup> 1,5 нг· дм <sup>-3</sup>
Атмосферный воздух	1 нг/м <sup>3</sup> (0,8 ПДК)	без ТСХ с ТСХ	0,1 нг· м <sup>-3</sup> 0,3 нг· м <sup>-3</sup>
Вода природная питьевая	1,0 нг· дм <sup>-3</sup> 5,0 нг· дм <sup>-3</sup> (0,7 ПДК)	без ТСХ	0,2 нг· дм <sup>-3</sup>
Почвы и донные отложения	20 нг· г <sup>-1</sup> (0,1 ПДК)	без ТСХ с ТСХ	0,05 нг· г <sup>-1</sup> 0,1
Растительные материалы	1 нг· г <sup>-1</sup> (для зерна, овощей)	с ТСХ	0,1 нг· г <sup>-1</sup>

Пределы обнаружения Б(а)П в экстрактах проб газопылевых выбросов методами НТЛ и ВЭЖХ различались более порядка величин, составляя 0,3 и 5 нг соответственно. Близкие расхождения пределов обнаружения для сравниваемых методов были также у разных вод – 0,2 и 5 нг·дм<sup>-3</sup> соответственно. Кроме высокой чувствительности определения Б(а)П с помощью метода НТЛ, следует отметить его возможности анализа техногенных объектов без дополнительной хроматографической очистки экстрактов проб от мешающих компонентов. Это снижает трудоемкость подготовки проб, уменьшает затраты времени, реактивов и материалов по сравнению с дорогостоящими хроматографическими методами.

## 2.8 МВИ и их метрологические характеристики

На основе проведенных исследований разработаны и аттестованы в Уральском НИИ метрологии(г. Екатеринбург) МВИ содержания Б(а)П в разных объектах с помощью метода НТЛ. Их метрологические характеристики, приведенные в табл. 2.30, обеспечивают требования эколого-аналитического контроля и удовлетворительно согласуются со значениями показателей прецизионности и точности аттестованных в России методик определения Б(а)П с помощью метода ВЭЖХ [124–128].

Таблица 2.30 – Диапазоны содержаний и метрологические характеристики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах методом НТЛ

Объект (единица измерения)	ПДК	Диапазон содержания	Коэффициент вариации		Предел обнаружения для методик I и II
			повторя- емость, $V_r$ , %	внутри- лабораторная прецизион- ность, $V_{Ri}$ , %	
Выбросы (экстракты) разных технологических процессов, (нг)	-	0,5–10	12	16	0,3 (I) 4 (II)
		10–100	8,4	10,7	
		100–55000	5,7	7,2	
Атмосферный воздух(нг·м <sup>-3</sup> )	1,0	0,1–50	10	12	0,1 (I)
		50–150	7	10	
Сточная вода (нг·дм <sup>-3</sup> )	-	4–35	24	34	0,3 (I) 1,5 (II)
		35–600	11	15	
		600–7000	11	10	
Вода (нг·дм <sup>-3</sup> ) Природная Питьевая	1,0	0,2–0,5	40	70	0,2 (I)
		0,5–5	40	48	
	5,0	5–20	24	32	
	20–7000	11	13		
Почвы, донные отложения (мкг·кг <sup>-1</sup> )	20	0,5–10	18	24	0,05 (I)
		10–100	12	16	
		100–500	9	13	
		500 – 2500	6	6	
Растительные материалы (мкг·кг <sup>-1</sup> )	1 (зерно, ово- щи)	0,5–5	20	25	0,1 (II)
		5–50	14	18	
		50–500	14	15	
		500–2500	7	10	

Несмотря на принятое в мировой практике и сегодня в России применение для определения ПАУ в основном хроматографических методов (ВЭЖХ, ГХ/МС), люминесцентный метод сохраняет преимущества определения Б(а)П в неразделенных смесях с высокой чувствительностью и точностью. Кроме того, он не требует сложного и дорогого обслуживания (аппаратура, материалы, персонал).

## 2.9 Выводы

1. Получены и интерпретированы модели процесса формирования фона в диапазоне длин волн 395–440 нм от состава природных ОБ и структуры ПАУ.



Установлено, что в коротковолновой области спектра 395–400 нм фоновую люминесценцию создают  $OB_1$ – $OB_4$  почв, особенно черноземы с высокими  $C_{орг}$ . Влияние  $OB_5$  и  $OB_6$ , выделенных из разных растительных материалов, отличалось наличием и гашением люминесценции фона. Соответствующие влияния  $OB_1$ – $OB_6$  сохранялись и дополнялись структурными вкладами Б(к)Флу и А в интенсивность 403 нм аналитической линии Б(а)П. Показано, что в длинноволновой области спектра 410–440 нм увеличивается бесструктурное ( $OB_1$ – $OB_6$ ) и структурное (ПАУ) влияние на люминесценцию фона с разными величинами и знаками коэффициентов в моделях. Поэтому для нормирования аналитической линии Б(а)П оптимальна коротковолновая часть спектра 395–400 нм.

2. Получены модели зависимости параметров аналитической линии 403 нм Б(а)П  $I_{403}$ ,  $I_{403}/I_{400}$ ,  $C(I_{403})$ ,  $C(I_{403}/I_{400})$  от сопутствующих ПАУ. Показано значимое влияние Б(к)Флу на все параметры, которое необходимо учитывать путем его селективного возбуждения излучением с длиной волны 310 нм и последующей корректировкой интенсивности люминесценции Б(а)П. Установлено, что погрешность определения Б(а)П уменьшается при использовании параметра  $I_{403}/I_{400}$  и расчета массовой концентрации  $C(I_{403}/I_{400})$  способом добавки аналита.

3. Получены и интерпретированы модели зависимости точности определения Б(а)П от влияния бесструктурного и структурного фона. Показано, что в моделях с  $OB_1$ – $OB_4$  почв и  $OB_5$ – $OB_6$  растений, с ПАУ (Б(к)Флу) для аналитических параметров  $I_{403}$  и  $I_{403}/I_{400}$  с увеличением содержания Б(а)П число факторов и их вклады снижаются. В моделях параметра концентрации  $C(I_{403}/I_{400})$  по сравнению с параметром  $I_{403}/I_{400}$  влияющие эффекты нивелируются. Установлено, что при наличии в аналитическом экстракте пробы концентраций Б(а)П менее 5 и 20  $нг \cdot см^{-3}$  соответственно для почв и растений в составе сопутствующих  $OB$ , создающих интенсивность фона ( $I_{400}$ ) более 50 % от суммарной интенсивности аналитической линии и фона ( $I_{403+400}$ ) экстракты необходимо чистить от мешающих примесей методами хроматографии. Поэтому разрабатывали две методики НТЛ определения Б(а)П в объектах с использованием этапа очистки экстракта и без него (методики без и с ТСХ).

4. С помощью планирования эксперимента по схеме дисперсионного анализа оценены погрешности отдельных этапов подготовки проб, что позволило оптимизировать условия анализа этапа упаривания экстракта.

5. Предложены алгоритмы оценивания случайной составляющей погрешности результатов анализа, выбор которых зависит от свойств проб. Для вод, почв, донных отложений, растительных материалов характеристики прецизионности  $V_r$  и  $V_{Rl}$  оценивали по результатам определения Б(а)П в пробах. Предложены оптимальное число независимых анализов; приемы статистической обработки результатов, которые включают расчет дисперсии повторяемости  $V_{rm}^2$  по всем результатам измерений для  $m$ -ой пробы и проверку однородности этих дисперсий по разным пробам. Для газопылевых выбросов и атмосферного воздуха, отличающихся по свойствам, характеристики прецизионности  $V_r$  и  $V_{Rl}$  оценивали в материале, идентично отражающем физико-химические свойства объекта и полученном на начальном этапе его анализа в виде экстракта. Такой подход определения характеристики  $V_r$  обеспечивает возможность проведения процедуры контроля МХ повторяемости в процессе анализа. Значения  $V_{Rl}$  определяли в два этапа: по результатам анализа экстрактов группы проб, идентичных по свойствам ( $V'_{Rl}$ ), и независимой оценке погрешности экстракции ( $V_{\text{Э}}$ ), вносимой на первом этапе анализа, с применением планирования эксперимента по схеме дисперсионного анализа. Величины  $V_{\text{Э}}$  незначимы, а оценки  $V_{Rl}$  однородны и подтверждены результатами анализа синтетических образцов и реальных нагруженных фильтров после их деления на равные части. Найдены функциональные зависимости величин  $V_r$  и  $V_{Rl}$  от концентрации Б(а)П.

6. Отсутствие стандартных образцов состава реальных проб и контрольных методик сравнения, а также невозможность отбора проб с идентичными физико-химическими свойствами обусловили необходимость использования разных приемов для оценивания правильности МВИ содержания Б(а)П.

Для вод, почв, донных осадков, растительных материалов систематическую составляющую погрешности результатов анализа оценивали методом добавок  $n$ -гексановых растворов Б(а)П (ГСО 7515-98; 7064-93) в близкие по составу пробы

без и совместно с методом разбавления. Систематическая погрешность оказалась незначимой на фоне внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.

Для газопылевых выбросов, атмосферного воздуха, не имеющих идентичных по свойствам проб, установили незначимость ДССП с помощью метода добавок стандартных растворов Б(а)П и методом добавок совместно с методом разбавления в экстракты проб. Для выявления ДССП, вносимой на этапе экстракции Б(а)П из пробы, анализировали нагруженные рабочие фильтры АФАС-ПАУ, разделенные на две разные части и проанализированные без и с добавкой стандартного раствора аналита. Значимость ДПСП оценили с помощью синтетических образцов в виде фильтров АФАС-ПАУ и фторопластовой стружки. Качество их приготовления характеризовалось незначимой величиной  $V_{прис}$ , полученной с помощью планирования эксперимента по схеме дисперсионного анализа. Во всех случаях систематическая погрешность оказалась незначимой на фоне воспроизводимости результатов анализа.

7. Сопоставление МХ, полученных по результатам анализа газопылевых выбросов, природных и сточных вод с помощью методов НТЛ, ВЭЖХ и ГХ/МС, показало статистически незначимые расхождения между показателями внутрилабораторной прецизионности, отсутствие значимых систематических расхождений, более низкие пределы обнаружения Б(а)П методом НТЛ.

8. Чувствительность характеризовали пределами обнаружения ( $C_{0,997}$ ), которые для исследуемых методик соответствовали нормативным требованиям экологического контроля объектов природных сред ниже ПДК Б(а)П.

9. Разработано пять МВИ содержания Б(а)П в техногенных (выбросы и сточные воды) и природных (атмосферный воздух, природные и питьевые воды, почвы и донные отложения, растительные материалы) объектах, аттестованные в УНИИМ (г. Екатеринбург) и применяемые в «Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований ИГУ» (№ РОСС RU. 0001.510099).

## ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ПОГРЕШНОСТЕЙ ОТБОРА ПРОБ ПРИ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

### 3.1 Методология исследований

При эколого-аналитическом контроле содержания вещества в природных и техногенных средах для корректного вывода об их состоянии необходимы оценки погрешности ( $V_{OP}$ ) отбора проб, обусловленные отличием физико-химических свойств материала пробы и контролируемого объекта. Установленные оценки  $V_{OP}$  позволят определить не только погрешность результатов контроля, но и оптимизировать методики отбора проб. Под отбором пробы понимается отделение части объекта контроля, а также все последующие этапы подготовки отобранного материала как лабораторной пробы. При этом лабораторная проба может представлять весь отобранный материал (газопылевые выбросы, атмосферный воздух), а может формироваться из нее при необходимости в виде нескольких проб (воды, почвы, донные осадки, растительные материалы).

При отборе проб разных объектов можно оценить только случайную составляющую погрешности  $V_{OP}$ . Чтобы оценить ее систематическую составляющую  $V_C$ , нужно либо проанализировать весь материал контролируемого объекта, либо располагать идеальной системой отбора, которая характеризовалась бы минимальным значением  $V_{OP}$  и незначимой  $V_C$ . Таким идеальным случаем, особенно при экологическом контроле, как правило, не располагают, поэтому изучали случайную составляющую погрешности  $V_{OP}$  отбора пробы.

Пробы объектов отбирали в соответствии с общими и специальными для ПАУ рекомендациями в разных работах [143, 144, 148, 150, 163] и нормативных документах [123, 132, 134, 142, 147, 152, 155, 164, 328–332]. Понятно, что значения  $V_{OP}$  будут зависеть от свойств контролируемого объекта.

*Методология изучения погрешностей отбора проб* обычно основана на планировании эксперимента по схеме дисперсионного анализа [153, 333, 334]. Статистическая обработка его результатов позволяет суммарную дисперсию  $V^2_{\Sigma}$  разложить на компоненты  $V_{OP}$  и  $V_{AH}$  – коэффициент вариации, обусловленный

нестабильностью проведения анализа. При организации эксперимента следует стремиться к минимальному значению  $V_{АН}$ , чтобы повысить надежность выявления величины  $V_{ОП}$  по схеме однофакторного дисперсионного анализа:

$$V^2_{\Sigma} = V^2_{АН} + V^2_{ОП}. \quad (3.1)$$

При этом можно реализовать несколько вариантов экспериментов. В первом – одновременно отбирается  $m$  проб от одного контролируемого объекта. После усреднения материала каждой пробы его делят на  $n$ -частей (подпроб). Выбор значений  $m$  и  $n$  зависит от соотношения  $V_{АН}$  и  $V_{ОП}$  с учетом требований к точности результатов контроля объекта. При значениях  $V_{АН}$ , меньше допустимых, ограничиваются минимальным значением  $n=2$ . В противном случае целесообразно принять  $n=3-4$ , иначе искомая  $V_{ОП}$  будет незначимой на фоне воспроизводимости измерения аналитического сигнала или содержания аналита.

Во втором варианте одновременно отбирается  $m$  проб от  $L$  аналогичных контролируемых объектов. Каждая из  $m \cdot L$  отобранных проб после усреднения материала делится на  $n$  подпроб. В этом случае результаты измерений ( $x_{lji}$ ) в выборке из  $L \cdot m \cdot n$  членов  $x_{lji}$  ( $l, j$  и  $i$  – текущие индексы для соответственно  $L, m$  и  $n$ ) могут быть неоднородными. Для получения однородной выборки переходят к переменной  $y_{lji} = x_{lji} / \bar{x}_l$ , где  $\bar{x}_l$  – средний результат измерений для  $l$ -го объекта.

Схема двухфакторного дисперсионного анализа может быть использована с обработкой результатов измерений  $x_{lji}$  по формуле

$$V^2_{\Sigma} = V^2_{АН} + V^2_{ОП} + V^2_{НР}, \quad (3.2)$$

где  $V^2_{АН} + V^2_{ОП} = V^2_K$ , а  $V^2_{НР}$  характеризует неравномерность распределения аналита во времени или в пространстве контролируемого объекта.

Если материал отобранной пробы не представляется возможным разложить на части, то дисперсию  $V^2_{АН}$  определяют путем постановки независимого эксперимента. Установив значение  $V^2_K$  из выражения (1.1 или 3.1), рассчитывают искомую величину  $V^2_{ОП}$ . Такой подход применили при анализе экстрактов проб выбросов, различающихся по своим физико-химическим свойствам [335].

### 3.2 Погрешность контроля содержания загрязняющих веществ в почве

План эксперимента по двухступенчатой схеме дисперсионного анализа с целью оценки значения  $V_{ОП}$  по формуле (3.2) был апробирован при изучении загрязнения сельскохозяйственного поля площадью 70 га, расположенного в зоне выбросов алюминиевого завода, ТЭЦ и используемого для выращивания кормовых трав [333]. Пробы почв верхнего пахотного горизонта (0–30 см) отбирали на 30 пробных площадках. Пробы отбирали методом «конверта» путем взятия грунта не менее чем в 30 точках каждой пробной площадки, расположенных на разных участках поля. От каждой площадки независимо отбирали по две пробы и каждую из них после усреднения независимо анализировали дважды. Расхождение между этими полученными результатами анализа характеризует погрешность  $V_{АН}$  определения компонента в пробе почвы. Расхождение между средними результатами, полученными для проб, отобранных с одной площадки, зависит от  $V_{ОП}$ , а расхождение между средними результатами, полученными для проб, отобранных с разных площадок характеризует неравномерность  $V_{НР}$  распределения вещества по полю.

Как видно из табл. 3.1, погрешность  $V_{ОП}$  определена только для результатов контроля гумуса и водорастворимого  $F_{вр}$ , отличающихся неравномерным распределением по полю.

Таблица 3.1 – Оценка погрешности отбора и анализа проб почв

Компоненты погрешности	Коэффициенты вариации (%) для аналитов						
	Гумус (по С)	$F_{вр}$	Б(а)П	Mn	As	Pb	Zn
$V_{АН}$	5,7	3,0	36	3,2	25	35	3,6
$V_{ОП}$	9,0	11	н/з*	н/з	н/з	н/з	н/з
$V_{НР}$	26	30	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з
$V_K$	10,6	11,4	36	3,2	25	35	3,6
Диапазон содержания, мг·кг <sup>-1</sup>	7500–40800	10–26	0,01–0,16	1125–1310	4–24	3–16	72–97

Примечание: \* н/з – погрешность незначима.

Не выявившиеся значения погрешности  $V_{ОП}$  для As, Б(а)П и Pb были обусловлены низкой воспроизводимостью анализа этих компонентов, а для Mn и

Зп незначимость  $V_{оп}$  связана с их равномерным распределением. Следовательно, о качестве формирования пробы нужно судить по значениям погрешности отбора проб  $V_{оп}$ , полученным для компонентов неравномерно распределенных в материале объекта контроля.

### **3.3 Погрешность контроля содержания Б(а)П в газопылевых выбросах**

#### ***3.3.1 Объекты, технические средства, методика отбора проб***

Объектами контроля были газопылевые потоки (ГПП) в организованных источниках выбросов в атмосфере разных производств. Их характеристика, условия отбора проб и результаты контроля содержания Б(а)П даны в табл. 3.2.

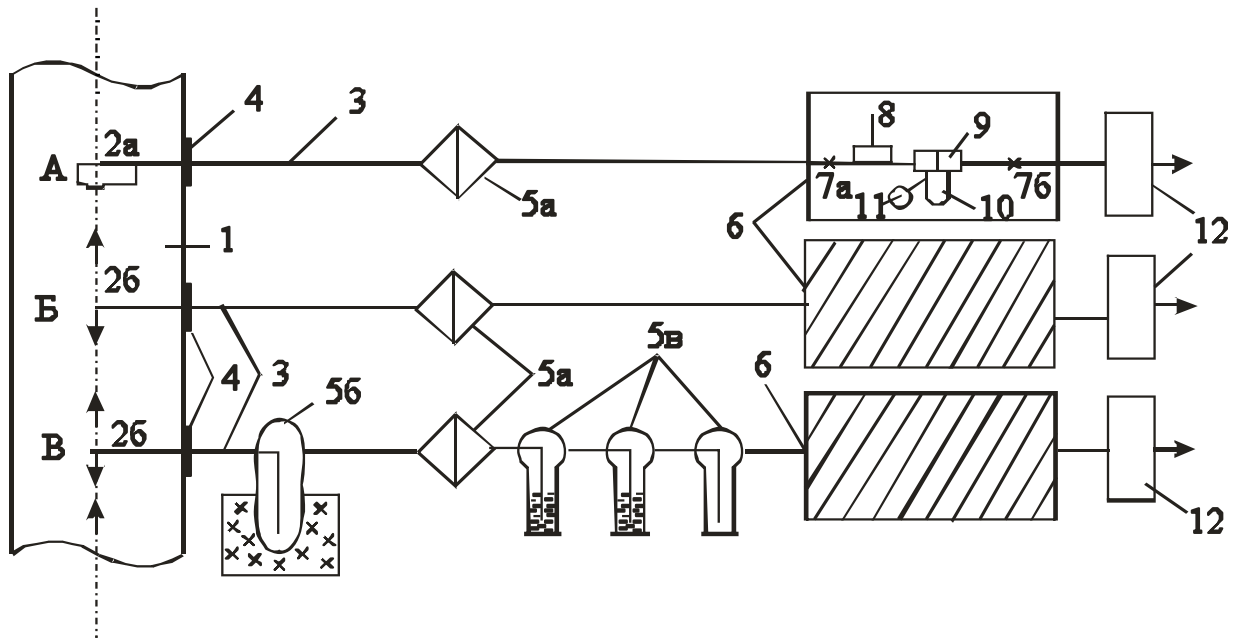
При отборе проб ГПП измеряли термодинамические показатели по сечению газотока (Приложение А): статическое и динамическое давление с помощью пневмометрических трубок конструкции НИИО-ГАЗ (Россия) или Пито (Англия), микроманометров типа ММН-2400 (5)-1,0 (Россия), многоканального ММН (Англия), температуру с помощью технического термометра. Расход газа (рис. 3.1, блок б) измеряли с помощью реометра с калиброванной диафрагмой (ГОСТ 9932-75), вакуумметра (ГОСТ 9933-75) и термометра ТЛ-2 (ГОСТ 215-73). Применяли комплекты аппаратуры «Китой-2» [330] (Ангарск, Россия). Время отбора пробы измеряли секундомером марки «Агат» (Златоуст, Россия). Использовали комплект оборудования конструкции НИИОГАЗ: не обогреваемую заборную трубку длиной 1 м со сменными стеклянными патронами или наконечниками, фильтродержатель, калиброванные диафрагмы, поглотители с растворителями. В качестве побудителя расхода газа применяли электроаспиратор типа М 822 («Красногвардеец», С.-Пб., Россия).

Параметры дымовых выбросов (ГПП), содержание в них газов измеряли с помощью переносного многофункционального анализатора процесса горения КМ9006 QUINTOX (Англия): газоанализаторов для измерения концентраций  $O_2$  (ТЕМОХ),  $CO$  (ТЕМСО); многодиапазонного микроманометра для измерения статического давления (разрежения) и динамического напора потока с помощью трубки Пито; цифрового анемометра для измерения скорости газов и воздуха.

Таблица 3.2 – Общая характеристика объектов контроля, условий отбора проб и содержания Б(а)П

Производство. Технологический процесс. Источник.	Параметры состояния выбросов				Условия отбора проб				Массовые показатели Б(а)П	
	темпе- ратура, °С	Скорость		агрегат- ный состав	метод филт- рации	расход газа, дм <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>	время, отбора, мин	объем пробы, дм <sup>3</sup>	концентрации мкг·м <sup>-3</sup> (н.у.)	выбросы мкг·с <sup>-1</sup> (н.у.)
		линей- ная, м·с <sup>-1</sup>	объем- ная, м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>							
<i>Теплоэнергетика</i> (сжигание топлива)										
«Большая» БКЗ-420;БКЗ-75; ТП-85	50–85	25–50	20–80	зола сажа аэрозоли	внутрен., внешн. и	10–25	15–20	70–400	0,005–0,150	0,2–8
«Средняя» ТП-30;ДКВР-10; КЕ-10	120–270	10–25	2–16	-«-«-	комбини- рованная	8–20	2–5	10–50	0,6–50	4–250
«Малая» Угольные котлы НРС-18, домовые печи	50–400	1–5	0,1–0,6	-«-«-	филттра- ция	6–20	1–5	10–20	1–10000	0,1–6000
Мазутные котлы ДКВР-10; ДКВР-6,5	150–270	15–25	3–6	аэрозоли пары		10–20	15–20	20–300	0,1–1	1–6
<i>Строительное</i> (обжиг материалов)										
УВП разных типов	60–110	12–15	2–4	частицы аэрозоли	внутрен., внешняя	15–25	15–20	60–300	0,05–50	2–80
УАБ разных типов	70–160	5–15	2–9	пары	филт- рация	2–6	2–5	10–25	20–300	80–1100
<i>Алюминиевое</i> (электролиз, сжигание)										
ЭЛЦ (электрол. ванны)	25–40	6–12	10–25	частицы аэрозоли	внутрен., внешняя	8–12	5–20	10–150	200–3000	7000–50000
ЦАМ (обжиг анодов)	230–280	8–12	7–11	пары	филт- рация	8–12	10–20	80–100	10–100	70–1200
<i>Нефтехимическое</i> (установки сжигания газа, мазута, кокса)	100–900	2–40	0,5–35	аэрозоли пары	внешняя с охлаж- дением	5–20	20–40	100– 500	0–15	0–40





1 – Газоход; 2а – фильтровальный стеклянный патрон; 2б – сменный наконечник; 3 – заборная не обогреваемая трубка конструкции НИИОГАЗ; 4 – пробка; 5а – фильтродержатель; 5б – ловушка для охлаждения пробы и сбора конденсата, помещенная в сосуд со льдом; 5в – склянки Дрекслея с н-гексаном для улавливания паров; 6 – блок для измерения расхода газа (приборы «Китой М», «Китой-2»); 7 – регулирующие зажимы (7а – разряжение у реометра, сопротивление системы; 7б – скорость отбора); 8 – термометр; 9 – калиброванная диафрагма; 10 – расходомер (реометр, ротаметр); 11 – вакууметр; 12 – вакуум-насос (электроаспиратор)

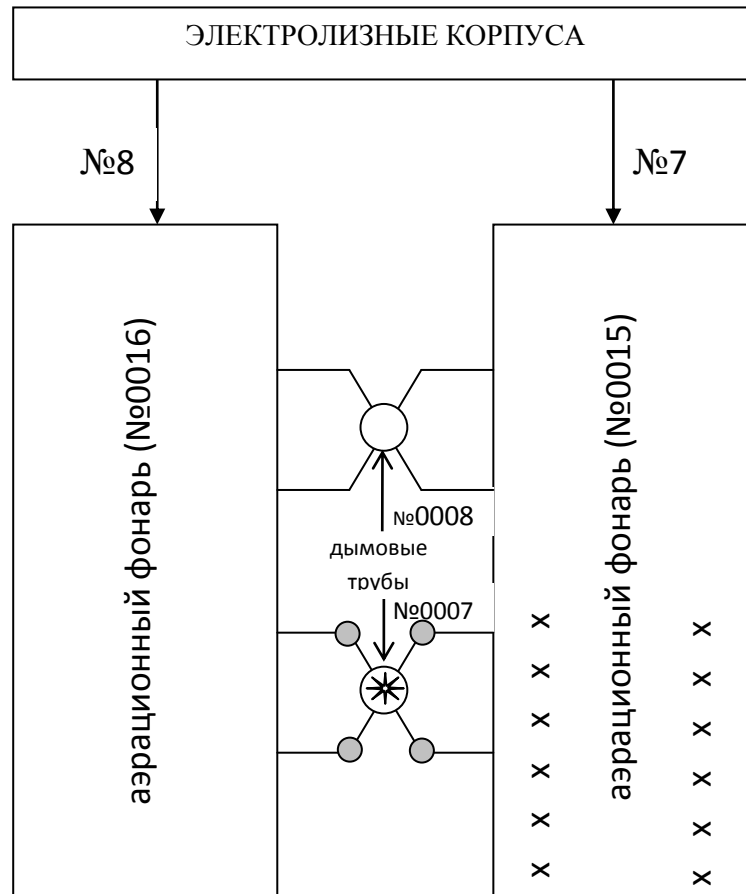
Рисунок 3.1 – Схемы установок отбора проб организованных газопылевых потоков (выбросов) с температурой до 400 °С (А, Б) и до 800 °С (В) способами комбинированной (А) и внешней (Б, В) фильтрации

При отборе проб выбросов материалами, поглощающими ПАУ, служили аэрозольные фильтры (АФАС-ПАУ), стекловолокно и стружка из фторопласта. Методика отбора проб включала известные способы, схемы и поглощающие материалы, условия, технические средства измерения, которые варьировали в зависимости от физико-химических свойств выбросов и содержания в них Б(а)П [145, 146, 163, 164]. Выбросы разного объема (от 0,01 до 0,5 м<sup>3</sup>) газа протягивали через сорбционные средства: фторопластовую стружку (при температуре в газоходе до 300 °С) или стекловолокно (более 300 °С) для улавливания грубодисперсной пыли; аэрозольные фильтры для улавливания мелкодисперсных частиц, аэрозолей; бензол или н-гексан в склянках Дрекслея – для абсорбции паров ПАУ. В зависимости от температуры, химического и дисперсного состава

частиц в выбросах применяли методы внутренней или внешней фильтрации, отбор проб проводили без или с охлаждением потока, с соблюдением условий изокINETичности или без них. Грубодисперсные выбросы с температурами до 400 °С отбирали по схемам А и Б (см. рис. 3.1). Мелкодисперсные выбросы с температурой более 400 °С отбирали способом внешней фильтрации. После предварительного охлаждения потока в стеклянной ловушке с помощью воды со льдом, его протягивали через аэрозольный фильтр и поглотители (см. рис. 3.1 схема В). Выбросы с мелкодисперсными частицами ( $\varnothing < 5$  мкм), характерные для сжигания газа и мазута, отбирали без соблюдения условий изокINETичности, а с грубодисперсными ( $\varnothing > 5$  мкм) – в условиях изокINETичности.

В электролизном цехе производства алюминия фонарные выбросы в 12-ти точках фрамуг половины аэрационного фонаря (АФ) длиной около 250 м (рис. 3.2) отбирали путем аспирации воздуха через фильтры АФАС-ПАУ и поглотители с растворителями по методике [328]. Параметры выбросов измеряли при помощи оборудования конструкции НИИОГАЗ или комплекта «Китой-2» (Ангарское ОКБА, Россия). В каждой точке отбирали последовательно 3–5 проб. В дымовых организованных трубах до системы очистки («вход») и после системы очистки («выход») электролизных выбросов отобрано соответственно 12 и 5 проб, а в АФ – 24 пробы. Отбор одной пробы в течение 20–30 минут соответствовал ОНД-90 [164]. Экспонированные аллонжи со стружкой из фторопласта и фильтры высушивали при температуре 40 °С. Весовым методом определяли массу твердых частиц, после чего со стружки и фильтров экстрагировали смолистые вещества этанолом при помощи ультразвука («Серьга-002», СССР). Аликвоты экстрактов анализировали на содержание ПАУ, Б(а)П и смолистых веществ.

Выбросы от дизельных и бензиновых двигателей автомобилей отбирали в выхлопной трубе на режимах, регламентированных соответственно ГОСТ 21393 (максимальная частота вращения коленчатого вала двигателя и свободного ускорения) и ГОСТ 17.2.2.03 (минимальная и повышенная частота вращения вала холостого хода). Термодинамические показатели выбросов измеряли в центре на срезе трубы. Здесь же отбирали пробы в изокINETическом режиме в течение



Южная сторона, 4-я серия

- - дымовые трубы на «входе» в систему очистки;
- ✱ - дымовая труба на «выходе» после системы очистки;
- х - фонарные выбросы аэрационного фонаря.

Рисунок 3.2 – Схема источников загрязнения атмосферы от электролизных цехов ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ» (корпуса №7 и №8) и пунктов отбора проб

20 минут со скоростью  $10\text{--}12 \text{ дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  способом внешней фильтрации аэрозолей и сажи на два фильтра АФА-РМА, а паров – бензолом (см. рис. 3.1. схема В).

*Система отбора проб* заключалась в том, что для источника, работающего в устоявшемся режиме, в одной точке измерительного сечения последовательно отбирается группа из 4–8 проб. Время отбора пробы 20 минут, для сильно запыленных потоков составляло 1–5 минут, а в случае малых содержаний ПАУ – 30–60 минут. Время отбора группы проб зависело от формирования одной пробы и изменялось от 2 до 6 часов. От каждого источника в разные дни формировали несколько групп проб. В источниках с нестационарным (периодическим)

режимом выбросов пробы отбирали в течение всего цикла технологического процесса через фиксированные интервалы времени (1, 2, 15, 20 мин).

После отбора проб из магистрали вынимали патрон, фильтр. Внутренние поверхности фильтродержателя, ловушки для охлаждения, заборной трубки смывали н-гексаном и использовали при анализе. Патроны и фильтры сушили от влаги в сушильном шкафу в течение 1–2 часов при 40 °С; в растворы и смывы добавляли безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Сухие экспонированные фильтры и патроны хранили в холодильнике, растворы анализировали в течение суток. Нагруженные материалы помещали в колбу и заливали н-гексаном. Сюда же помещали смывы и растворы из поглотителей. С сорбента и фильтра экстрагировали ПАУ на УЗ-установке в течение 15 минут: операцию повторяли трижды с новыми порциями н-гексана. Экстракт фильтровали, концентрировали и анализировали по условиям методики без ТСХ или после хроматографирования и анализа элюата.

### ***3.3.2 Погрешность результатов контроля концентрации Б(а)П***

Для оценивания качества отбора проб рассчитывали дисперсии  $V_{Ki}^2$ , характеризующие разброс значений концентраций Б(а)П ( $C_{БП}$ ) в последовательно отобранных пробах в течение короткого промежутка времени, т.е. в пробах одной группы. Рассчитывали  $V_{Ki}^2$  ( $i$  текущий индекс по группе проб) в относительных единицах, так как дисперсии меньше зависят от величины  $C_{БП}$ . Однородные дисперсии  $V_{Ki}^2$  усредняли ( $\bar{V}_K^2$ ). Как видно по данным, приведенным в табл. 3.3, для каждого источника и группы, близких по типу источников, значения  $V_K$  варьировали широко между производствами и внутри одного производства.

Внутри строительного и нефтехимического производств различие дисперсий между разными источниками были незначимыми. Для источников теплоэнергетики результаты контроля  $C_{БП}$ , характеризуемые однородными дисперсиями, объединились в три группы. Для алюминиевого производства объединение произошло внутри источников цехов электролизного и анодного. Анализ значений  $V_K$  показал, что точность результатов контроля концентраций Б(а)П  $C_{БП}$  определяется в первую очередь технологическим процессом.

Таблица 3.3 – Значения  $V_K$  контроля концентрации Б(а)П в разных источниках

Производство. Источник. Топливо, сырье.	f– число степеней свободы	$V_K$ , %	Расчетные и табличные значения критериев В-Бартлета, F-Фишера	f – число степеней свободы	$V_K$ , %
<i>Теплоэнергетика</i>					
«большая» (пылеугольное)	42	75	F = 4,1 > F(0,01; 42,12) = 3,6	42	75
«средняя» (мазут)	12	37		12	37
(уголь)	23	104	B = 4,4 < $\chi^2$ (0,05;2) = 6,0	119	123
«малая» котельная (уголь)	56	110			
домовая печь (уголь, дрова)	40	140			
<i>Строительное</i>					
УВП (мазут)	13	42	F = 1,5 < F(0,05; 13,33) = 2,1	46	36
УАБ (мазут, битум)	33	34			
<i>Алюминиевое</i>					
ЭЛЦ (к/у пеки)	51	23	F = 2,6 > F(0,01; 33,51) = 2,1	51	23
ЦАМ (мазут, пек)	33	37		33	37
<i>Нефтехимическое</i>					
установки сжигания газа	30	28	F = 1,8 < F(0,05; 25,30) = 1,9	55	33
установки сжигания газа мазута, кокса	25	38			

Самые высокие значения  $V_K$  определены для выбросов слоевого периодического сжигания твердого топлива в теплоисточниках «малой» мощности. Значения  $V_K$  снижаются почти вдвое для режима пылеугольного стационарного сжигания угля в котлах «большой» теплоэнергетики и самые низкие в выбросах от процессов сжигания газа и мазута, сгорания и возгонки смолистых веществ при электролизном получении алюминия.

Зная найденные значения  $V_K$  и  $V_{АН}$  (см. табл. 2.16), по формуле (1.1 или 3.1) рассчитали погрешность отбора проб  $V_{ОП}$  для каждого технологического процесса. Как видно из табл. 3.4, эта погрешность вносит основной вклад в погрешность контроля концентрации Б(а)П в газопылевых выбросах.

Вместе с тем, погрешность отбора проб  $V_{ОП}$  зависит от нестабильности работы аппаратуры и условий измерений ( $V_{АОП}$ ), от возможных потерь Б(а)П при отборе проб ( $V_{ПТ}$ ), от не равномерности распределения Б(а)П в потоке ( $V_{HP}$ ) по пространству поперечного сечения газохода ( $V_{HP1}$ ) и/или во времени ( $V_{HP2}$ ).

Таблица 3.4 – Оценки  $V_{ОП}$  при контроле Б(а)П в газопылевых выбросах

Технологический процесс. Источник (топливо, сырье)	f	$V_K$ , %	$V_{АН}$ , %	$V_{ОП}$ , %
<i>Слоевое периодическое сжигание твердого топлива (уголь, дрова)</i> Домовые печи, котельные «малой» и «средней» теплоэнергетики	119	123	7	123
<i>Пылеугольное сжигание (уголь)</i> Теплоисточники «большой» теплоэнергетики	42	75	10	74
<i>Сжигание газа, мазута, битума</i> Теплоисточники «средней» теплоэнергетики (мазут)	12	37		
Установки обжига стройматериалов (мазут, битум)	46	36		
Прокалочные печи анодной массы (мазут)	33	37		
Установки нефтепереработки (газ, мазут)	55	33		
Для всех источников	146	35	16	31
<i>Возгоны каменноугольных пеков</i> Дымовые трубы электролизного цеха получения алюминия	51	23	7	22

Суммарную погрешность отбора проб выразили формулой:

$$V_{ОП}^2 = V_{АОП}^2 + V_{ПТ}^2 + V_{НР}^2 (V_{НР1}^2 + V_{НР2}^2), \quad (3.3)$$

в которой отдельные слагаемые оценили косвенными приемами.

### **3.3.3 Погрешность, обусловленная нестабильностью измерений и условий отбора проб**

Дисперсию  $V_{АОП}^2$ , характеризующую не стабильность работы измерительной аппаратуры и условий отбора пробы, рассчитали с учетом закона накопления погрешностей. Известны оценки погрешностей при отборе проб на запыленность выбросов [163, 164, 329, 330], на вредные вещества в воздухе рабочей зоны [336], которые определяют по отдельным вкладам погрешностей. На основе этой информации оценили компоненты дисперсии  $V_{АОП}^2$  и возможные их значения при отборе проб ГПП на содержание Б(а)П. В общем случае величина  $V_{АОП}^2$  включает погрешности, вносимые при измерении объема пробы ( $V_{ОБ}^2$ ) и из ее составляющих погрешностей расхода газа ( $V_{РАСХ}^2$ ) и времени отбора пробы ( $V_{ВР}^2$ ); отклонении от условий изокINETического отбора ( $V_{ИЗК}^2$ ); неточной установке напорной ( $V_{\varphi 1}^2$ ) и заборной ( $V_{\varphi 2}^2$ ) трубки в потоке выбросов при измерении соответственно скорости потока и отбора пробы.

Дисперсию  $V_{OB}^2$  рассчитывали по формулам, приведенным в Приложении В, в которых учитывают погрешности измерения параметров при определении объема пробы при изокинетическом отборе из одной точки измерительного сечения. Для установки, включающей в качестве расходомера реометр с калиброванной диафрагмой, и используемого прибора «Китой-2» значение  $V_{OB}$  изменяется в пределах 2,5–3 % с наибольшим вкладом коэффициента  $V_{Wi}$ , обусловленного нестабильностью измерения скорости  $W_i$  (м/с) потока выбросов. Эта величина включает зависимые и независимые параметры, влияющие на измерение  $W_i$ . К независимым относятся неточность установки в заданной точке измерительного сечения ( $V_{\varphi 1}$ ) и загрузка сечения ( $V_3$ ) напорной трубкой, значения которых, по данным работы [163], равны соответственно 0,2 % и незначимы. При изокинетическом отборе пробы большой вклад в величину  $V_{OB}$  вносит неточность измерения диаметра носика патрона или наконечника (2,5 %), которую можно уменьшить, используя устройство с большими отверстиями.

Погрешность измерения объемного расхода газа ( $V_{РАСХ}$ ) зависит от типа расходомера и варьирует от 1 до 3,5 % [164, 329, 330].

Значение  $V_{ИЗК}$  зависит от размера частиц и при отборе мелкодисперсных выбросов оценивается значением 0,25 % [329, 330]. Для выбросов состава продуктов сжигания мазута и газа, отбор проб возможен без соблюдения условий изокинетичности. Для крупнодисперсных выбросов, даже при разнице в скоростях отбора и газового потока до 50 %, погрешность определения массы пыли составляет 0,5–1 % [163]. Коэффициент вариации, обусловленный отклонением от условий изокинетичности, учитывается по параметрам  $\Delta T_P$  и  $\Delta P_P$ , представляющим разности между расчетным и измеренным при отборе пробы значениями температуры и абсолютного давления у расходомера соответственно. Они фиксируются при отборе пробы и являются составляющими  $V_{OB}$ , в значение которого вносят вклад независимые составляющие погрешности:  $V_{\varphi 2}$  и  $V_{BP}$  – измерения времени отбора пробы. По данным работы [163], отклонение входного отверстия заборной трубки от положения, перпендикулярного направлению газового потока, на угол не более  $5^\circ$ , не влияет на погрешность определения

объема пробы  $V_{OB}$ . Погрешность измерения времени отбора  $V_{BP}$  ничтожно мала.

Погрешность измерения объема пробы  $V_{OB}$  близка к таковой на приборе «Китой-2» с допустимой величиной 5 % [330]. Значения  $V_{OB}$  определяются погрешностью измерения объемного расхода газа  $V_{PCX}$  с помощью расходомеров, так как на ее фоне погрешность измерения времени  $V_{BP}$  незначима.

Таким образом, значение  $V_{АОП}$  зависит от величины  $V_{OB}$ , может составлять 2,5–3 % и не вносит значимого вклада в величину  $V_{ОП}$  (см. табл. 3.4, формула 3.3).

### **3.3.4 Погрешность, обусловленная потерями Б(а)П при отборе проб**

При отборе проб ГПП потери Б(а)П возможны в результате неполного его улавливания («проскок») элементами пробоотборной магистрали, а также превращения в процессе отбора, транспортирования и хранения проб. Погрешность, обусловленную «проскоком» Б(а)П через элементы заборного устройства по схемам (см. рис. 3.1), оценили экспериментально. Для этого отдельно определяли Б(а)П во всех элементах и смывах с них (табл. 3.5).

При отборе проб грубо дисперсных низкотемпературных выбросов способом внутренней фильтрации не наблюдается «проскока» Б(а)П, который практически отсутствует в поглотительных растворах. Для выбросов мелкодисперсных и высокотемпературных (400–800 °С) следы Б(а)П находятся в первых двух поглотителях, а в третьем – на уровне предела обнаружения.

Погрешность, характеризующую потери Б(а)П при отборе проб в результате процессов превращения, оценить экспериментально без стандартных поверочных образцов сложно. Для снижения этой погрешности н-гексаном смывали с внутренних поверхностей элементов магистрали отбора проб с последующим их анализом, стараясь сокращать время отбора, хранения и подготовки проб. Растворы смыва и в поглотителях анализировали в течение суток.

Таким образом, для используемых схем и условий отбора проб значение погрешности  $V_{ПТ}$  потери Б(а)П можно принять незначимым на фоне погрешности  $V_{ОП}$  отбора пробы (см. табл. 3.4, формула 3.3).



Таблица 3.5 – Распределение Б(а)П в элементах устройства для отбора проб

Производство. Источник. Тип топлива, сырья.	Условия отбора проб				Способ филт- рации	Чис- ло проб	Содержание Б(а)П (% от суммарного) при отборе на (в)						
	темпера- тура в га- зоходе, °С	расход газа, дм <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>	время отбора, мин	объем пробы, м <sup>3</sup>			сорбенте	филь- тре	забор- ной трубке	филт. держа теле	охлаж- даемой ловушке	раствор погло- тителя	
<i>Теплоэнергетика</i>													
Уголь	70–200	8–10	10–15	0,08–0,15	внутр.	29	75 ± 10*	15 ± 10	8 ± 5	2 ± 1	-	-	Не обн.
Уголь, дрова	120–265	8–12	2–20	0,02–0,1	внешн.	22	-**	55 ± 21	35 ± 17	9 ± 5	-	-	1 ± 1
Мазут	150–300	6–10	5–20	0,03–0,2	внешн.	20	-	65 ± 20	10 ± 8	5 ± 4	10 ± 5	-	10 ± 5
<i>Строительное</i>													
УАБ, УВП	70–160	2–10	2–10	0,01–0,05	внутр.	30	70 ± 15	20 ± 5	10 ± 5	-	-	-	1 ± 1
Мазут, битум	70–110	2–15	5–15	0,01–0,2	внешн.	40	-	75 ± 20	15 ± 5	10 ± 5	-	-	1 ± 1
<i>Алюминиевое</i>													
ЭЛЦ	25–40	8–12	5–20	0,01–0,15	внутр.	45	90 ± 7	6 ± 3	4 ± 2	-	-	-	Не обн.
	90–150	8–12	5–10	0,05–0,07	внутр.	10	70 ± 15	30 ± 10	-	-	-	-	Не обн.
ЦАМ	240–290	8–12	10–20	0,02–0,08	внутр.	33	30 ± 18	60 ± 10	10 ± 5	-	-	-	Не обн.
	240–290	8–12	10–20	0,02–0,05	внешн.	7	-	65 ± 15	20 ± 10	10 ± 5	-	-	5 ± 3
<i>Нефтехимическое</i>													
Газ, мазут, кокс	70	5	2	0,01	внутр.	8	50 ± 25	30 ± 25	12 ± 5	-	-	-	8 ± 6
	200–800	15–20	20–60	0,2–0,5	внешн.	35	-	55 ± 21	-	-	-	28 ± 21	17 ± 28

Примечание: \* среднее ± стандартное отклонение; \*\* «-» – не использовалось.

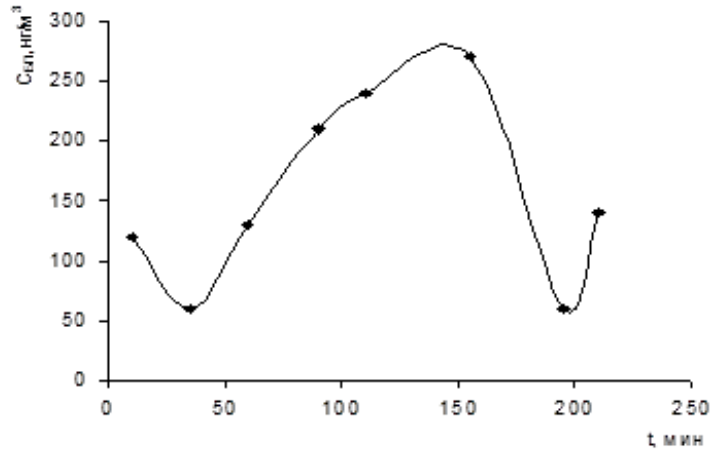
### 3.3.5 Погрешность, обусловленная распределением Б(а)П в потоке выбросов

Дискретный отбор небольшого (4–8) числа проб выбросов на содержание Б(а)П может включать погрешность, обусловленную неравномерным ( $V_{HP}$ ) распределением аналита по пространству поперечного сечения потока в газоходе ( $V_{HP1}$ ) и/или во времени ( $V_{HP2}$ ). Значение  $V_{HP1}$  оценить сложно из-за отсутствия аппаратуры, которая позволила бы одновременно отбирать пробы из разных точек сечения газохода, поэтому провели эксперименты по упрощенным схемам.

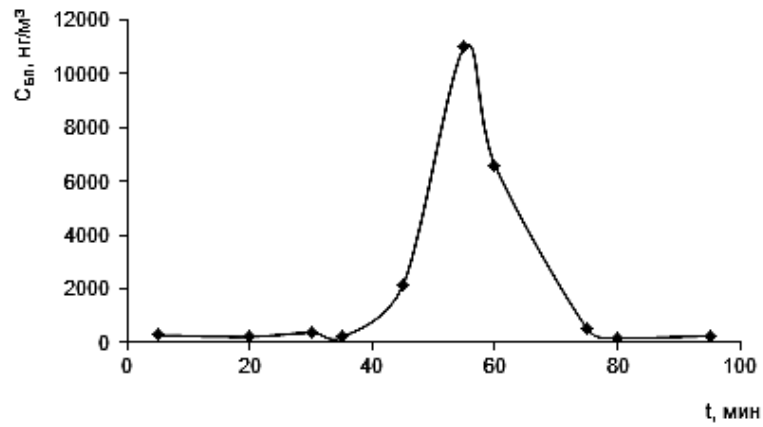
Для нестационарных выбросов от источника «малой» котельной сжигания угля сравнили результаты контроля концентрации Б(а)П ( $C_{БП}$ ) у проб, отобранных из одной точки газохода в центре сечения и в нескольких точках путем перемещения заборной трубки по всему сечению газохода. Погрешности контроля  $C_{БП}$  для двух способов отбора проб по значениям  $V_K$ , характеризующим разброс результатов анализа проб, отобранных из одной и разных точек, оказались однородными равными соответственно 185 и 184 %. Т.е. способ отбора проб по пространству сечения газохода не влиял на погрешность контроля  $C_{БП}$ .

Для стационарных выбросов от нефтехимической установки сжигания газа оценили расхождение между результатами определения  $C_{БП1}$  и  $C_{БП2}$ , полученными при одновременном отборе проб из двух разных точек измерительного сечения газохода на установках отбора проб с одинаковыми средствами измерения. Найденное значение  $V_{HP1}$ , равное 9 %, было сопоставимо с значениями  $V_{АН}$  (от 17 до 7,2 %; см. табл. 2.16) и незначимо на фоне  $V_{ОП}$  (31 %; см. табл. 3.4).

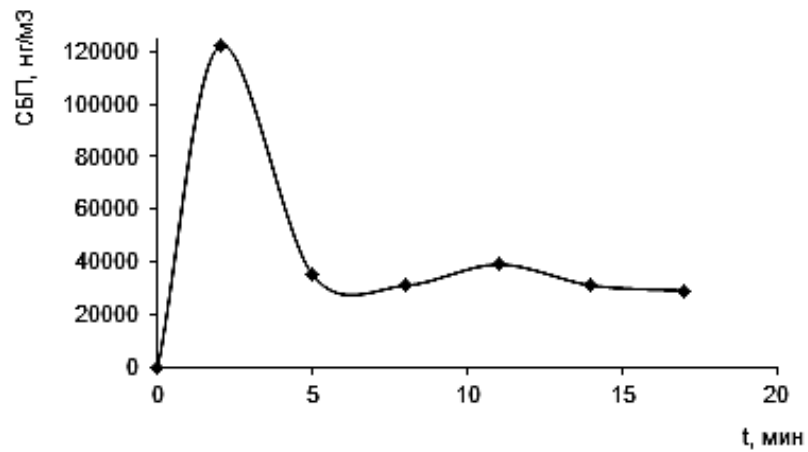
Сумма оцененных дисперсий  $V_{АОП}^2$ ,  $V_{ПТ}^2$  и  $V_{HP1}^2$ , как составляющих погрешности отбора проб выбросов Б(а)П по формуле (3.3), много меньше 1/3 дисперсии  $V_{ОП}^2$  (см. табл. 3.4). Согласно правилу ничтожных погрешностей, вкладом рассмотренных погрешностей можно пренебречь. Тогда, рассчитанные значения  $V_{HP2}^2$ , изменяющиеся от 20 до 122 %, являются определяющими в составе погрешности отбора проб выбросов от 22 до 123 %. Данный вывод подтверждают результаты кинетики образования Б(а)П за циклы исследуемых технологических процессов, которые приведены на рис. 3.3. для сжигания твердых видов топлива.



А



Б



В

Рисунок 3.3 – Кинетика выбросов Б(а)П в течение технологического цикла ( $t$ , мин) работы источника А – «большой» (БКЗ-75-39ФБ), Б – «средней» (КЕ-4/13), В – «малой» (домовая печь) теплоэнергетики

Очевидно, что с уменьшением цикла сжигания топлива от источников «большой» теплоэнергетики к «средней» и «малой» возрастает неравномерность распределения концентраций Б(а)П во времени выбросов. При используемой системе последовательного отбора небольшой группы проб в данном ряду соответствующим образом увеличиваются значения  $V_K$  ( $V_{ОП}$ ): от 75 (74) % для «большой» теплоэнергетики до 104–140 % (123 %) для источников «средней» и «малой» мощности (см. табл. 3.3).

Таким образом, при существующей системе отбора проб выбросов Б(а)П высокие погрешности контроля его концентраций  $V_K$  и отбора проб  $V_{ОП}$  определяются в основном погрешностью неравномерного распределения вещества во времени выбросов  $V_{HP2}$ .

### ***3.3.6 Факторы, влияющие на качество формирования пробы***

Значения погрешностей  $V_{ОП}$  отбора проб выбросов практически не отличаются от погрешностей  $V_K$  контроля концентраций Б(а)П (см. табл. 3.4). Поэтому при изучении факторов ( $\Phi$ ), влияющих на погрешность отбора проб, использовали дисперсии  $V_K^2$ , рассчитанные для проб, которые отобраны при одинаковых значениях  $\Phi$ . Данные дисперсии группировали, проверяли их однородность, рассчитывали средние  $\bar{V}_K^2$  с оцениванием зависимостей  $\bar{V}_K = f(\Phi)$ . Для выявления составляющих погрешностей отбора проб определяли значения концентраций Б(а)П  $C_{БП}$  в экстрактах и смывах от всех элементов и поглощающих материалов в отборной магистрали (см. табл. 3.5).

*Температура ( $t^0$ ) выбросов.* При отборе проб способом внутренней фильтрации с увеличением  $t^0$  в газоходе содержание Б(а)П (% от суммарного) на сорбционном материале снижается (см. табл. 3.5, производство алюминия). Находясь в паровой фазе, Б(а)П меньше сорбируется на волокнах стеклянных или фторопластовых, а частично (в среднем 8 % от суммарной массы по данным анализа 145 проб) конденсируется на внутренней поверхности заборной трубки и осаждается, в основном, на фильтре: «проскока» Б(а)П в поглотители с растворителем не наблюдается. При отборе проб способом внешней фильтрации,

например, продуктов сгорания газа и мазута, с ростом  $t^0$  до 500 °С в газоходе увеличивается «проскок» Б(а)П через аэрозольный фильтр. Он обнаруживается во всех элементах установки для отбора проб: в охлаждаемой ловушке, на внутренних поверхностях заборной трубки и фильтродержателя (в среднем 19 % от суммарной массы по данным анализа 89 проб). В элементах системы отбора проб Б(а)П было тем больше, чем выше температур газохода, и только немного более 50 % от суммарной массы Б(а)П определяется на фильтре (см. табл. 3.5).

*Тип сорбционного материала для способа внутренней фильтрации.* При отборе проб ГПП с температурой до 130 °С степень улавливания Б(а)П на волокнах из фторопласта и стекловолокна одинаковая: различие по  $t$ -критерию незначимо. При температуре более 250 °С эффективность фторопластового материала снижается примерно в два раза по сравнению со стекловолокном ( $t=3,87 > t(0,01;30)=2,8$ ), что может быть связано с изменением сорбционной емкости полимерного материала при высоких температурах.

*Скорость протягивания выбросов через магистраль отбора проб.* Скорость отбора газа варьировали от 2 до 25  $\text{дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  в зависимости от аэродинамических показателей ГПП и изокинетических условий отбора проб. С увеличением скорости отбора проб наблюдается тенденция уменьшения осаждения Б(а)П в заборной трубке при внутренней фильтрации и возрастание содержания вещества в охлаждаемой ловушке, а также в поглотителях при внешней фильтрации (см. табл. 3.5). Установили, что минимальные осаждения Б(а)П в заборной трубке и наименьший «проскок» его в поглотители соответствует диапазону скоростей расхода газа от 8 до 12  $\text{дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

*Время отбора и объем пробы.* Отбор пробы выбросов в течение 20 минут, рекомендуемый в ОНД-90 [164], не всегда выполним при контроле содержания Б(а)П. Сильно запыленные потоки создают сопротивление в заборной магистрали за меньшее время, а низкие содержания Б(а)П требуют отбора больших объемов, которые в течение указанного времени отобрать не удастся. Вместе с тем длительный отбор может привести к потере Б(а)П в результате превращений, поэтому при выборе времени отбора пробы необходимо учитывать свойства

контролируемого технологического процесса: периодичность, запыленность ГПП и содержание в нем Б(а)П. Время отбора варьировали от 1 до 60 минут. Учитывая, что время отбора определяет объем пробы, оценили для него погрешность результатов контроля  $C_{БП}$ . В периодических режимах сжигания твердого топлива и соответственно нестационарных выбросов от источников «средней» и «малой» к «большой» теплоэнергетике величины  $V_K$  снижаются в 1,5 раза с увеличением объема пробы. В более стационарных (равномерных) выбросах, имеющих место при контроле технологических процессов сжигания газа и мазута разных производств, а также в выбросах производства алюминия значения  $V_K$  ( $V_{ОП}$ ) не зависят от объема пробы, а следовательно и времени ее отбора.

*Способы внутренней и внешней фильтрации.* Значения  $V_K$  погрешностей контроля концентраций  $C_{БП}$  в низкотемпературных выбросах (до 150 °С) от источников теплоэнергетики при сжигании твердого топлива были меньше для способа внутренней фильтрации по сравнению с внешней: соответственно 80 и 114 % ( $F=2,1 > F(0,01;129,32)=1,9$ ). Влияние способа фильтрации на погрешность контроля  $C_{БП}$  в источниках процессов сжигания газа, мазута, смолистых веществ зависят от свойства ГПП. Для выбросов с температурой до 150 °С более точный способ отбора проб с использованием внутренней фильтрации по сравнению со способом внешней фильтрации: соответственно значения  $V_K$  равны 26 и 78 % ( $F=9,0 > F(0,01;30,76)=1,6$ ). Значения  $V_K$ , полученные при контроле  $C_{БП}$  в высокотемпературных выбросах (более 150 °С) этих же процессов, оказались однородными для обоих способов и равными 38 и 33 % соответственно ( $F=1,3 < F(0,01;34,66)=1,6$ ), поэтому эти выбросы целесообразно отбирать способом внешней фильтрации из-за его простоты и экспрессности.

### ***3.3.7 Рекомендации по выбору оптимальных условий отбора проб***

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие рекомендации по выбору оптимальных условий формирования проб выбросов:

- при отборе грубодисперсных ( $\Phi > 5$  мкм) выбросов с температурами в газоходе до 150 °С (продукты горения разных видов топлива производств

теплоэнергетики, строительных материалов, алюминия, отопительные системы) целесообразно использовать способ внутренней фильтрации;

- при отборе мелкодисперсных ( $\phi < 5$  мкм) выбросов с температурами в газоходе свыше  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (продукты горения и переработки газа, жидкого топлива производств теплоэнергетики, нефтехимии) лучше использовать способ внешней фильтрации с охлаждением ГПП в магистрали для отбора пробы;

- пробы выбросов с температурами до  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  можно отбирать на фторопластовую стружку или стекловолокно, а для потоков с более высокими температурами использовать стекловолокно;

- для используемых схем и условий отбора проб оптимальным является объемная скорость отбора выбросов от 8 до  $12\text{ дм}^3\cdot\text{мин}^{-1}$ ;

- при подготовке проб к анализу необходимо смывать Б(а)П с внутренних поверхностей элементов установки для отбора проб;

- при отборе неравномерных периодических во времени выбросов («малая» и «средняя» теплоэнергетика, строительное производство) следует увеличивать объем пробы; для равномерных выбросов («большая» теплоэнергетика, производства алюминия и нефтехимии) – объем пробы мало влияет на точность результатов контроля. Оптимальное количество проб при отборе разных выбросов при контроле содержания Б(а)П рассмотрены ниже.

### ***3.3.8 Методика определения массовых выбросов Б(а)П***

Массовые концентрации Б(а)П в ГПП источников загрязнения измеряют для определения массовых выбросов в виде максимально разовых, удельных и валовых. В общем случае массовый выброс Б(а)П ( $M_{БП}$ ,  $\text{г}\cdot\text{с}^{-1}$ ) зависит от его концентрации ( $C_{БП}$ ,  $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$ ) и объемного расхода газа ( $G$ ,  $\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$ ), который находят по линейной скорости потока ( $W$ ,  $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ) и площади сечения газохода ( $S$ ,  $\text{м}^2$ ):

$$M_{БП} = C_{БП} \cdot G = C_{БП} \cdot W \cdot S. \quad (3.4)$$

Концентрация Б(а)П и скорость потока могут быть постоянными или переменными величинами по сечению газохода и во времени выбросов, что необходимо учитывать при усреднении показателей. Для стационарных и

нестационарных потоков установлено, что коэффициент вариации неравномерности распределения Б(а)П по пространству сечения газохода  $V_{HP1}$  незначим на фоне погрешности контроля результатов  $C_{БП}$  ( $V_K$ ). В этом случае пробы отбирают из одной точки сечения газохода, как правило, расположенной в центре. Результаты измерений скорости потока  $W_i$  в разных источниках выбросов также характеризуются незначительными вариациями значений по пространству сечения газохода. Поэтому вместо усредненного значения используют скорости  $W$ , измеренные в одной точке. Чаще параметры  $C_{БП}$  и  $W$  постоянны или слабо меняются по пространству сечения газохода, откуда массовый выброс Б(а)П в фиксированный  $j$ -ый момент времени рассчитывается по формуле

$$M_{БПj} = C_{БПj} \cdot G_j = C_{БПj} \cdot W_j \cdot S \quad (3.5)$$

Усреднение массового выброса Б(а)П для нестационарных процессов с неравномерным распределением  $C_{БП}$  во времени в условиях малых изменений скорости потока  $W$  измерение среднего массового выброса ( $\bar{M}_q$ ) за определенный интервал времени для  $q$ -го режима работы источника рассчитывают по формуле

$$\bar{M}_q = \sum_{j=1}^n M_j / n = G_j \cdot \sum_{j=1}^n C_{БПj} / n = W_j \cdot S \cdot \bar{C}_{БП}, \quad (3.6)$$

где  $n$  – число отобранных проб за период наблюдений,  $\bar{C}_{БП}$  – среднее значение массовой концентрации Б(а)П, выбрасываемой за время работы источника в  $q$ -ом режиме. По формуле (3.6) рассчитывается средняя по пространству и во времени величина  $\bar{M}_q$ , где параметры  $W_j$  и  $S$  источника постоянные.

По значениям массовых выбросов рассчитывают удельные ( $M_{y\partial}$ , г·ед<sup>-1</sup> на единицу продукции, топлива и т.п.) и валовые ( $M_B$ , г·год<sup>-1</sup>) выбросы Б(а)П.

Удельные выбросы рассчитываются по формулам:

$$M_{y\partial} = \frac{\sum_{j=1}^{n-1} M_j \cdot \Delta t_j}{Q} \quad (3.7) \quad \text{или} \quad M_{y\partial} = \frac{\bar{M}_q \cdot t_q}{Q}, \quad (3.8)$$

где  $M_j$ ,  $\bar{M}_q$  – массовые выбросы Б(а)П за мгновенный и определенный интервал времени в условиях  $q$ -го режима работы источника (см. формулы 3.5 и 3.6);  $\Delta t_j$  – интервал времени между  $j$ -м и  $j+1$  замерами, с;  $t_q$  – время работы источника, с;



$n$  – число проб, отобранных за технологический цикл;  $Q$  – единица сырья, энергии, продукции, топлива за период работы источника в  $q$ -том режиме.

Валовые выбросы рассчитываются по формулам:

$$M_B = \sum_{q=1}^g \overline{M}_q \cdot t_q \quad (3.9) \quad \text{или} \quad M_B = \sum_{q=1}^g M_{y\partial} \cdot Q_q, \quad (3.10)$$

где  $g$  – число режимов работы источника за год.

Для нестационарных процессов в условиях сложности и высокой погрешности отбора проб расчет  $M_{y\partial}$  проводят по формуле (3.7), интегрируя мгновенные массовые выбросы Б(а)П за весь технологический цикл. Для выбросов стационарных процессов величину  $M_{y\partial}$  рассчитывают по формуле (3.8). На практике предварительно определяют  $M_{y\partial}$  с последующим расчетом  $M_B$  и учетом значений параметра  $Q$  по формуле (3.10), что повышает точность контроля Б(а)П в нестационарных потоках и экономит затраты трудоемких и не всегда доступных инструментальных замеров. По данному алгоритму в теплоисточниках разной мощности определены удельные выбросы ПАУ на единицу теплоты сгорания ( $M_{y\partial \text{ ПАУ}}, \text{ г} \cdot \text{ГДж}^{-1}$ ) при отборе проб за цикл горения по формуле

$$M_{y\partial} = \frac{\sum_{j=1}^{n-1} M_j \cdot \Delta t_j}{B \cdot Q^r}, \quad (3.11)$$

где  $B$  – масса топлива сожженного в течение цикла,  $г$ ;  $Q^r$  – низшая теплота сгорания топлива,  $\text{ГДж} \cdot \text{г}^{-1}$  (см. глава 4). Зная общее потребление топлива, валовые выбросы вещества в атмосферу рассчитывают по формуле (3.10).

Для повышения точности определения массовых выбросов Б(а)П, которые являются важной экологической характеристикой для расчета платы за загрязнение, необходима оптимизация условий формирования проб. Установленные большие вклады дисперсий  $V_{\text{HP2}}^2$  неравномерного распределения Б(а)П в выбросах в значения  $V_{\text{ОП}}^2$  (соответственно  $V_K^2$ ) могут быть уменьшены путем увеличения числа точечных проб и системы их отбора, включающей отбор проб в установившемся или периодическом технологическом режиме. В зависимости от стационарности выбросов, соответственно значений  $V_K$ , рекомендуются следующие оптимальные формирования числа отбираемых проб.

При отборе проб стационарных во времени выбросов согласно требованиям ОНД-90 [164] необходимо, чтобы время непрерывного контроля загрязняющих веществ составляло не менее одного часа. Поэтому для стационарных газопылевых выбросов Б(а)П в процессах сжигания газа, мазута, смолистых веществ со значениями  $V_K$  от 23 до 35 % (см. табл. 3.4) возможен отбор  $n=3$  проб в течение 20 минут каждая. При необходимости повышения чувствительности определения Б(а)П время отбора одной пробы увеличивается до 30 или 60 минут, а минимальное число отобранных проб равно соответственно  $n=2$  или  $n=1$ . Для источников алюминиевого и строительного производств при отборе проб в течение 10 или 20 минут каждая число проб составит  $n=6$  или  $n=3$  соответственно.

При отборе проб нестационарных во времени выбросов по требованиям ОНД-90 [164] необходимо отбирать пробы в период максимального выброса в течение трех технологических циклов так, чтобы время непрерывного контроля загрязняющих веществ составляло не менее одного часа. Для нестационарных газопылевых выбросов Б(а)П процессов слоевого сжигания твердого топлива, фонарных выбросов электролизного получения алюминия со значениями  $V_K$  от 75 до 123 % (см. табл. 3.4) изучили кинетику (технологические циклы) образования Б(а)П для источников «большой», «средней» и «малой» теплоэнергетики за период горения соответственно около 200, 40 и 20 минут (см. рис. 3.3). В пробах выбросов от источников «малой» теплоэнергетики, отличающихся наиболее нестационарными режимами, в одном технологическом режиме отбирали пробы в течение трех циклов сжигания. В одном цикле каждую из 5–7 проб отбирали в фиксированный момент текущего времени. За начало отсчета принимали момент возгорания загруженной новой порции топлива. Значения случайной погрешности результатов контроля концентраций  $C_{БП}$  для трех циклов выбросов Б(а)П от процессов сжигания дров и угля в домашней печи  $V_K=67$  %, ( $n=17$ ) и угля в котельной  $V_K=44$  % ( $n=31$ ) были однородными  $F=2,4 < F(0,01;16;30)=2,7$ . Среднее значение, равное  $V_K=53$  % ( $n=48$ ), было меньше и статистически значимо отличалось от ранее найденного  $V_K=123$  % ( $n=120$ ) ( $F=5,3 > F(0,01;119;47)=1,9$ ). Поэтому для источников с нестационарным во

времени технологическим процессом и выбросами Б(а)П необходимо проводить отбор проб в течение нескольких технологических циклов, что снижает погрешность контроля  $C_{БП}$ . В источниках «средней» и «малой» теплоэнергетики с нестационарными выбросами и возможностью отбора проб только в течение 5 или 10 минут их оптимальное число равно 12 или 6 соответственно.

Большая погрешность результатов контроля содержаний Б(а)П в выбросах при последовательном отборе проб в нестационарных (периодических) потоках, а также трудоемкость их контроля в нескольких (не менее трех) технологических циклах могут быть устранены путем предварительного определения массовых удельных выбросов ПАУ по формулам (3.7) или (3.11). Эти показатели нужны для точных оценок экологических показателей – валовых выбросов веществ.

Погрешности измерения концентрации  $C_{БП}$  одной пробы оценивают с помощью погрешности определения массы Б(а)П в пробе ( $V_{Rl}$ ), а погрешности результатов контроля  $\bar{C}_{БП}$  несколькими пробами в виде  $V_{\bar{c}}$ , выраженные через значения  $V_K$  (см. табл. 3.3). Погрешности измерения массового выброса  $\bar{M}_{q, БП}$  определяются погрешностями значений  $V_K$  (или  $V_{\bar{c}}$ ), так как согласно формуле (3.6) погрешностями, обусловленными неточностью измерения скорости потока ( $V_W$ ) и площади сечения ( $V_S$ ) в газоходе, можно пренебречь. На фоне значений  $V_K$  (или  $V_{\bar{c}}$ ), составляющих 23–123 % (см. табл. 3.3), вклады погрешностей величин  $V_W$  и  $V_S$ , равные соответственно 2,5 % (см. Приложение В) и 4 % [164], незначимы.

### **3.4 Погрешность контроля содержания ПАУ в газопылевых выбросах**

Погрешность контроля концентраций ПАУ, твердых и смолистых веществ оценили в выбросах от источников электролизного цеха получения алюминия (см. п. 3.3.1, рис. 3.2). Результаты определения содержаний и контроля в виде коэффициентов вариации  $V_K$  веществ на «входе», «выходе» дымовых труб и в выбросах «аэрационного фонаря» («АФ») приведены в табл. 3.6. Сравнение дисперсий  $V_K^2$  по F-критерию между разными ПАУ для всех трех источников показало, что внутри каждого источника дисперсии однородны.

Таблица 3.6 – Массовые концентрации, погрешности контроля и отбора проб ПАУ, смолистых и твердых веществ (СВ и ТВ) в выбросах в атмосферу от источников («вход», «выход», «АФ») электролизного цеха алюминиевого производства

ПАУ, ЗВ	Диапазон концентраций			Погрешность контроля, $V_K, \%$			Погрешность отбора пробы, $V_{OIT} = \sqrt{V_K^2 - V_{АН}^2}, \%$			Погрешность распределения в потоке $V_{HP} = \sqrt{V_{ОП}^2 - V_{АОГ}^2}, \%$		
	«ВХОД», мг/м <sup>3</sup>	«ВЫХОД», мг/м <sup>3</sup>	«АФ», мкг/м <sup>3</sup>	«ВХОД»	«ВЫХОД»	«АФ»	«ВХОД»	«ВЫХОД»	«АФ»	«ВХОД»,	«ВЫХОД», мг/м <sup>3</sup>	«АФ», мкг/м <sup>3</sup>
Фен	(0,9–6,1)	(4,0–5,1)	(4–106)	74	11	108	73	4,6	107	73	3,5	107
А	(0,2–1,2)	(0,6–1,1)	(4–28)	71	25	140	70	23	140	70	23	140
Флу	(1,1–11)	(7,3–8,9)	(13–153)	82	11	118	81	4,6	118	81	3,5	117
П	(2,1–11)	(6,1–10)	(16–160)	67	26	122	66	24	122	66	24	121
Б(а)А	(0,3–2,1)	(0,5–0,9)	(6–32)	75	29	145	74	27	145	74	27	144
Хр	(0,5–5,1)	(1,5–1,9)	(2–36)	82	12	110	81	6,6	109	81	5,9	109
Б(в)Флу	(1,2–3,6)	(0,6–0,8)	(2–24)	50	14	88	49	9,8	87	49	9,3	87
Б(к)Флу	(0,2–1,2)	(0,1–0,3)	(2–14)	71	50	129	70	49	129	70	49	129
Б(а)П	(0,3–2,9)	(0,2–0,4)	(4–30)	81	24	127	80	22	127	80	22	127
БензПер	(0,2–2,2)	(0,1–0,3)	(2–12)	83	47	130	82	46	130	82	46	130
ИндПер	(0,1–1,7)	(0,1–0,2)	(1–11)	89	11	130	88	4,6	130	88	3,6	130
	(n=12)	(n=5)	(n=24)									
СВ, мг/м <sup>3</sup>	(65–205) (n=12)	(57–79) (n=5)	(1,3–3,5) (n=29)	52	16	46	51	11	44	50	10	44
ТВ, мг/м <sup>3</sup>	(550– 1590) (n=12)	(270–370) (n=12)	(20–56) (n=29)	48	16	211	46	11	211	46	10	211

Примечание.  $V_{АН}^2$  – дисперсии, характеризующие воспроизводимость анализа проб на содержание ПАУ, смолистых и твердых веществ, равные соответственно 10 [48], 12 [328] и 12 % [328];  $V_{АОГ}^2$  – дисперсии, характеризующие погрешность измерений аппаратуры при отборе проб, равные 3–5 %.

Следует отметить хорошую прецизионность между значением  $V_K=24\%$  ( $n=5$ ) для Б(а)П в дымовой трубе на «выходе» в данном эксперименте и значением, полученным для разных труб и в разное время  $V_K=23\%$  ( $n=51$ ).

Значения  $V_K$  контроля индивидуальных ПАУ, смолистых и твердых веществ для источников дымовых труб («вход» и «выход») не зависят от соединения – значения дисперсий  $V_K^2$  по F-критерию однородные. Для «аэрационного фонаря» погрешность контроля веществ снижается в ряду: твердые, индивидуальные ПАУ, смолистые – между их дисперсиями значимые расхождения. Сравнение однородности дисперсий контроля веществ  $V_K^2$  по F-критерию в разных источниках имеет для всех веществ снижение погрешности в ряду: «аэрационный фонарь», дымовые трубы на «входе» и «выходе».

На основе найденных и предварительно оцененных дисперсий соответственно контроля  $V_K^2$  и анализа  $V_{АН}^2$  по формуле (3.1) рассчитаны погрешности отбора проб  $V_{ОП}$ . Они практически не отличаются от погрешностей контроля в источниках дымовой трубы на «входе» и «аэрационного фонаря».

В соответствии с расчетом по формуле (3.2) и учетом погрешности измерений на аппаратуре отбора проб  $V_{АОП}^2$  оценены коэффициенты вариации неравномерности распределения веществ в потоке выбросов  $V_{НР}$  (см. табл. 3. 6).

Значения  $V_{НР}$  показывают их существенные вклады в погрешность результатов контроля содержания веществ, особенно для «аэрационного фонаря» и дымовой трубы «вход». Эти результаты согласуются с технологическим режимом работы электролизеров с периодическими выбросами веществ соответственно в воздух рабочей зоны цеха и в систему очистки. Высокие погрешности  $V_K$  результатов контроля содержания вещества снижают точность оценок массовых выбросов, от которых зависит плата за загрязнение атмосферы.

### 3.5 Выводы

1. Предложены и апробированы планы экспериментов для оценивания погрешности отбора проб: планирование эксперимента по схеме двухфакторного дисперсионного анализа и расчет для группы проб дисперсии погрешности

контроля  $V_K^2$  с предварительным оцениванием дисперсии методики анализа  $V_{АН}^2$ .

2. Оценены погрешности отбора проб почв на содержание Б(а)П и других веществ с помощью планирования эксперимента по схеме двухступенчатого дисперсионного анализа. Установлено, что для повышения достоверности оценивания  $V_{ОП}$  необходимо учитывать неравномерность распределения в объекте контроля аналита и точность результатов его анализа.

3. Определены погрешности  $V_K$  результатов контроля концентраций Б(а)П  $C_{БП}$  в выбросах в атмосферу от разных производств и технологических процессов. Установлено, что на фоне значений  $V_K$  23–123 % вкладами в них погрешностей анализа  $V_{АН}$  7–16 % можно пренебречь. В данном случае погрешность результатов контроля определяется погрешностью отбора проб  $V_{ОП}$ , составляющей 22–123 %.

4. Изучены возможные составляющие погрешностей  $V_{ОП}$  отбора проб. Установлены незначимые вклады в нее погрешностей, обусловленные нестабильностью работы измерительной аппаратуры и условий отбора проб  $V_{АОП}$  2,5–3 %, возможными потерями Б(а)П  $V_{ПТ}$  в процессе отбора проб, неравномерным его распределением по пространству сечения газохода  $V_{НР1}$  9%. Показано, что основной вклад в значения  $V_{ОП}$  может вносить погрешность, обусловленная неравномерным распределением Б(а)П в нестационарных выбросах во времени  $V_{НР2}$  21–122 %. На примере периодических циклов выбросов от процессов слоевого сжигания твердого топлива в теплоисточниках «малой» и «средней» мощности показано снижение погрешности результатов контроля концентраций Б(а)П  $V_K$  от 123 до 53 % путем отбора проб в течение нескольких технологических циклов по сравнению с последовательным способом отбора группы проб. Наименьшие значения  $V_K$  определены в стационарных выбросах процессов сжигания газа, мазута, смолистых веществ 23–35 %.

5. Изучены зависимости погрешностей отбора проб выбросов Б(а)П от факторов их формирования: природа и температура выбросов; скорость и время отбора пробы (объем); тип сорбционного материала и способ фильтрации (внутренняя, внешняя). Показано, что оптимальными условиями отбора выбросов с диаметром частиц более 5 мкм и с температурами в газоходе до 150 °С являются

способ внутренней фильтрации с применением сорбционных материалов и аэрозольных фильтров (АФАС-ПАУ). Для выбросов с диаметром частиц менее 5 мкм и с температурами в газоходе выше 150 °С эффективнее использовать способ внешней фильтрации с предварительным охлаждением потока и абсорбционным улавливанием паров ПАУ органическими растворителями. Эффективность улавливания Б(а)П фторопластовой стружкой при температуре в газоходе более 250 °С в два раза ниже, чем стекловолокном. Оптимальный диапазон значений объемного расхода газа равен 8–12  $\text{дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ . Для неравномерных выбросов с высокими значениями  $V_K$  целесообразно увеличение объема (времени отбора), числа отбираемых проб и измерение технологических циклов. Для низкотемпературных периодических выбросов погрешность отбора проб на содержание Б(а)П примерно в два раза меньше при внутренней фильтрации. При отборе высокотемпературных выбросов оба способа обеспечивают одинаковую погрешность, поэтому из-за простоты и экспрессности целесообразней использовать отбор проб методом внешней фильтрации.

6. Оценены погрешности результатов контроля  $V_K$  концентраций,  $V_{ОП}$  отбора проб и неравномерности  $V_{НР}$  распределения в потоке 11 ПАУ, твердых и смолистых веществ в разных источниках электролизного цеха. Установлена зависимость данных показателей от стационарности технологического процесса: значения  $V_K$  снижаются от 211 до 11 % с увеличением стационарности выбросов от «аэрационного фонаря» к дымовым трубам «до очистки» и «после очистки». В аэрационных выбросах наибольшие значения  $V_K$  были у твердых веществ (211 %), далее у индивидуальных ПАУ (88–145 %) и смолистых веществ (46 %).

7. Предложена методика оценивания максимальных ( $M$ ), удельных ( $M_{yд}$ ) и валовых ( $M_B$ ) массовых выбросов Б(а)П (и ПАУ) от организованных источников загрязнения. Показано, что погрешность определения данных показателей зависит от погрешностей контроля концентрации Б(а)П  $V_K$  ( $\bar{C}$ ) в потоках с учетом их свойств, особенно режима стационарности технологического процесса. Рекомендованы оптимальные условия отбора проб разных потоков, включая определение удельных массовых показателей для периодических выбросов ПАУ.

## ГЛАВА 4 ИСТОЧНИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАУ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ЭКОСИСТЕМАХ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

### 4.1 Объекты, методы и методики, показатели исследования

#### 4.1.1 Общая характеристика Южного Прибайкалья

Природная и административно-хозяйственная характеристика региона Южного Прибайкалья и его экологические проблемы приведены в п. 1.5.

#### 4.1.2 Объекты природных и антропогенных сред

Объектами исследований были атмосферный воздух, снеговой и почвенно-растительные покровы, поверхностные и грунтовые воды, донные отложения природных, агро- и урбоэкосистем. Атмосферный воздух, снеговой покров городов Шелехов и Иркутск, пос. Усть-Кут анализировали в период 1992–1995 гг. Воды и донные отложения рек и водоемов Южного Прибайкалья изучены в период 1983–1999 гг., а почвы, растительные материалы – в период 1992–2010 гг. Почвы лесные, с.-х. пастбища, пашни и залежи, урбанозёмы исследовали из поверхностных слоев (0–2, 0–5, 0–10, 0–20 см) в виде точечных или смешанных проб, а также из вскрытых почвенных разрезов по генетическим горизонтам.

Почвенный покров агроэкосистем представлен серыми лесными, дерново-подзолистыми (и борowymi супесями), дерново-карбонатными, луговыми почвами и черноземами. В меньшей степени вовлечены в пашню аллювиальные дерновые почвы. Морфогенетически измененные и химически загрязненные почвы урбоэкосистем и техносфер отнесены к техноземам. Определены основные свойства исследуемых типов почв (табл. 4.1). В них средние показатели  $pH$  близки к верхним границам значений, полученных до 60-х годов XX века [337]. Тогда максимальное значение  $pH$  пахотных лесных серых почв не превышало 7,0, а в настоящее время это значение сдвинуто в щелочную область. Аналогичная тенденция сохранялась и для других типов почв, особенно техноземов с максимальными значениями  $pH$  от 8,0 до 8,7. Это обусловлено техногенными выбросами, например, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [338].



Таблица 4.1 – Основные свойства поверхностных слоев почв агроэкосистем Южного Прибайкалья [339]

Тип почвы (n – число проб)	рН водный	C <sub>орг</sub>	N <sub>орг</sub>	C/N	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	ЕКО
		%			мг-экв/100 г		
Черноземы (n=7)	7,4* (6,1–8,4)	4,90 (2,86–12,63)	0,37 (0,33–0,45)	9,3 (8,7–9,9)	26,9 (9,8–44,4)	13,6 (н/о–24,0)	45,7 (28,7–79,3)
Серые лесные (n=33)	6,6 (5,5–8,4)	2,46 (0,88–10,38)	0,19 (0,09–0,57)	10,8 (7,7–21,4)	14,7 (6,0–35,8)	8,7 (2,0–22,0)	26,0 (14,4–47,1)
Дерново-карбонатные (n=6)	7,5 (5,9–8,1)	1,39 (0,82–2,78)	0,11 (0,08–0,14)	10,7 (8,8–12,2)	12,9 (9,8–15,6)	4,7 (н/о–9,0)	21,5 (13,4–29,2)
Луговые (n=12)	7,4 (6,2–8,7)	7,90 (2,14–18,38)	0,66 (0,26–1,33)	12,3 (11,8–13,2)	22,0 (14,2–36,0)	14,1 (4,0–30,0)	40,6 (23,4–57,3)
Дерново-подзолистые (n=8)	6,7 (5,2–8,0)	2,28 (0,42–8,26)	0,09 (0,06–0,11)	10,9 (7,0–15,8)	7,2 (2,6–11,0)	3,8 (н/о–7,0)	13,0 (3,5–7,2)
Аллювиальные дерновые (n=4)	7,5 (6,3–8,5)	1,80 (0,67–3,10)	0,15 (0,06–0,24)	9,9 (8,5–11,2)	10,0 (5,4–14,6)	3,0 (1,0–4,0)	17,1 (12,2–23,3)
Техноземы (n=7)	7,8 (7,0–8,6)	4,00 (1,30–10,10)	не опр.	не опр.	9,5 (5,4–20,2)	6,7 (н/о–19,0)	23,7 (8,2–37,1)

Примечание.

\* среднее арифметическое значение (мин. – макс.);

н/о – не обнаружено.

Содержание  $C_{орг}$  в серых лесных почвах сильно варьирует по сравнению с данными работы [337], изменяющимися в разных подтипах серых лесных почв Лено-Ангарской лесостепи в пределах 1,48–5,8 %. Высокие  $C_{орг}$  наблюдаются в почвах, отобранных вблизи алюминиевого завода, в источниках выбросов которого содержатся органические смолистые вещества. В других типах почв средние значения  $C_{орг}$ , так же как и  $N_{орг}$ , занижены по сравнению с ранее известными [338], но значения C/N оптимальные (10–11). Обменные катионы и показатель ЕКО в почвах имеют невысокие величины. Максимальные значения свойственны серым лесным, луговым и черноземным почвам.

Наибольшие изменения показателей почв  $pH$  и  $C_{орг}$  относительно прошлого века возможны в результате антропогенной деятельности. Такой характер направленности протекающих в почвах процессов служит основанием для новой диагностики почв в рамках существующей классификации. Однако без выяснения степени техногенного воздействия на почвы, проведение уточнения считаем не целесообразным. Поэтому используются прежние наименования почв, кроме техноземов, у которых профиль почвы претерпел антропогенные изменения.

Растительными объектами исследований были надземные дикорастущие и культурные растения: овес, травы, корне- и клубнеплоды, растительная ветошь, органические остатки. У древесных растений исследовали отдельные органы (древесина стволов, кора, хвоя и листья).

#### ***4.1.3 Объекты техногенных сред***

Техногенные объекты включают организованные газопылевые выбросы (потoki) промышленных и автотранспортных источников загрязнения атмосферы, воздух рабочей зоны, сточные воды (СВ), отходы в виде твердых частиц от источников теплоэнергетики; производств алюминия, стройматериалов и нефтехимии; отопительных и автомобильных систем; очистных сооружений в промышленных зонах городов Южного Прибайкалья на период 1992–2004 гг.

*Источники выделения теплоэнергетики* представлены котлоагрегатами, отличающимися разными способами сжигания жидкого (мазут марки М-100) и

твердого (уголь, дрова) топлива. Пылеугольные котлы типа БКЗ-420, БКЗ-75-39 ФБ, ТП-85 производительностью более 50 МВт отнесены к «большой» теплоэнергетике. В них реализуется факельный (камерный) способ сжигания мелких частиц угля в воздушном потоке стационарного режима горения со средним значением коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ , равным 0,95–1,05.

Слоевые угольные котлы типа ТП-30, КВТС-20, ДКВР-4, КЕ-10, КЕ-4 производительностью от 5 до 50 МВт отнесены к «средней» теплоэнергетике. В них сжигается уголь слоевым способом с техническими усовершенствованиями в виде механической подачи топлива, поддува воздуха, наличия системы очистки.

Теплоэнергетика «малой» мощности до 5 МВт, предназначенная для отопления небольших районов, представлена водогрейным котлом с неподвижной колосниковой решеткой тепловой мощностью 0,8 МВт с ручной загрузкой угля и слоевым способом его сжигания (тип НРС-18 с площадью решетки 1,8 м<sup>2</sup>), мазутными котлами мощностью 1 МВт с механическими форсунками (ДКВР-10, ДКВР-6,5), а также кирпичной домовой печью типовой конструкции с тепловой мощностью 0,035 МВт. В слоевом котле и домовой печи, характеризующимися слоевым способом сжигания топлива и нестационарным режимом горения, испытаны угли каменные (черемховский, тугнуйский) и бурые (бородинский, азейский, мугунский), а также дрова сосны в домовой печи. Сжигание проводится при периодическом забросе топлива. В источниках используется естественная тяга, величина которой зависит от температуры дымовых газов. Поэтому для обеспечения необходимой точности результатов наблюдений повышаются требования к частоте и синхронности измерений в течение цикла горения порции топлива. Расход воздуха в течение цикла горения постоянный. Мазутные котлы оборудованы дымососом, что обеспечивает стабильность процесса горения.

*Источники выбросов производства алюминия* (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ») представлены дымовыми трубами электролизных цехов до («вход») и после системы очистки («выход»), аэрационным фонарем. Получение алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами на основе каменноугольных пеков с верхним токоподводом сопровождается образованием анодных возгонов

из газов, твердых частиц, продуктов пиролиза пеков, которые распределяются между двумя потоками. Один поток собирается колокольным газосборником и отсасывается в горелки, откуда продукты сгорания поступают в двухступенчатую систему очистки («сухая» в электрофильтрах и «мокрая» с пенно-вихревым промывателем), а затем выбрасываются в атмосферу из дымовых труб. Поток, не попавший в систему отсоса и очистки, выделяется в корпус цеха и через проемы аэрационного фонаря в атмосферу. Таким образом, электролизный цех имеет два источника выбросов в атмосферу – дымовые трубы и аэрационный фонарь.

Изучены очищенные выбросы от дымовых труб («выход») электролизных цехов (источники №№ 0002, 0003, 0006, 0008) и цеха анодной массы (источник № 0052). Детальнее изучены четыре дымовые трубы на «входе» в систему очистки, собирающие газопылевые потоки от электролизеров корпусов № 7 и № 8; одна дымовая труба на «выходе» от этих корпусов (№ 0007); половина аэрационного фонаря электролизного корпуса № 7 (№ 0015) (см. п. 3.2.1, рис. 3.2).

*Источники выбросов производства стройматериалов* представляют собой установки асфальто-бетонные (УАБ): ДС 117-2к, СИ 601, Тельтомат и установки вспученного перлита (УВП) разных конструкций. В них обжигают перлитную пыль, щебень, гравий, золу с помощью мазута. В выбросах содержатся продукты сгорания топлива, несгоревшие частицы. Печи снабжены циклонами очистки от пыли. Производство асфальто-бетонной смеси включает дозирование материалов, сушку и нагрев их в сушильном барабане-печи, перемешивание компонентов с нефтебитумом, подачу готовой горячей при 100–160 °С смеси в бункеры.

*Источники выбросов нефтехимического производства* (ОАО «АНХК») – установки и печи сжигания газа, мазута, промышленных стоков, а также печи термического коксования угля, пиролиза, получения гудрона, битума, крекинга.

*Источники выбросов от автотранспорта* – выхлопные трубы легковой (УАЗ-469) и грузовой (КаМАЗ 5320) автомобилей соответственно с бензиновым и дизельным двигателями. Объекты анализа также образцы сажи, отобранные в составе выбросов в режиме свободного ускорения и из выхлопных труб разных марок грузовых автомашин с дизельными двигателями.

#### 4.1.4 Определяемые компоненты

Кроме Б(а)П и приоритетных ПАУ изучены F, As и тяжелые металлы (Ti, Mn, Fe, V, Ni, Zn, Pb) (см. табл.1.5). В источниках выбросов разных производств определяли сажу, смолистые и твердые вещества.

#### 4.1.5 Методы и методики анализа

Определяли Б(а)П и ПАУ с помощью методов НТЛ и ВЭЖХ. В связи с отсутствием на начало наших работ аттестованных МВИ массовых концентраций Б(а)П в разных объектах были разработаны методики с помощью метода НТЛ на приборе «Hitachi 650-10S» с использованием ГСО состава Б(а)П (см. главы 2, 3).

Фтор водорастворимый ( $F_{\text{вр}}$ ) в почвах и валовой (F) в растениях определяли ионселективным методом с помощью фторид электрода «Элит-221» (Россия) по методикам [340, 341]. Погрешность измерения составляла  $\pm 25\%$  при  $P=0,95$  для F в почве от 2 до  $200 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ , предел определения  $0,75 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ . В растениях при концентрации F до  $10 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  погрешность равна  $\pm 30\%$ , более  $10 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1} \pm 20\%$ . Правильность результатов анализа растений оценивали с помощью ГСО.

Валовое содержание ТМ в почве и растениях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском спектрометре VRA-30 (Карл Цейс, ГДР): рентгеновская трубка с Rh-анодом работала в режиме – напряжение  $V=40 \text{ кВ}$ , сила тока  $I=40 \text{ мА}$ ; кристалл-анализатор – LiF (200), детектор излучения – сцинтилляционный. Воспроизводимость характеризовали коэффициентами вариации  $V_{\text{в}}, \%$ : Ti – 5,5, Mn – 3,6, Fe – 2,5, V – 12, Ni – 6,4, Zn – 3,9, As – 30, Pb – 16 с пределами обнаружения ( $C_{0,997}$ ) Mn, Fe, V, Ni, Zn, As и Pb равными соответственно 6, 5, 10, 2, 1, 5 и  $3 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Анализы выполнены сотрудниками «Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований Иркутского государственного университета (ИГУ)» к.х.н. О.М. Карпуковой и к.х.н. Е.Н Коржовой под руководством профессора, д.т.н. А.Н. Смагуновой.

В почвах определяли [339]:  $pH$  водный и солевой на потенциометре “Иономер универсальный ЭВ-74”; гидролитическую кислотность по Каппену;  $C_{\text{орг}}$  мокрым сжиганием по методу Тюрина в модификации Б.А. Никитина;  $N_{\text{орг}}$ ;

обменные катионы ( $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$ ); емкость катионного обмена (ЕКО) и степень насыщенности основаниями;  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на пламенном фотометре FLAPHO 4. Анализы выполнены аспиранткой ИГУ И.А. Рябчиковой.

Твердые и смолистые вещества, содержащие ПАУ в электролизных выбросах, определяли весовым методом с погрешностью  $\pm 25\%$  при  $P=0,95$ , а также расчетно-балансовым методом (ОАО «Сиб ВАМИ») [328].

#### 4.1.6 Интегральные показатели химического загрязнения почв

Загрязнение почв оценивали интегральными *геохимическими* показателями  $H^*_{C_{\text{фр}}}$  (ГОСТ 17.4.3.06-86),  $Z_C$  (МУ 2.1.7.730-99) и *ИЗП* (индекс загрязненности почв), рассчитываемыми соответственно по формулам:

$$H^*_{C_{\text{фр}}} = \sum_{j=1}^m H_{C_{\text{фр}j}} \quad (4.1)$$

$$Z_C = \sum_{j=1}^m K_{C_j} - (m-1) \quad (4.2)$$

$$\text{ИЗП} = \sum_{j=1}^m \frac{\bar{C}_j - C_{\text{фр}j}}{C_{\text{фр}j}} \quad (m=6), \quad (4.3)$$

где  $H_{C_{\text{фр}j}} = K_{C_j}$  – коэффициенты концентрации вещества в почве, равные  $\bar{C}_j / C_{\text{фр}j}$ , а  $\bar{C}_j$  и  $C_{\text{фр}j}$  – соответственно средняя и фоновая региональная концентрация  $j$ -го вещества;  $m$  – число определяемых веществ.

Интегральный показатель  $H^*_{C_{\text{ПДК}}}$  (ГОСТ 17.4.3.06-86) загрязнения почв относительно *гигиенических* норм рассчитывали по формуле

$$H^*_{C_{\text{ПДК}}} = \sum_{j=1}^m K_{O_j} = \sum_{j=1}^m \bar{C}_j / C_{\text{ПДК}}, \quad (4.4)$$

где  $K_{O_j}$  – коэффициент опасности  $j$ -го вещества, учитывающий его ПДК ( $C_{\text{ПДК}}$ ).

#### 4.1.7 Канцерогенная активность

Канцерогенную активность суммы ПАУ ( $A^K_{\Sigma\text{ПАУ}}$ ) определяют по формуле

$$A^K_{\Sigma\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^m K_{\text{ПАУ}i} \cdot C_{\text{ПАУ}i}, \quad (4.5)$$

где  $K_{\text{ПАУ}i}$  – коэффициент канцерогенной активности  $i$ -го ПАУ относительно Б(а)П (см. табл.1.3);  $C_{\text{ПАУ}i}$  – массовая концентрация  $i$ -го ПАУ в объекте;  $m$  – число ПАУ.

#### **4.1.8 Математическая обработка результатов исследований**

Результаты представляли в виде среднеарифметических и экстремальных (мин.–макс.) значений из n-го числа проб. Разброс относительно средней величины ( $\bar{X}$ ) характеризовали стандартным отклонением (S) и коэффициентом вариации (V). Параметры линейных зависимостей и их коэффициенты корреляции ( $r_{xy}$  при числе степеней свободы  $f=n-2$ , где  $\alpha$  –уровень значимости) рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК) с помощью стандартных программ ЭВМ. Применяли критерии t-Стьюдента, F-Фишера, В-Бартлета [322].

Для количественного оценивания неравномерности распределения веществ по пространству рассчитывали коэффициент вариации  $V_{HP}$  (%) по формуле [333]:

$$V_{HP}^2 = V_{\Sigma}^2 - V_{AH}^2, \quad (4.6)$$

где  $V_{\Sigma}^2$  – дисперсия значений массовых концентраций ( $X_i$ ) вокруг  $\bar{X}$ ;  $V_{AH}^2$  – дисперсия результатов анализа. Однородность дисперсий оценивали по критерию F-Фишера. Если дисперсии однородны, то вещество равномерно распределено, если нет, то неравномерность распределения рассчитывается по формуле (4.6).

Карты распределения Б(а)П в почвенном покрове выполнены с помощью программ Arc View GIS 3.2a, ArcMap и Corel DRAWx 3.

Определение Б(а)П и ПАУ проведены с помощью методов НТЛ и ВЭЖХ в аккредитованной «Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований ИГУ» (№ РОСС RU. 0001.510099). Результаты измерений статистически обрабатывали с помощью разных критериев при  $\alpha < 0,05$ .

## **4.2 Источники выделения**

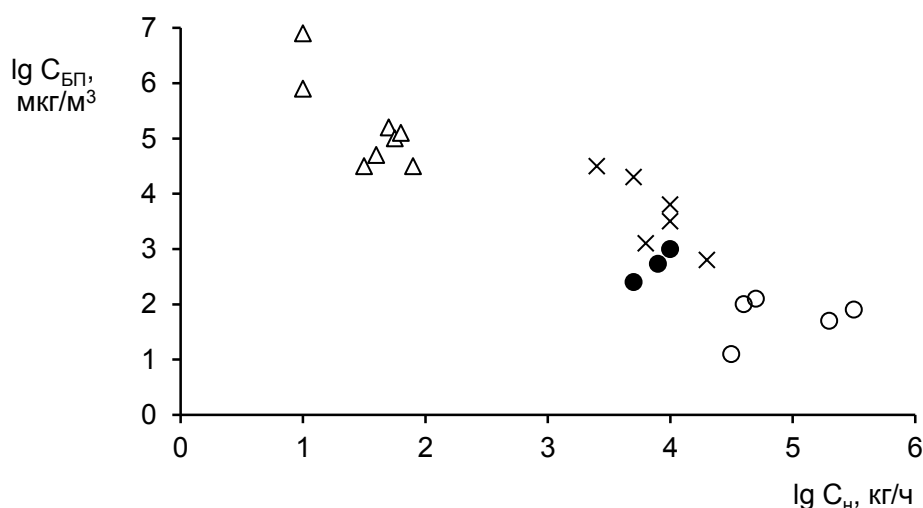
Источники выделения ПАУ представлены производствами, отопительной и транспортной системами, типичными для Сибири и Дальнего Востока.

### **4.2.1 Теплоэнергетика и отопительные системы**

В теплоисточниках разной мощности массовые показатели Б(а)П варьируют в диапазоне нескольких порядков величин в зависимости от способа и режима сжигания, вида топлива, наличия системы очистки (табл. 4.2; рис. 4.1).

Таблица 4.2 – Содержание Б(а)П в теплоисточниках разной мощности

Теплоэнергетика. Источники выделения	Количественный показатель (n – число проб)		
	массовая концентрация, нг·м <sup>-3</sup>	выброс	
		массовый, г·с <sup>-1</sup>	удельный, г·ГДж <sup>-1</sup>
«Большая» (более 50 МВт). Пылеугольные котлы: БКЗ-420; БКЗ-75-39 ФБ; ТП-85	5–150 (n = 48)	0,0000002– 0,000008	0,000003– 0,000013
«Средняя» (от 5 до 50 МВт). Слоевые угольные котлы: ТП-30; КВТС-20; ДКВР-10; КЕ-10; КЕ-4; ДКВР-4	600–50000 (n = 35)	0,000004– 0,000250	0,00013
«Малая» (до 5 МВт). Слоевые котлы: НРС-18 Домовые печи	1000–10000000 (n = 150)	0,0000001– 0,006000	0,032–0,287 (угли) 0,263–0,929 (угли) 0,0183 (дрова)
Мазутные котлы: ДКВР-10; ДКВР-6,5	100–1000 (n = 25)	0,000001– 0,000006	0,0003



«Большая» (o), «средняя» (x) и «малая» ( $\Delta$ ) теплоэнергетика, (•) – мазутные котлы

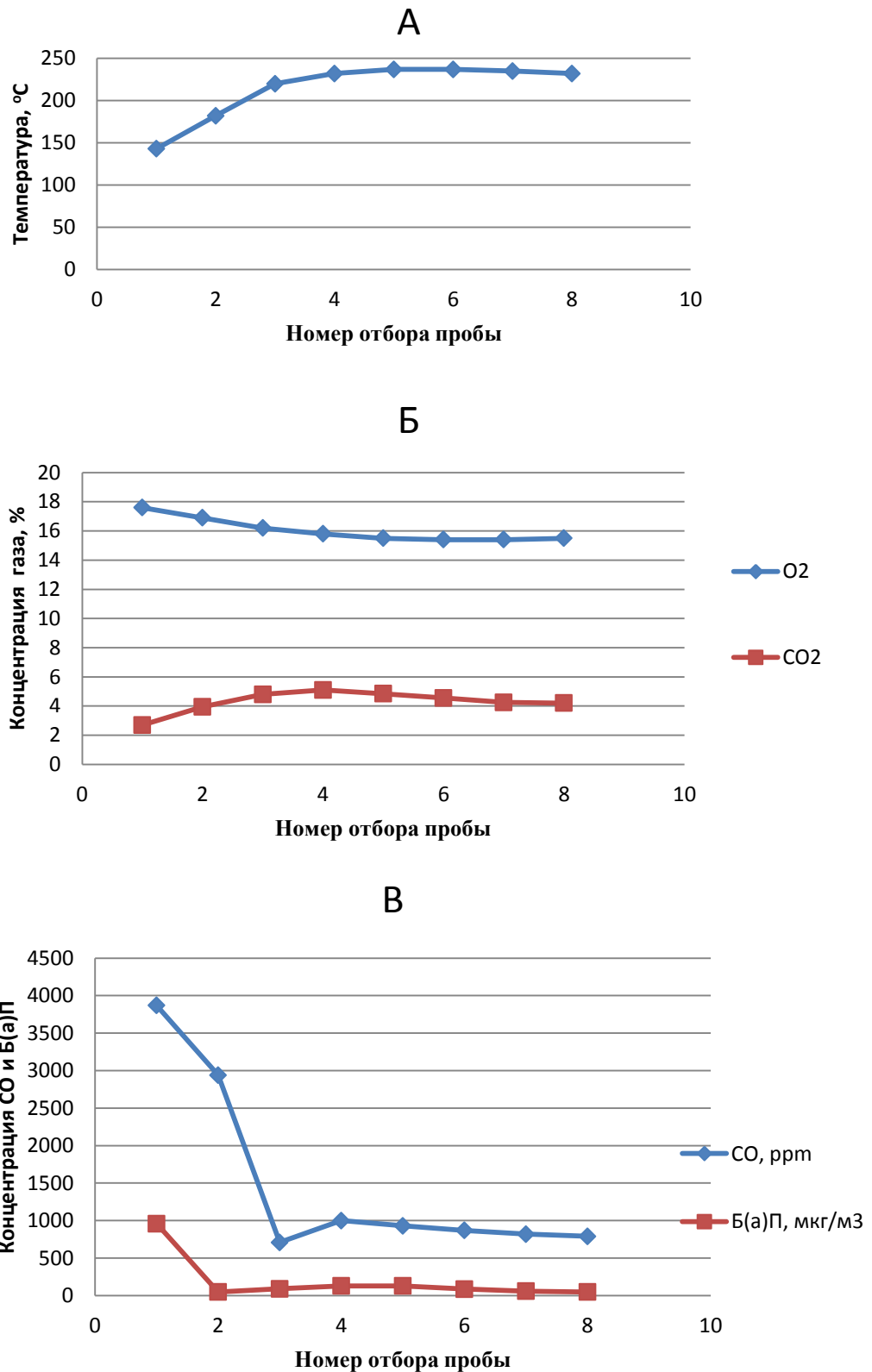
Рисунок 4.1 – Зависимость массовой концентрации Б(а)П от нагрузки котлов

Пылеугольные котлы «большой» теплоэнергетики с камерным способом сжигания отличаются следовым образованием Б(а)П, близким к работающим на мазуте котлам. В них обеспечивается хороший контакт кислорода воздуха с топливом и полное его сгорание в условиях стационарного режима. Котлы «средней» мощности с периодическим режимом горения угля имеют большие содержания Б(а)П в дымовых выбросах. Слоевой способ не дает полного контакта топлива с кислородом и образует продукты неполного сгорания – СО, сажа, ПАУ.



Самые высокие количества Б(а)П наблюдаются в теплоисточниках «малой» мощности – слоевых котлах и домовых печах с механической и ручной подачей твердого топлива. В источниках с периодической ручной загрузкой угля и дров изучена кинетика изменения параметров процесса за цикл сжигания (рис. 4.2). Вначале происходит прогрев топлива, затем выход из него летучих органических веществ, образование продуктов горения и коксового остатка с последующим их сгоранием. Продолжительность каждой стадии и время цикла горения зависят от типа топki и наименьшие у домашней печи: 15–25 минут (см. рис. 3.3). Кинетика образования продуктов неполного сгорания показывает, что их выход зависит от условий горения, в которых важны фракционный состав и нагрузка угля, температурный режим и концентрация кислорода в слое и объеме топki. В начале горения концентрация веществ на порядок и более превышает ее среднее значение в оставшееся время цикла. Неполное сгорание веществ в начальной фазе, индикаторами которой в уходящих газах являются высокие концентрации СО и коррелирующие с ними ПАУ, обусловлено низкой температурой в слое и топке в целом даже при самых высоких концентрациях кислорода.

В процессе горения в топке создаются условия для полного сгорания веществ: достаточное количество кислорода и высокая температура. После интенсивного горения наступает третья стадия – выгорание коксового остатка и образовавшихся ПАУ. По мере выгорания угля температура в топке, достигнув максимума, начинает снижаться. При этом регистрируется небольшой рост концентраций СО и ПАУ, несмотря на наличие в топке кислорода. В данной фазе горения топлива окисление веществ лимитируется не процессами диффузии кислорода, а кинетикой реакций, т. е. температурой. Исследования показали, что чем в более холодную топку осуществляется загрузка твердого топлива и чем больше масса одновременно загружаемого топлива, тем выше максимальные концентрации СО и ПАУ и продолжительнее интервал пиковых выбросов соединений, которые соответствуют стадии пиролиза топлива. Для уменьшения выбросов ПАУ нужно форсировать прохождение этой стадии, например, более частой подачей небольших порций топлива в горячую топку. При затягивании ее,



Время отбора пробы 1 минута, интервал между отборами – 2 минуты.

Рисунок 4.2 – Средние изменения температуры (А), газов и Б(а)П (Б, В) в дымовых выбросах за цикл горения угля в домашней печи

что часто имеет место на практике при забросе больших порций угля в холодную топку или работе котла на низких нагрузках, выбросы ПАУ сильно возрастают. На середине цикла горения топлива фиксируется слабый пик образования ПАУ (см. рис. 3.3 В и 4.2), хотя в это время значения температур в слое и в газовом объеме над слоем высокие. Причина роста концентраций ПАУ и СО обусловлена недостаточной скоростью подвода кислорода к слою. Оптимальными условиями будут сжигание угля в виде мелких фракций в слое с хорошей проницаемостью для воздуха, достаточной нагрузкой топki для обеспечения высокой температуры.

При слоевом сжигании топлива ПАУ скорее образуются путем синтеза при газофазном окислении летучих соединений (*de novo*), чем вследствие неполной деструкции углеродной матрицы топлива. Предшественниками ПАУ являются непредельные органические продукты термической деструкции топлива. При хороших условиях горения угля в слое снижаются выбросы ПАУ, что достигается поддержанием высокой температуры и избытка воздуха в слое путем сжигания сортированного угля с периодической шуровкой слоя. Однако в этих условиях возрастают концентрации оксидов азота  $\text{NO}_x$ .

По предложенной методике (см. п. 3.3.8) и замерам 3–4 технологических циклов определены удельные выбросы ПАУ с погрешностью контроля 30 % (табл. 4.3). Доля Б(а)П в составе идентифицированных соединений зависит от типа источника, вида и марки топлива. Удельные выбросы ПАУ во всех случаях больше определяются видом топлива (различия более 100 раз), чем маркой угля (различия до 3 раз). По удельным показателям рассчитывали валовые выбросы.

В продуктах слоевого способа сжигания топлива ПАУ формируются преимущественно в адсорбированном состоянии на частицах сажи, меньше золы. Изучение дисперсного состава частиц [46–48, 342] показало, что до 90 % их общего числа имеют диаметр менее 1 мкм со средним значением 0,6–0,7 мкм, хорошо согласующимся с известным распределением Б(а)П на аэрозольных частицах в атмосферном воздухе с диаметром 0,3–1,2 мкм [21]. Такие частицы не улавливаются существующими системами очистки, что приводит к загрязнению атмосферы аэрозолями с ПАУ.

Таблица 4.3 – Удельные выбросы ПАУ отопительным котлом (I) и домашней печью (II), г×ГДж<sup>-1</sup>

ПАУ	Уголь									Мазут (М-100)	Дрова (сосна)
	черемховский		азейский		мугунский		тугнуйский		бородинский		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	I	II
Фен	1,007	0,291	1,267	4,722	0,556	0,867	0,150	2,007	0,126	0,0028	0,0187
А	0,357	0,073	0,228	1,388	0,087	0,181	0,025	0,425	0,014	0,0003	0,0025
Флу	0,873	0,509	0,544	3,991	0,370	0,638	0,410	1,470	0,357	0,0005	0,0211
Пирен	1,256	0,749	0,766	4,885	0,563	0,584	0,404	2,039	0,460	0,0014	0,0322
Б(а)А	0,170	0,113	0,085	0,675	0,062	0,166	0,087	0,434	0,104	0,0005	0,0136
Хризен	0,240	0,135	0,110	0,886	0,081	0,160	0,102	0,432	0,130	0,0012	0,0143
Б(в)Флу	0,176	0,133	0,107	0,583	0,065	0,130	0,050	0,600	0,073	0,0009	0,0205
Б(к)Флу	0,054	0,078	0,131	0,188	0,080	0,149	0,100	0,583	0,135	0,0019	0,0174
<b>Б(а)П</b>	<b>0,208</b>	<b>0,263</b>	<b>0,180</b>	<b>0,450</b>	<b>0,093</b>	<b>0,291</b>	<b>0,065</b>	<b>0,929</b>	<b>0,100</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0183</b>
Б(g,h,i)Пер	0,096	0,106	0,047	0,153	0,010	0,037	0,009	0,182	0,011	0,0004	0,0104
И(1,2,3с,d)П	0,107	0,133	0,104	0,177	0,038	0,171	0,025	0,515	0,037	0,0005	0,0216
Сумма ПАУ	4,539	2,583	3,570	18,098	1,962	3,375	1,278	9,615	1,544	0,0107	0,1906
Доля Б(а)П в сумме ПАУ, %	5,00	10,19	5,27	2,48	4,25	8,63	5,22	9,66	6,47	2,39	9,60

Примечание: погрешность определения средних удельных выбросов ПАУ составляет ± 30 % (P = 0,95).

Летучая зола обогащена сажей, которая в свободной форме представляет собой конденсированные частицы или покрывает частицы золы, несгоревшего углерода исходного топлива. Доля сажи в летучей золе составляет у слоевых котлов 58–69 % и у домовых печи 67–89 %. Содержание ПАУ в саже в среднем в 1,5 раза больше, чем в летучей золе, и зависит от источника выделения и вида топлива. Доля Б(а)П в саже, выделяемой от слоевого котла и домовых печи варьирует в зависимости от марки угля соответственно в диапазоне значений 0,028–0,052 и 0,018–0,169 %. Минимальные содержания Б(а)П в саже от сжигания мазута – 0,0008 %. Их канцерогенная активность для суммы ПАУ на один-два порядка величин меньше, чем у частиц от угольных котельных и домовых печей.

#### ***4.2.2 Производство алюминия электролизом***

Канцерогенноопасность алюминиевых заводов в России [118, 343–345] обусловлена рядом не решенных эколого-технологических проблем: большой мощностью производства с использованием технологий самообжигающихся анодов, не эффективными системами очистки выбросов, слабой методической обеспеченностью контроля источников загрязнения и объектов среды на содержание ПАУ и оценки их вредности для здоровья человека и экосистем.

Производство алюминия электролизом включает технологические процессы получения глинозема и криолита (глиноземный цех); изготовления анодной массы (цех анодной массы); электролиза расплава смеси глинозема с криолитом (электролизный цех); очистки анодных газопылевых потоков. Технология электролиза алюминия представляет разложение его оксида (глинозема) в расплаве электролита из фтористых солей (криолита) при температуре 930–965 °С в электролизерах. Оценки ПАУ сделаны для источников производства по технологии Содерберга с самообжигающимися анодами и верхним токоподводом, которая до 75–80 % сохраняется на российских заводах [344, 345], включая Иркутский (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ», г. Шелехов). Электрохимический процесс в электролизерах типа С-8 БМ, термохимическая карбонизация каменноугольного пека, возгонка анодной массы при электролизе образуют в больших количествах

потоки из газов ( $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CF}_4$ ), твердых неорганических ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaAlF}_3$ ) и органических (смолистые вещества, ПАУ) соединений.

В используемых электролизерах катодный кожух содержит расплав алюминия и электролит. Анодное устройство в электролите состоит из угольного анода, анодной рамы и анодных штырей, служащих для подвески анодов и подвода тока. В нижней части анодного кожуха подвешен газосборник, который собирает из-под анода газопылевую смесь, содержащую ( $\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ): фтористый водород (300–400), пыль (500–700), смолистые вещества (100–150). Эти потоки отсасываются в газовую горелку, где дожигаются оксид углерода, углеводороды, смолистые вещества, а их продукты сгорания поступают в систему очистки с дальнейшим выбросом очищенных газов через высокие (120 м) дымовые трубы.

В электролизерах нет шторных укрытий, поэтому около половины образующихся в процессе электролиза выбросов поступает в корпус цеха – аэрационный фонарь. В нем для регулирования интенсивности воздухообмена установлены поворотные фрамуги под потолком корпуса, через которые газопылевые потоки путем естественной аэрации удаляются в атмосферу на высоте 16 м от земли с объемным расходом выбросов до  $15 \text{ млн. м}^3\cdot\text{час}^{-1}$ .

По технологии самообжигающихся анодов необходимо периодически удалять анодные стержни в процессе электролиза. В этот период у нижней поверхности анода выделяются его смолистые вещества в воздушную среду. С верхней поверхности анода, из лунок извлечения штырей, при наращивании кожуха анода выделяются смолистые вещества в атмосферу цеха. При перестановке штырей в открытой лунке идет скоростной ( $70\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) пиролиз подштырьевой анодной массы и разложение ее, налипшей на извлеченный штырь. В процессе электролиза происходит замедленная карбонизация ( $0,01\text{--}0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) анодной массы и формирование тела анода не приводит к значительным выделениям смолистых веществ. При смене штырей на электролизерах с верхним подводом тока они извлекаются через слой жидкой анодной массы и обволакиваются ею. На нижней раскаленной части штыря происходит карбонизация и горение анодной массы, заканчивающееся при укладке штыря на

поддон. Из-за неплотных укрытий электролизеров или их отсутствия, а также вследствие проведения ряда операций (подача сырья, отбор алюминия, перестановка анодных штырей, обработка ванн) анодные газопылевые потоки выходят через вентиляционное оборудование, попадают в рабочую зону корпуса. Так формируются два организованных потока: один поступает в систему очистки с дальнейшим выбросом через дымовую трубу, второй – в корпус цеха и через его фрамуги в атмосферу. От двух электролизных корпусов выделяется восемь неочищенных потоков, по четыре из них попадают в систему очистки («вход») и затем выбрасываются в атмосферу через дымовые трубы («выход») (см. рис. 3.2).

По новой технологии электролизеры имеют анодный массив из прессованных предварительно обожженных угольных блоков. Данный тип анода позволяет изолировать электролизер, собирать и удалять анодные газы на регенерацию, использовать автоматическую подачу глинозема, что значительно снижает выбросы вредных веществ в атмосферу корпуса. Переход российских заводов на новые технологии требует значительных капиталовложений, поэтому их внедрение сильно отстает от мировой практики [118, 344, 345].

На Иркутском алюминиевом заводе применяют трехступенчатую схему очистки анодных выбросов: дожигание смолистых веществ в горелках, электрофильтр для улавливания пыли и «мокрое» удаление газов. Газоочистку обеспечивают в скрубберах с применением 5 % орошающего поглотительного раствора соды с эффективностью 97–99 % для HF, 50–70 % для пыли и 20–40 % для смолистых веществ. Охлаждение и увлажнение выбросов затрудняет рассеивание их в атмосфере, особенно зимой. Выбросы вредных веществ через аэрационный фонарь и дымовые трубы создают на территории завода и значительных расстояниях от него массивное диффузное загрязнение экосистем.

Содержания ПАУ в источниках электролизного цеха приведены в табл. 4.4. Основная масса приходится на 3,4-ядерные соединения, вклад которых максимальный в потоках трубы на «выходе». Содержание в них 5,6-ядерных соединений низкое по сравнению с потоками в трубах на «входе». Летучие 3,4-ядерные ПАУ не удаляются.

Таблица 4.4 – Массовые концентрации, канцерогенная активность ПАУ в источниках выбросов электролизного цеха (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ», 1996 г.)

ПАУ	Дымовые трубы			Аэрационный фонарь, $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ (n=24)
	до очистки «ВХОД», $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ (n=12)*	после очистки «ВЫХОД», $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ (n=5)	Степень очистки, %	
Фен	3,50** (0,9–6,1)	4,50 (4,0–5,0)	~ 0***	51 (12–106)
А	0,70 (0,2–1,2)	0,80 (0,5–1,1)	~ 0	12 (5–30)
Флу	6,10 (1,1–11,0)	8,10 (7,2–9,0)	~ 0	70 (20–165)
Пирен	6,40 (2,0–10,5)	8,20 (5,9–10,2)	~ 0	72 (15–170)
Б(а)А	1,20 (0,2–1,2)	0,70 (0,6–1,0)	~ 0	13 (6–35)
Хризен	2,80 (0,4–5,0)	1,70 (1,4–2,1)	~ 0	17 (2–36)
Б(в)Флу	2,40 (1,0–3,7)	0,70 (0,50–0,70)	70	13 (2–25)
Б(к)Флу	0,70 (0,1–1,1)	0,20 (0,1–0,35)	70	6 (2–15)
<b>Б(а)П</b>	<b>1,60 (0,3–3,1)</b>	<b>0,29 (0,25–0,30)</b>	<b>81</b>	<b>14 (3–32)</b>
Б(g,h,i)П	1,20 (0,1–2,2)	0,15 (0,07–0,21)	87	5 (2–12)
И(1,2,3-с,d)Пер	0,9 (0,1–1,8)	0,10 (0,09–0,013)	88	5 (1–11)
ДБ(а,h)А	~0,0011	~0,0002	~90	не обн.
СуммаПАУ	27 (5,5–45)	25 (22–29)	~ 0	278 (45–610)
Канцерогенная активность, $A^k_{\Sigma\text{ПАУ}}$	2,073 ( $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ )	0,438 ( $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ )	79	0,016 ( $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ )
Доля (%) от массы / активности				
3,4-ядерные ПАУ	75 / 2	94 / 10	0 / 0	85 / 2
5,6-ядерные ПАУ	25 / 98	6 / 90	79 / 8	15 / 98
<b>Б(а)П</b>	<b>5,8 / 78</b>	<b>1,2 / 66</b>	<b>81 / 12</b>	<b>4,8 / 83</b>

Примечание: \* n – число проб; \*\* среднеарифметическое (мин. – макс.); \*\*\* различие средних статистически незначимое.

Степень очистки от 5,6-ядерных соединений коррелирует с их парциальным давлением ( $r_{xy}=0,996$ ,  $\alpha < 0,001$ ). Если концентрации ПАУ в дымовых трубах и аэрационном фонаре различаются до двух порядков величин, то по массовым выбросам источники сопоставимы (табл. 4.5; табл. 4.6). Равное распределение соединений между потоками «вход» и аэрационный фонарь указывает на малые коэффициент укрытия электролизеров и долю отсоса от них потоков. В выбросах в атмосферу от всех источников преобладают не удаляемые 3,4-ядерные ПАУ.

Валовой выброс Б(а)П от одного электролизного цеха оценен в  $1,55 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$ , что превышает оценки инвентаризации завода по всем источникам в  $0,67 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$  и нормы за рубежом. Выбросы ПАУ, которые не удаляются, не контролируются и не оцениваются как канцерогенные, составляют для одного цеха около  $50 \text{ т}\cdot\text{год}^{-1}$ .



Таблица 4.5 – Массовые выбросы, канцерогенная активность ПАУ и вредных веществ в источниках электролизного цеха (ОАО «ИрАЗ-СУАЛ», 1996 г.)

Загрязняющее вещество (методика определения)	Массовый выброс, кг·час <sup>-1</sup> (n – число проб)			
	дымовые трубы			аэрационный фонарь (n=24)
	«вход» (n=12)	«выход» (n=5)	степень очистки, %	
3,4-ядерные ПАУ	1,83 (0,5–3,5)**	2,40 (1,50–3,10)	~ 0***	2,78 (0,02–6,30)
Б(а)П (ИГУ)*	0,14 (0,02–0,30)	0,030 (0,025–0,033)	81	0,15 (0,01–0,35)
Б(а)П (завод)*	0,05 (0,04–0,06)	0,002 (0,001–0,003)	96	0,009 (0,007–0,01)
5,6-ядерные	0,60 (0,20–0,90)	0,145 (0,100–0,190)	75	0,48 (0,08–1,10)
Сумма ПАУ	2,43 (1,1–4,4)	2,54 (1,65–3,29)	~0	3,26 (0,10–7,4)
Канцерогенная активность, $A^k_{ПАУ}$	0,181 (кг·час <sup>-1</sup> )	0,045 (кг·час <sup>-1</sup> )	75	0,183 (кг·час <sup>-1</sup> )
Смолистые вещества				
ИЗ-96 (ИГУ)	14 (7–21)	7 (6–8)	50	28 (15–42)
РМ-96 (завод)	15	-	-	18
ИЗ-96 (завод)	11 (10–12)	2,4 (2,0–2,8)	77	17 (16–18)
РМ-96 (завод)	15	-	-	16
Твердые вещества				
ИЗ-96 (ИГУ)	100 (50–150)	32 (27–37)	70	211 (110–310)
РМ-96 (завод)	226	-	-	71
ИЗ-96 (завод)	150 (140–160)	15 (14–16)	90	78
РМ-96 (завод)	263	-	-	74

Примечание. \* ИГУ (ИЗ – инструментальные замеры) и «завод» (РМ – расчетный метод); \*\* среднеарифметическое (мин. – макс.); \*\*\* различие средних незначимо; «-» – нет данных.

Таблица 4.6– Валовые выбросы вредных веществ в атмосферу

Источник. (исполнитель)	Валовые выбросы веществ, т·год <sup>-1</sup>			
	сумма 11 ПАУ	Б(а)П	смолистые	твердые
<i>Дымовая труба</i>				
ИЗ-96 (ИГУ)	22,05	0,254	59,3	280,3
РМ-96 (завод)	-	-	26,3	297,0
ИЗ-96 (инвентаризация)	-	0,017	21,0	132,3
РМ-96 (инвентаризация)	-	-	21,5	288,2
<i>Аэрационный фонарь</i>				
ИЗ-96 (ИГУ)	27,65	1,296	242,3	1851,9
РМ-96 (завод)	-	-	289,1	2601,7
ИЗ-96 (инвентаризация)	-	0,080	150,7	685,0
РМ-96 (инвентаризация)	-	-	143,7	644,7
Норма в Норвегии [345]	-	0,055	-	-

В воздухе рабочей зоны аэрационного фонаря концентрации смолистых веществ и Б(а)П сильно варьируют вследствие неравномерности поступления от электролизеров. По инструментальным замерам ИЗ-96 воздуха в цехе содержание Б(а)П попадает в интервал значений, полученных на заводе в 1971 г.(ИЗ-71) [346].

Относительные содержания Б(а)П и ПАУ в сопутствующих веществах, как носителях канцерогенов, приведены в табл. 4.7. Если доля 3,4-ядерных ПАУ в составе смолистых и твердых веществ возрастает после очистки, то 5,6-ядерных – уменьшается. Содержание Б(а)П в составе разных веществ сильно варьирует.

Таблица 4.7 – Содержания ПАУ в составе смолистых и твердых веществ

ПАУ	Массовая доля (%) ПАУ в составе веществ								
	сумма 11 ПАУ			смолистые			Твердые		
	вход	выход	АФ	вход	выход	АФ	вход	выход	АФ
3,4-ядерные	75,0	94,3	84,8	12,8	35,1	10,1	2,0	7,5	1,3
<b>Б(а)П</b>	<b>5,8</b>	<b>1,2</b>	<b>4,7</b>	<b>1,0</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,16</b>	<b>0,09</b>	<b>0,07</b>
по [345]						(0,04–2,2)			
ИЗ-71 [346]						0,1–0,7			
ИЗ-90 [347]						0,003–0,3			
						0,03–0,1			
5,6-ядерные	25,0	5,7	15,2	4,2	2,1	1,7	0,6	0,4	0,2
Сумма 11 ПАУ	100	100	100	17	37,2	11,8	2,6	7,9	1,5
по [345]							-	-	0,04–2
норма [345]									0,8

Выбросы Б(а)П в источниках электролизного цеха тесно связаны с сопутствующими ПАУ и другими вредными веществами (табл. 4.8). Полученные корреляции между содержаниями веществ отражают механизм их образования. Отсутствие связи между концентрациями Б(а)П и смолистыми веществами [67] в потоках дымовых труб можно объяснить изменением состава веществ после сжигания их в горелках по сравнению с выбросами аэрационного фонаря, куда потоки от электролизеров попадают без изменений. Между концентрациями Б(а)П и твердыми веществами зависимость слабая. Обратные связи между концентрациями Б(а)П и оксидами азота в выбросах дымовой трубы на «входе» и отсутствие таковой в потоках указывают на разные механизмы их образования.

Таблица 4.8– Зависимости между концентрациями Б(а)П ( $C_{БП}$ ) и ПАУ ( $C_{\Sigma ПАУ}$ ), смолистыми ( $C_{СВ}$ ) и твердыми ( $C_{ТВ}$ ) веществами, окислами азота ( $C_{NOx}$ )

Источник. Исполнитель	Уравнение регрессии (n – число проб, единица измерения)	Коэффициент корреляции $r_{xy}$ ( $\alpha$ , f)
<i>Дымовая труба</i> до очистки «вход»	$C_{БП} = 0,07 \cdot C_{\Sigma ПАУ} - 240$ (n=12, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,978 (0,001, 10)
	$C_{БП} = -0,03 \cdot C_{NOx} + 2,5$ (n=11, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	- 0,725 (0,02, 9)
	$C_{БП} = 0,03 \cdot C_{\Sigma ПАУ} - 470$ (n=6, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,960 (0,01, 4)
после очистки «выход» <i>Аэрационный фонарь</i>		
ИЗ-96	$C_{БП} = 0,05 \cdot C_{\Sigma ПАУ} - 0,32$ (n=24, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,825 (0,001, 22)
ИЗ-71 [346]	$C_{БП} = 0,0008 \cdot C_{СВ} + 7,6$ (n=38, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,961 (0,001, 36)
ИЗ-90 [347]	$C_{БП} = 0,0004 \cdot C_{СВ} + 2,9$ (n=14, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,961 (0,001, 12)
ИЗ-96	$C_{БП} = 0,011 \cdot C_{СВ} - 12$ (n=29, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,622 (0,001, 27)
Все результаты ИЗ-71, 90 и 96	$C_{БП} = 0,008 \cdot C_{СВ} + 6,4$ (n=81, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,965 (0,001, 79)
<i>Для всех источников</i>		
ИЗ-96	$C_{БП} = 0,04 \cdot C_{\Sigma ПАУ} - 0,02$ (n=42, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,820 (0,001, 40)
ИЗ-96	$C_{БП} = 0,008 \cdot C_{СВ} + 44$ (n=44, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,688 (0,001, 42)
ИЗ-96, ИЗ-71, ИЗ-90	$C_{БП} = 0,001 \cdot C_{СВ} + 200$ (n=96, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,444 (0,001, 94)
ИЗ-96	$C_{БП} = 0,0007 \cdot C_{ТВ} + 210$ (n=44, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ )	0,415 (0,01, 42)

Примечание. Отсутствующие зависимости между концентрациями Б(а)П и указанными веществами были статистически незначимы.

Если в первом источнике находятся продукты сгорания возгонов, в которых Б(а)П и  $NO_x$  образуются в противофазе аналогично процессам горения [40–44, 58], то во втором источнике ПАУ входят в состав возгонов пеков анодов.

Пеки в составе анодной массы, как показали исследования [33, 348, 349], являются источниками выделения ПАУ. В исходных пеках их содержание может быть до 36 масс. %, а Б(а)П – до 10 масс. %. Между концентрациями Б(а)П и суммой ПАУ в пеках есть корреляция ( $r_{xy}=0,629$ ,  $\alpha < 0,01$ ), аналогичная наблюдаемой нами в источниках выбросов (см. табл. 4.8). Оценивание канцерогенной опасности электролизного получения алюминия в зависимости от природы пека показало, что значительно безопаснее нефтяные пеки (табл. 4.9).

Технологии с самообжигающимися анодами, особенно на основе каменноугольных пеков, а также не эффективные системы очистки способствуют значительным выбросам канцерогенных ПАУ в атмосферу в составе смолистых веществ. По вредности смолистые вещества приравниваются к твердым частицам.

Таблица 4.9– Образование Б(а)П в технологиях с разными пеками (1996–1999 гг.)

Завод. Природа пека	Массовые			
	концентрации, мг·м <sup>-3</sup>			выбросы, кг·час <sup>-1</sup>
	«ВХОД»	«ВЫХОД»	степень очистки, %	
ОАО «ИрАЗ-СУАЛ» Каменноугольный пек	1,61	0,29	81,0	0,183
ОАО «БрАЗ» Каменноугольный пек	1,68	0,44	74,0	0,158
Нефтяной пек	1,99	0,02	98,8	0,030

Это связано с отсутствием гигиенических норм ПДК смолистых веществ для производства алюминия электролизом в воздухе рабочей зоны (ПДК<sub>рз</sub>), в атмосферном воздухе (ПДК<sub>сс</sub>, ПДК<sub>мр</sub>, ОБУВ), которые необходимы для расчетов производственных нормативов – предельно допустимых выбросов (ПДВ).

Согласно ГОСТ 10200-73 смолистые вещества имеются до 58–62 % по массе в каменноугольных пеках, в составе которых до 40–50 % содержатся ПАУ. В модельных экспериментах карбонизации каменноугольных пеков [33] в составе смолистых веществ найдены 96 ПАУ, в основном не замещенные. Из них доля только приоритетных 15 ПАУ в массе смолистых доходит до 40–80 % в зависимости от температуры карбонизации. В исследуемых нами условиях производства относительные содержания идентифицированных 11 ПАУ в смолистых веществах составили 12, 17 и 38 % соответственно в источниках аэрационного фонаря, дымовых труб на «входе» и «выходе» после системы очистки (см. табл. 4.7). Существующая технология производства не обеспечивает требуемых норм по выбросам суммарных ПАУ, которые, например, в Норвегии для рабочей зоны приняты равными 0,04 мг·м<sup>-3</sup> [345], тогда как концентрации ПАУ в электролизном цехе найдены 0,287 мг·м<sup>-3</sup> (см. табл. 4.4). Очистка возгонов дожиганием и последующим улавливанием в электрофильтрах и пенно-вихревых «промывателях» мало эффективна относительно смолистых веществ – в среднем 60 %, и, особенно, ПАУ – не более 7 % для 5,6-ядерных соединений. В итоге, значительные количества ПАУ в составе смолистых веществ поступают в атмосферу рабочей и жилой зоны, гигиенический контроль которых возможен по

нормам смолистых веществ или по их отдельным компонентам. Последний вариант не реализуем, так как нормативы ПДК<sub>рз</sub> известны только для Б(а)П, фенантрена и пирена, а ПДК<sub>сс</sub> – для Б(а)П (см. табл. 1.6). По своей природе смолистые вещества можно классифицировать как «возгоны каменноугольных смол и пеков». Последние входят в перечень канцерогенных для человека веществ и имеют ПДК<sub>рз</sub> с учетом содержания в них Б(а)П (табл. 4.10).

Таблица 4.10– Нормы «возгонов каменноугольных смол и пеков» [17, 350]

Содержание Б(а)П, %	Класс опасности	Действие на организм	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг·м <sup>-3</sup>	* ВДК <sub>а.в.</sub> , мг·м <sup>-3</sup>
до 0,075	2	канцерогены	0,2	0,00626
0,075–0,15	1	канцерогены	0,1	0,00407
0,15–0,3	1	канцерогены	0,05	0,00265

\* ВДК<sub>а.в.</sub> – временно допустимая концентрация для атмосферного воздуха населенных мест.

Проведенные исследования, включая литературные [346, 347], показали, что концентрации смолистых веществ ( $C_{CB}$ ) и Б(а)П ( $C_{БП}$ ) сильно варьируют в воздухе электролизного цеха в зависимости от места отбора проб (над анодами, рабочая зона, проемы фрамуг), применяемых технологий (не обожженные и обожженные аноды без или с охлаждением, разные пеки, процедура смены штырей и др.). В то же время, по всем результатам найдены положительные связи между  $C_{БП}$  и  $C_{CB}$  (см. табл. 4.8), из которых можно определить Б(а)П по предварительно найденным массам смолистых веществ с последующим выбором для них ПДК<sub>рз</sub> (см. табл. 4.10). При контроле содержания смолистых веществ с вкладом Б(а)П до 0,3 % в атмосферном воздухе населенных мест и определении норм ПДВ от различных источников рекомендуется использовать временно допустимые концентрации (ВДК<sub>а.в.</sub>). Их рассчитывают по формуле [350], которая опирается на рефлекторные пороги, токсико-метрические показатели, а также на ПДК<sub>рз</sub>:

$$\lg \text{ВДК}_{\text{а.в.}} = 0,62 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 1,77 \quad (r_{xy} = + 0,7; S_{xy} = \pm 0,68), \quad (4.1)$$

где  $r_{xy}$  – коэффициент корреляционной зависимости;  $S_{yx}$  – статистический показатель пределов максимальных отклонений расчетных значений ВДК от норм

ПДК<sub>рз</sub> в 66,6 % случаев использования данного уравнения. Рассчитанные значения ВДК<sub>а.в.</sub> для смолистых веществ приведены в табл. 4.10.

В случае превышения доли Б(а)П в смолистых веществах атмосферного воздуха населенных мест более 0,3 % возможен подход учета отдельных их компонентов. Для фенантрена и пирена, которые имеют ПДК<sub>рз</sub>, расчетные значения ВДК<sub>а.в.</sub> равны соответственно 0,0148 и 0,0019 мг·м<sup>-3</sup>. По ним можно оценить загрязнение атмосферы данными ПАУ. Очевидна необходимость идентификации и нормирования опасных ПАУ в составе смолистых веществ.

С помощью значений ВДК<sub>а.в.</sub> для смолистых веществ можно определить их производственные нормы выбросов. Однако расчет платы за них, в отличие от Б(а)П, не возможен, так как отсутствует нормативная плата за выбросы смолистых веществ в атмосферу стационарными источниками [351]. Учет только одного вещества не дает полной оценки многокомпонентного канцерогенного действия смолистых веществ в производстве алюминия электролизом. Подходы к определению гигиенических и производственных нормативов смолистых веществ, как «возгонов каменноугольных смол и пеков», позволяют контролировать их в воздухе рабочей зоны и населенных мест, в выбросах в атмосферу, но при этом не решена проблема оценки и компенсации за наносимый экологический ущерб воздействия данных веществ на человека и экосистемы.

#### ***4.2.3 Строительное и нефтехимическое производства***

В производстве строительно-дорожных материалов Б(а)П образуется при термохимической обработке минеральных компонентов в процессах сжигания мазута, нефтебитума в установках вспученного перлита (УВП), асфально-бетонных установках (АБУ) разных конструкций. Наибольшие его количества найдены в выбросах АБУ по сравнению с УВП (Приложение Г, табл. Г1), которые различаются сжиганием соответственно битума и мазута. Концентрации Б(а)П в выбросах установок сопоставимы с таковыми для теплоисточников «малой» мощности и производства алюминия. Однако валовые массы канцерогена меньше, что обусловлено небольшими мощностями и сезонным временем работы. Низкие

дымовые трубы установок (10–15 м) создают плохие условия рассеивания выбросов в атмосфере. Обычно заводы располагают вдали от населенных мест.

В нефтехимическом производстве источниками выделения ПАУ являются установки с технологиями сжигания газа, мазута. Минимальные образования в них Б(а)П зависят от режима, например, расхода мазута и концентрации кислорода (Приложение Г, табл. Г 2). Наибольшие концентрации канцерогена определены при максимальном расходе мазута и минимальных концентрациях кислорода. Высокие выбросы Б(а)П найдены для процессов полукоксования, тогда как сжигание газа в печи очистки промышленных стоков при температуре более 900 °С обеспечивает полное выгорание ПАУ. Несмотря на широкие вариации концентраций Б(а)П (0–20600 нг·м<sup>-3</sup>) в выбросах разных источников нефтехимического производства, валовые количества его значительно меньше, чем при производстве алюминия или в «малой» теплоэнергетике.

#### ***4.2.4 Автомобильный транспорт***

На начало наших исследований отсутствовали методики оценивания массовых валовых выбросов Б(а)П от автотранспорта [352]. Хотя много было работ [60, 64, 76, 98, 156, 184, 292–300, 352–356] по определению ПАУ в отработанных газах двигателей внутреннего сгорания в разных условиях.

На примере Б(а)П показано, что его содержание сильно варьирует в зависимости от типа и режима работы двигателя, вида и состава топлива. Из полученных и литературных данных (табл. 4.11) следует, что максимальные коэффициенты вариации ( $V$ , %) у концентраций (мкг·м<sup>-3</sup>) и выбросов (мкг·мин<sup>-1</sup>) вещества. Меньшие значения  $V$  имеют удельные показатели Б(а)П на единицу топлива и сажи (мкг·кг<sup>-1</sup>), пробега (мкг·км<sup>-1</sup>), что обусловлено учетом всех режимов работы двигателя – устоявшегося (холостой и равномерный ход) и не устоявшегося (разгон и торможение). Наибольшие массовые показатели Б(а)П в выбросах у бензиновых двигателей по сравнению с дизельными, за исключением сажи. Разные содержания Б(а)П и сажи создают почти на два порядка величин больше его концентрации в саже бензиновых двигателей.

Таблица 4.11– Содержание Б(а)П в выбросах бензиновых и дизельных двигателей автомобилей

Показатель	Бензиновые двигатели			Дизельные двигатели		
	модель двигателя, автомобиля и режим испытаний	Среднее (мин. – макс.)	V, %	модель двигателя, автомобиля и режим испытаний	среднее (мин. – макс.)	V, %
мкг·м <sup>-3</sup>	Автомобиль УАЗ-469, холостой ход минимальной и максимальной частоты вращения вала (об/мин)	0,16 (n=10) (0,01–0,40)	70	Автомобиль КаМАЗ 5320, максимальная частота вращения, свободное ускорение	0,6 (n=15) (0,4–1,1)	30
	Двигатели и автомобили ГАЗ-24, Газ-52-01, Газ-52-04, ЗМЗ-53, ЗИЛ-130 на разных режимах [353] Все результаты	20 (n=25) (0,04–280)	300	Дизели ЯМЗ-236, КАМАЗ-740, Д-240, Д-37М на разных режимах [63, 147, 356] Все результаты	2,6 (n=24) (0,03–12)	130
		<b>14 (n=35)</b> <b>(0,01–280)</b>	350		<b>1,8 (n=39)</b> <b>(0,03–12)</b>	150
мкг·мин <sup>-1</sup>	ГАЗ-51, холостой ход на разных оборотах и разгон [353]	80 (n=5) (0,06–350)	190	Двигатели ЯМЗ-236, ЯАЗ-204 с разными режимами [353]	6,0 (n=12) (0,004–18)	90
мкг·кг <sup>-1</sup> топлива	ИЗМА-407, Москвич-407 на разных режимах [70, 71, 353, 354]	210 (n=6) (6,4–982) (40–3600); 20; 14; 230	180	Стационарные дизельные установки [357] Разные двигатели, автомобили и их режимы работы [70, 71, 354]	55  (40–3600); 80; 14 ; 310	
мкг·кг <sup>-1</sup> сажи	ГАЗ-51, режим холостого хода, сажа из выхлопной трубы [353–355]	400000 (n=5) (10000–900000)	80	Автомобиль КаМАЗ 5320, максимальная частота вращения, свободное ускорение.	4650 (n=16) (2090–10880)	60
				Дизель Д-37, разные режимы и их параметры [353–356] Все результаты	6570 (n=15) (200–20000) 5580 (n=31) (200–20000)	90  80
мкг·км <sup>-1</sup>	Городской цикл с разогретым и не разогретым двигателем [64, 184]	0,50 и 2,31		Городской цикл с разогретым и не разогретым двигателем [64, 184] Магистральный цикл с разогретым и не разогретым двигателем [64, 184]	0,24 и 0,30	
	Магистральный цикл с разогретым и не разогретым двигателем [184]	0,79 и 2,02			0,32 и 0,50	
	Автомобиль ВАЗ 2101. Цикл 13 минут, 4,052 км [147]	14 (n=36) (4–42)	90			

Примечание. Коэффициент вариации V, %; n – количество проб.



Неполное сгорание топлива в обогащенной смеси бензиновых двигателей связано с недостатком кислорода, а в сильно обедненной смеси – с неполным распространением пламени и охлаждением топлива стенками камеры сгорания.

Соотношение топлива и воздуха в горючей смеси изменяется при различных режимах работы одного и того же двигателя. Неблагоприятные условия горения возникают, когда снижается подача воздуха и смесь чрезмерно обогащается топливом. Такие условия характерны торможению, при котором возникают высокие концентрации Б(а)П по сравнению с другими режимами. В условиях одного режима, например, холостого хода, интенсивность образования Б(а)П увеличивается с числом оборотов вращения вала, нагрузкой, сменой газа на жидкое топливо и его расходом [63, 353–357]. В дизельных двигателях Б(а)П образуется при неравномерном смешивании топлива и воздуха во время впрыска и сгорания. Из-за низкой летучести углеводородов дизельного топлива их испарение из топливной системы мало и неравномерно распределено в камере сгорания. Продукты неполного сгорания формируются в обогащенных частях объема топливной смеси. Для обоих типов двигателей полнота сгорания топлива, соответственно образования ПАУ, зависит от конструкции и состояния двигателя, образования смеси топлива и кислорода, вида и состава топлива, режима работы двигателя. С ростом частоты вращения коленчатого вала и нагрузки работы двигателя дизеля, температуры и давления газов в камере сгорания одновременно увеличивается образование Б(а)П, СО, сажи и ее удельной поверхности [63, 356].

Концентрация сажи в выбросах выхлопных труб автомобилей с дизельными двигателями найдена в диапазоне  $0,06\text{--}0,37 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$  с наибольшими значениями в режиме максимальной частоты вращения коленчатого вала двигателя. По данным работ [63, 356] концентрации близкие  $0,01\text{--}1,1 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$ . Между содержанием Б(а)П в саже и ее удельной поверхностью есть линейная связь ( $r_{xy} = 0,81$ ) [356]. В случае бензиновых двигателей имеются прямые зависимости образования Б(а)П, СО и сажи от числа оборотов вращения вала, нагрузки двигателя, условий регулировки карбюратора. Содержание Б(а)П прямо связано с СО ( $r_{xy} = 0,954$ ,  $\alpha < 0,01$ ) и сажей ( $r_{xy} = 0,905$ ,  $\alpha < 0,02$ ). На основе этих зависимостей предложен подход к

определению валовых выбросов Б(а)П от автомобилей – *расчет по пробеговым выбросам* ( $\text{мкг}\cdot\text{км}^{-1}$ ), который учитывает все режимы и условия передвижения. Этот показатель применен в методике [352] для расчета массовых выбросов CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, сажи от разных типов автомобилей в населенных пунктах с разным числом жителей. Расчеты для ПАУ отсутствуют.

В случае Б(а)П известны его пробеговые выбросы для отечественных и зарубежных моделей легковых автомобилей в режиме 4-х тактного Европейского ездового цикла «ЕЕЦ», полученные на стенде с беговыми барабанами [147]. Предложено использовать это среднее значение (см. табл. 4.11) пробегового выброса Б(а)П для расчета валовых количеств в легковых автомобилях с рабочим объемом двигателя 1,3–3,5 л по методике [352]. Для автобусов, грузовых автомобилей с бензиновыми двигателями выбросы Б(а)П не определены. Учитывая близкие механизмы образования и связи между содержаниями Б(а)П и CO, предложено пробеговые выбросы Б(а)П для габаритных видов транспорта определять по пробеговому выбросу легковых автомобилей, скорректированному по известным показателям CO [352]. С помощью коэффициентов, прямо связанных с образованием CO в разных типах автомобилей, рассчитаны пробеговые выбросы Б(а)П на основе его пробегового выброса легковыми моделями (Приложение Д). Применяя пробеговые выбросы Б(а)П, возможна оценка его массовых выбросов по формулам методики [352], учитывающей суммарный пробег автомобилей с двигателями определенного типа и изменения выбросов вещества при движении по территории населенного пункта или вне его.

Для автомобилей с дизельными двигателями пробеговые выбросы Б(а)П не определены. В дизельных камерах сгорания содержание Б(а)П зависит в основном от нагрузки, которая параллельно формирует синтез сажи [63, 356]. Между содержаниями этих продуктов неполного сгорания имеются положительные корреляции, где концентрация Б(а)П прямо связана с удельной поверхностью частиц сажи. При этом распределение Б(а)П между газовой (пары) и твердой фазами отличается нахождением вещества преимущественно в частицах сажи как по литературным [156, 162], так и проведенным нами экспериментам отбора проб

с улавливанием по отдельности частиц сажи и паров выбросов. Учитывая близкие механизмы образования Б(а)П и сажи, а также возможности контроля сажи по ее пробегаемым выбросам от дизельных автомобилей [352], предложено оценивать массу выбросов Б(а)П косвенно, по показателям сажи. Для этого определены содержания вещества в саже в составе выбросов на режиме максимальной частоты вращения коленчатого вала и в саже из выхлопных труб автомобилей разных марок. Полученные результаты приведены в табл. 4.12. Отличие их от известных средних содержаний Б(а)П в саже незначимо ( $t=1,63 < t(0,05, 27)=2,05$ ). Между концентрациями Б(а)П и сажей связь положительная ( $r_{xy} = 0,570, \alpha < 0,05$ ).

Таблица 4.12– Содержание Б(а)П в составе сажи дизельных автомобилей

Автомобили. Режим и объект	Среднее содержание (мин. – макс.)		
	мкг·м <sup>-3</sup>	мкг·кг <sup>-1</sup> сажи	% в саже
Режим максимальной частоты вращения коленчатого вала двигателя 3100 об/мин. КАМАЗ 5320. Выбросы.	0,60 (0,33–1,10) (n=15)	3870 (n=14) (1840–7090)	$3,9 \cdot 10^{-4}$ (n=14) (1,8–7,1) · 10 <sup>-4</sup>
Режим свободного ускорения. Выбросы. КАМАЗы (5320, 5410, 5511), ТАТРА 815, МАЗ 503.	-	10100 (n=5) (9300–10900)	$10 \cdot 10^{-4}$ (n=5) (9,3–11) · 10 <sup>-4</sup>
Сажа из выхлопных труб.	-	2400 (n=15) (80–12200)	$2,4 \cdot 10^{-4}$ (n=15) (0,08–12) · 10 <sup>-4</sup>
Разные автомобили, режимы и объекты [62–65, 184, 353]	0,03–12 (n=24)	6570 (n=15) (200–20000)	$6,6 \cdot 10^{-4}$ (n=15) (0,2–20) · 10 <sup>-4</sup>

Полученные и литературные содержания Б(а)П в саже разных автомобилей статистически сопоставимы между собой со средним значением 4670 мкг·кг<sup>-1</sup> (n=49). Оценка валовых выбросов Б(а)П от дизельных автомобилей может быть путем расчета сажи по методике [352] с учетом максимального содержания в ней Б(а)П 10100 мкг·кг<sup>-1</sup> (10·10<sup>-4</sup> %). Это соответствует ОНД-90 [164] об «измерении массового выброса загрязняющих веществ в период максимального выброса».

Таким образом, предложено оценивать выбросы Б(а)П автомобилями по пробегаемым показателям, коррелирующим с выбросами СО для бензиновых двигателей и косвенно по определению выбросов сажи и содержания в ней Б(а)П для дизельных двигателей.

#### 4.2.5 Сравнительная оценка источников загрязнения геосферы

Для средних режимов технологических процессов, отопительной и транспортной систем оценены массы выбросов Б(а)П (табл. 4.13), которые широко варьируют между источниками разных производств, например, алюминия и нефтехимии, и между близкими процессами, например, сжигания топлива.

Таблица 4.13 – Массовые выбросы Б(а)П источниками разных производств

Производство. Предприятие (город)	Технологический процесс. Источник выделения	Массовый выброс	
		максимальный, мкг·с <sup>-1</sup>	валовой, т·год <sup>-1</sup>
<i>Теплоэнергетика и отопительная система.</i>  ТЭЦ, котельные, домовые печи (г. Иркутск)	<i>Сжигание топлива</i>		
	Пылеугольное (БКЗ-75, БКЗ-420)	0,2–8	0,0003 ± 0,0001
	Слоевое угля (КЕ-10, ДКВР-10, КВТС-20)	4–250	0,024 ± 0,008
	Факельное мазута (ДКВР-10)	1–6	0,0010 ± 0,0005
	Слоевое угля (котел НРС-18)	0,2–8	1,357 ± 0,400
Слоевое угля (домовая печь)		0,2–6000	1,179 ± 0,350
	Слоевое дров (домовая печь)	0,1–6	0,042 ± 0,015
<i>Алюминиевое и кремневое.</i>  ОАО «ИрКАЗ- СУАЛ» (г. Шелехов)	<i>Электролиз по технологии самообжигающихся анодов</i>		
	Аэрационный фонарь	40000–80000	1,296 ± 0,400
	Дымовая труба	7000–50000	0,263 ± 0,080
	Печь обжига анодов	70–1200	0,016 ± 0,003
	Электролиз кремния (труба)	110–150	0,005 ± 0,002
<i>Нефтехимическое.</i>  ОАО «АНХК» (г. Ангарск)	<i>Сжигание углеводородов</i>		
	Установки сжигания газа	0,6–20	0,00002 ± 0,00001
	Установки сжигания мазута	1–40	0,00007 ± 0,00002
	Установки коксования	3–10	Нет данных
	Режим сжигания сточных вод	Не обнаружен	Не обнаружен
<i>Строительное.</i> Заводы ЖБИ, АБЗ (г. Шелехов)	<i>Обжиг материалов мазутом</i>		
	Установки обжига перлита	2–80	0,00036 ± 0,00008
	Установки асфальто-битумные	80–1100	0,00293 ± 0,00064
<i>Автомобильный транспорт</i> (г. Шелехов)	<i>Сжигание углеводородов</i>		
	Бензиновые двигатели	0,000002–0,09	0,005105 ± 0,000008
	Дизельные двигатели	0,000001–0,005	0,000092 ± 0,000064

Самые высокие массовые концентрации и выбросы Б(а)П в источниках электролизного цеха и теплоисточниках «малой» мощности. Далее следуют установки асфальто-бетонные, печи обжига анодов и коксования, технологии которых включают термообработку ПАУ содержащих материалов. Например, в нефтебитуме марки БНД 30/90, используемого при обжиге асфальто-бетонной смеси, нами определен Б(а)П концентрации  $61000 \pm 1400$  мкг·кг<sup>-1</sup>. Для валовых

выбросов, зависящих от мощности и времени работы источника, наибольшие массы Б(а)П в источниках «малой» теплоэнергетики и электролизного цеха. Сжигание газа, жидкого топлива в разных установках, автомобильных двигателях имеет самые низкие содержания Б(а)П. В установке очистки промышленных стоков путем их сжигания газом при температуре 900 °С органические соединения полностью выгорают. В выбросах печи обжига анодной массы и установках обжига перлита соответственно алюминиевого и строительного производств массы Б(а)П низкие, представляя собой продукты сжигания мазута.

Технологические процессы образования ПАУ сохраняются как источники загрязнения не только атмосферы, но гидро- и литосферы в виде соответственно сбросов и отходов. В сточных водах всех производств идентифицирован Б(а)П (табл. 4.14), концентрации которого ниже ПДК найдены только в водах золоотвала Ново-Иркутской ТЭЦ в отличие от Иркутской ТЭЦ-5, расположенной на территории алюминиевого завода. Самые высокие содержания Б(а)П в сточных водах алюминиевого завода, сброс которых с 2000 г. прекращен с введением замкнутого цикла водоснабжения. Из исследуемых сточных вод предприятий выделяются строительные и машиностроения. Несмотря на эффективную систему очистки сточных вод на нефтехимическом производстве, Б(а)П порядка нескольких ПДК содержится в сбросах в р. Ангару. Близкие уровни Б(а)П были в неочищенных хозяйственно бытовых сточных водах, в городской ливневой канализации, которые после очистных сооружений сбрасываются в р. Ангару.

Наличие Б(а)П в сбросах промышленных и хозяйственных предприятий ставит перед необходимостью их контроля, внедрения технологических процессов с меньшим образованием канцерогенных соединений, например, оборотного водоснабжения, совершенствования системы очистки загрязненных вод. В большинстве случаев очистка от Б(а)П и других ПАУ малоэффективна или вообще отсутствуют. Нами разработан эффективный сорбционный способ удаления Б(а)П и пирена из водных растворов с помощью синтетических материалов на основе  $\epsilon$ -капроамида в виде волокна, микроволокна и порошка [358]. Найдены оптимальные массовые соотношения веществ и адсорбента.

Таблица 4.14– Содержание Б(а)П в сточных сбросах (1992–1998 гг.)

Производство. Предприятие (город)	Категория сточной воды	Место		Концентрация, нг·дм <sup>-3</sup>
		отбора	сброса	
<i>Теплоэнергетика</i> Ново-Иркутская ТЭЦ (г. Иркутск) Иркутская ТЭЦ-5 (г. Шелехов)	Вода фильтрации дамбы золоотвала Вода фильтрации дамбы золоотвала	Золоотвал	р. Кая	0,5 (0,3–0,7)* (n=5)
		Золоотвал	р. Олха	3,2 (0,9–5,8) (n=5)
<i>Алюминиевое</i> ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ» (г. Шелехов)	Вода не очищенная производственная	Пруд- отстойник	р. Олха	1140 (130–6020) (n=20)
<i>Строительное</i> Завод ЖБИ (г. Шелехов)  Асфальто-бетонный завод (г. Шелехов)	Вода не очищенная производственная Вода смешанная производственная Вода не очищенная Производственная	Отстойник	Пруд- аэратор	38 (4,8–90) (n=5)
		Пруд- аэратор	р. Олха	9,0 (1,1–21) (n=5)
		Шламо- отстойник	Шламо- отстойник	40 (4,0–67) (n=15)
<i>Нефтехимическое</i> ОАО «АНХК» (г. Ангарск) ОАО «Усольхимпром» (г. Усолье-Сибирское)	Вода очищенная производственная Вода не очищенная Производственная	Пруд- отстойник	р. Ангара	16 (11–26) (n=5)
		Пруд- отстойник	р. Ангара	11 (5,4–17) (n=5)
<i>Промышленно-бытовые</i> Завод радиоприемников (г. Иркутск) АО «Иркутский завод тяжелого машино- строения» (г. Иркутск) Очистные сооружения ПУВКХ – левый берег (г. Иркутск) Очистные сооружения ПУВКХ – правый берег (г. Иркутск)	Вода не очищенная промливневая Вода не очищенная промливневая  Вода не полно очищенная хозбытовая Вода не полно очищенная хозбытовая	Труба сброса	р. Кая	5,2 (4,9–5,3) (n=5)
		Городская канализация	р. Ушаковка	44 (8–50) (n=5)
		Очистные объекты	р. Ангара	29 (22–36) (n=5)
		Очистные объекты	р. Ангара	30 (16–51) (n=5)

Примечание. \* Среднее (мин. – макс.), (n – число проб).

Предлагаемый способ повышает степень удаления пиренов из воды за счет более высокой удельной сорбции, которая при однократном использовании превышает известные способы в 30–100 раз, обеспечивает невысокий расход сорбента и высокую степень его регенерации. Степень извлечения Б(а)П растворимых в воде концентраций порядка 1–10 мкг·дм<sup>-3</sup> составляет 95–100 % как в статических, так и динамических условиях. Минимальная удельная сорбция веществ 10–40 мкг·г<sup>-1</sup> при небольших навесках адсорбентов порядка 2–4 г·дм<sup>-3</sup>.

В твердых отходах максимальные концентрации Б(а)П определены в смолистых и твердых частицах источников электролизного цеха, а также в саже выбросов от котельных, домовых печей и бензиновых двигателей (табл. 4.15).

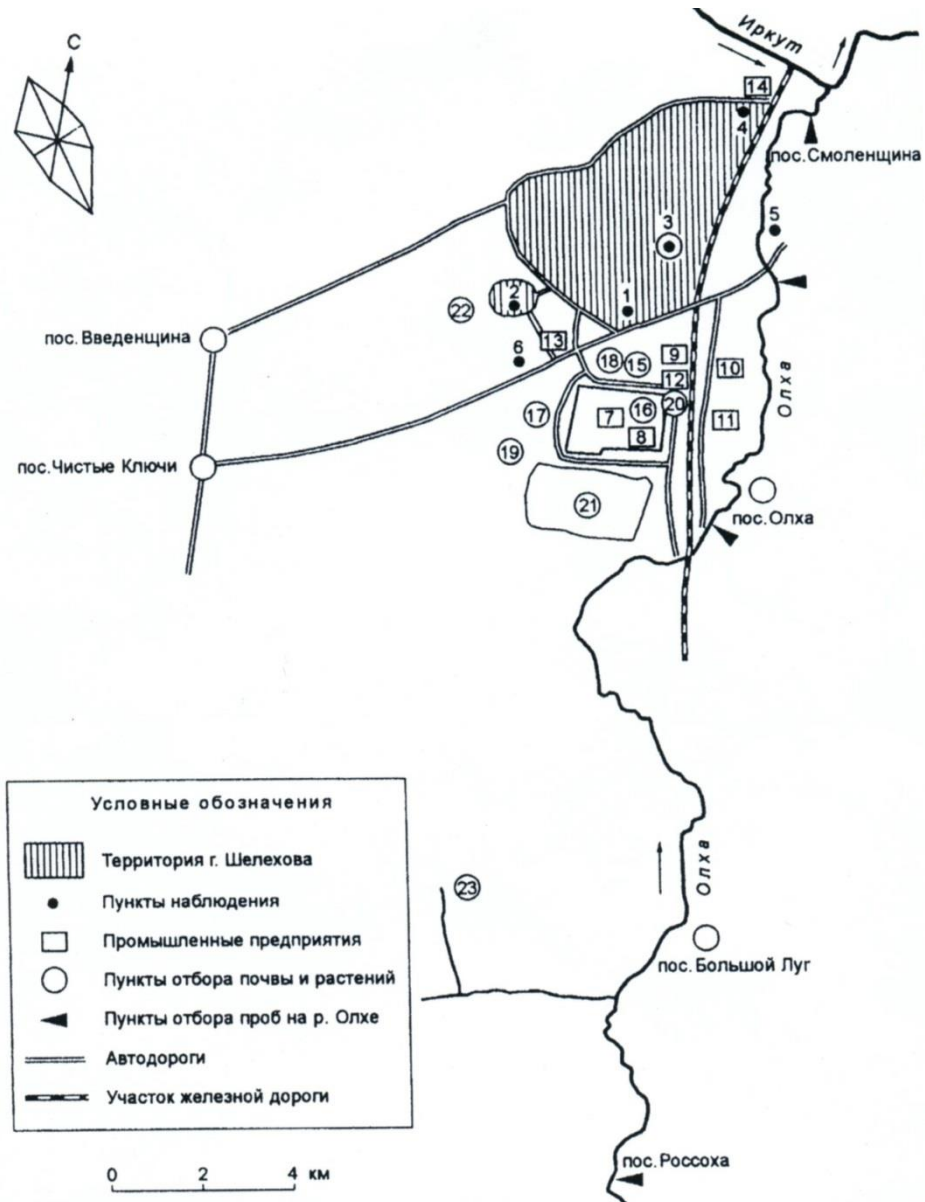
Таблица 4.15– Содержание Б(а)П в твердых частицах разных производств

Производство. Источник.	Среднее содержание, %				
	выбросы в атмосферу			твердые отходы	
	частицы, зола	смолистые вещества	сажа	частицы, зола	сажа
<i>Теплоэнергетика</i>					
Котел БКЗ-420	-	-	-	0,000003	-
Котел БКЗ-75/39 БФ	0,00000001	-	-	0,000014	-
Котел мазутный	0,0005	-	0,0008	-	-
<i>Отопительная система</i>					
Котел слоевой					
- каменные угли	0,018	-	0,026	-	-
- бурые угли	0,026	-	0,043	-	-
Печь домовая					
- каменные угли	0,100	-	0,110	0,031	-
- бурые угли	0,080	-	0,120	-	-
- дрова (сосна)	0,012	-	0,018	-	-
<i>Алюминиевое</i>					
Электролизный цех					
- дымовая труба	0,08–1,2	0,4–3,1	-	-	-
- аэрационный фонарь	0,07	0,5	-	-	-
Цех анодной массы	0,0006	0,040	-	-	-
Руднотермическая печь	0,0018	-	-	-	-
<i>Строительное</i>					
Установки вспученного перлита	0,00003–0,002	-	-	0,00001	-
Установки асфальто-бетонные	0,003–0,03	-	-	0,0003	-
<i>Автомобильный транспорт</i>					
Бензиновые двигатели	-	-	0,04	-	-
Дизельные двигатели	-	-	0,006	-	0,0002

#### 4.2.6 Нагрузка по Б(а)П на промышленные и аграрные города

На примере города с расположенным на его территории алюминиевым заводом и другими производствами оценили нагрузку по Б(а)П с целью определения вкладов разных источников в загрязнение геосфер урбозкосистемы.

Город Шелехов Иркутской области входит в приоритетный список городов России с высоким уровнем загрязнения атмосферы Б(а)П [21], со среднегодовым содержанием 10–20 ПДК. Небольшой по территории город имеет предприятия, локально расположенные в южной части в 2–4 км от жилых районов (рис. 4.3).



Обозначения:

1–6 – пункты наблюдений атмосферы, 7 – алюминиевый завод, 8 – ТЭЦ-5, 9 – завод ЖБИ, 10 и 11 – асфальто-бетонный и известковый заводы, 12 – автобаза, 13 – автостанция, 14 – малая котельная; 15–17 – пункты отбора почвы и растений вблизи завода, 18–21 – то же, на индивидуальных огородах и с.-х. угодьях, 22 – то же, вблизи жилой застройки, 23 – то же, вблизи истока р. Сырой Кук-Юрт.

Рисунок 4.3 – Карта-схема г. Шелехова и его окрестностей



Между промышленной и жилой частями города пролегают интенсивные авто- и железнодорожные магистрали. Удаленную от предприятий С-В часть города занимает частный сектор с печным отоплением. В окрестностях города расположены поселки, садовые участки и с.-х. угодья. Результаты определения Б(а)П в источниках загрязнения приведены в табл. 4.16 и на рис. 4.4.

Таблица 4.16 – Баланс Б(а)П в источниках загрязнения геосфер города с алюминиевым производством (г. Шелехов 1993–1999 гг.)

Производство. Предприятие. Источник (количество)	Выбросы в атмосферу		Сбросы в водоемы		Б(а)П в саже, частицах	
	т·год <sup>-1</sup>	вклад, %	нг·дм <sup>-3</sup>	вклад, %	масс. % (макс.)	вклад, %
<i>Алюминиевое</i>						
Электролизный цех:			1135			
дымовая труба (1)	0,263	14,8			1,2	83,3
аэрационный фонарь (1)	1,296	73,3			0,07	4,8
Цех анодной массы (1)	0,016	0,9			0,0008	0,05
Электропечь кремния (1)	0,005	0,3			0,0018	0,12
Итого:		89,30		93,9		88,27
<i>Теплоэнергетика</i>						
ИТЭЦ-5						
БКЗ-75-39 ФБ (7)	0,0003	0,02	3,2	0,3	1·10 <sup>-8</sup>	~ 0
<i>Отопительная система</i>						
домовые печи (азейский уголь 400 ТДж/год)	0,18	10,2	-	-	0,09	6,2
<i>Строительное</i>						
установки обжига тип 1	0,00008	0,004		2,5	0,002	0,14
установки обжига тип 2	0,00036	0,02	30			
Асфальтовый завод						
Тельтомат №2 (2)	0,0023	0,13		3,3	0,03	2,10
ДС-117-2 к (1)	0,00063	0,04	40			
Итого:		0,20				2,24
<i>Автотранспорт</i>						
промышленный (1004)						
- бензиновые двигатели	0,00270	0,15			0,04	2,80
- дизельные двигатели	0,00005	0,003			0,006	0,42
транзитный (5,4·10 <sup>6</sup> )						
- бензиновые двигатели	0,00182	0,10				
- дизельные двигатели	0,00004	0,003				
индивидуальный (5000)						
- бензиновые двигатели	0,00058	0,03				
Итого:		0,28	-	-		3,22
ВСЕГО:	1,768	100		100		100

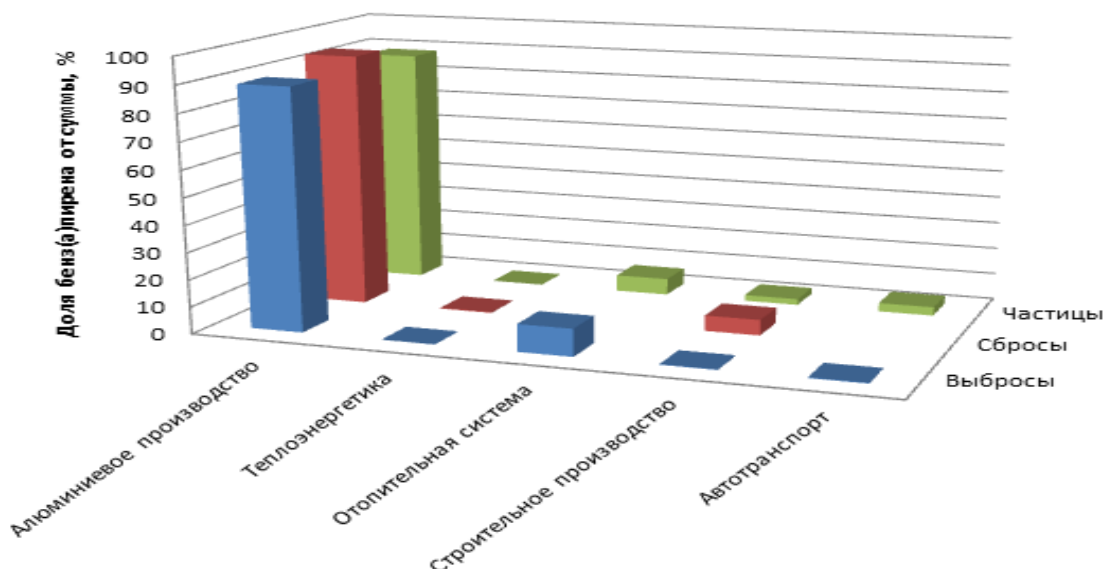


Рисунок 4.4 – Канцерогеноопасность производств для геосфер г. Шелехова

Видно, что для всех техногенных объектов воздействия на геосферы в пределах 90 % от суммарного приходится на источники алюминиевого завода. Используемая более 40 лет технология электролизного получения алюминия неблагоприятна в экологическом отношении и требует модернизации. Канцерогенно безопасными технологиями являются: замена каменноугольных пеков на нефтяные (г. Братск), применение обожженных анодов (г. Саянск) и эффективных способов очистки выбросов. Десятую часть образования Б(а)П от суммарного составляет отопительная система частного сектора по сравнению со следовыми вкладами других источников.

Валовые выбросы ПАУ оценены частично для производства алюминия и в целом для отопительной системы в Иркутской области и г. Иркутска (табл. 4.17).

Аграрные города Иркутской области (Черемхово, Зима, Тулун, Слюдянка) входят в список самых загрязненных городов России по Б(а)П в атмосферном воздухе. Эти города отличаются высокой долей печного отопления – от 40 до 80 %, тогда как промышленные Братск, Шелехов, Ангарск, Усолье-Сибирское имеют вклад печного отопления – от 3 до 12 %. В городе Иркутск насчитывается до 30000 частных домов, 180 котельных, а по области – до 300 котельных [342].

Таблица 4.17 – Валовые выбросы Б(а)П и ПАУ в атмосферу от приоритетных источников загрязнения на территории Южного Прибайкалья (1995–2001 гг.)

Производство. Предприятие. Источник (количество)	Выбросы Б(а)П		Выбросы суммы ПАУ	
	т·год <sup>-1</sup>	доля от суммы, %	т·год <sup>-1</sup>	доля от суммы, %
<i>Теплоэнергетика (г. Иркутск)</i>				
Ново-Иркутская ТЭЦ	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Крупные котельные				
- уголь	0,024	0,9	0,462	1,1
- мазут	0,001	0,1	0,042	0,1
Мелкие котельные				
- уголь	1,357	52,1	26,096	61,7
- мазут	0,001	0,1	0,042	0,1
Домовые печи				
- уголь	1,179	45,3	15,232	36,0
- дрова	0,042	1,6	0,438	1,0
ВСЕГО:	2,604	100	42,312	100
<i>Иркутская область</i>				
Мелкие котельные	9,17	57	176	67
Домовые печи	6,80	43	88	33
ВСЕГО:	15,97	100	264	100
<i>Алюминиевое (г. Шелехов)</i>				
Дымовая труба (1)	0,263	17	22,05	44
Аэрационный фонарь (1)	1,296	82	27,65	56
Цех анодной массы (1)	0,016	1	-	-
ВСЕГО:	1,575	100	49,7	100

Оценки Б(а)П и ПАУ в промышленно-селитебно-транспортных источниках загрязнения выделили приоритетные, в которых образование канцерогенных веществ обусловлено неудовлетворительной технологией производства, отопления и очистки. Они представляют опасность природным экосистемам Южного Прибайкалья и требуют проведения геохимического и гигиенического оценивания степени загрязнения для разных объектов окружающей среды.

### 4.3 Геохимическая и гигиеническая оценка Б(а)П в экосистемах Южного Прибайкалья

#### 4.3.1 Рабочая и санитарно-защитная зона

В воздухе рабочей, санитарно-защитной и подфакельной зон разных производств превышения ПДК<sub>рз</sub> (150 нг·м<sup>-3</sup>) найдено только в электролизном цехе получения алюминия (табл. 4.18), что требует систематического контроля.

Таблица 4.18 – Содержание Б(а)П в воздухе рабочей зоны (1993, 2010 гг.)

Производство. Предприятие. Место отбора проб	Средняя (мин. – макс.) концентрация, нг·м <sup>-3</sup> (n – число проб)
<i>Теплоэнергетика</i>	
Ново-Иркутская ТЭЦ (г. Иркутск)	
Котельный цех	13 (5–15) n=5
Турбинный цех	8 (3–10) n=5
Транспортно-топливной цех	8 (4–12) n=5
Санитарно-защитная зона: зима – лето	3,0 (2–7) – 0,9 (0,5–1,5) n=6
Подфакельная зона: 1 км – 2 км – 3 км	1,7 – 0,6 – 0,4 (0,2–2,5) n=9
Иркутская ТЭЦ-5 (г. Шелехов)	
Санитарно-защитная зона	33 (20–70) n=5
<i>Строительное</i>	
Завод ЖБИ (г. Шелехов)	
Цех вспученного перлита	1,2 (0,5–2,5) n=10
Арматурный цех	1,8 (0,7–3,0) n=10
Санитарно-защитная зона	1,9 (0,7–3,3) n=10
Асфальто-бетонный завод (г. Шелехов)	
Зона загрузки автомашин асфальтом	42 (30–60) n=10
<i>Алюминиевое</i>	
ОАО «ИрАЗ-СУАЛ» (г. Шелехов)	
Фрамуги электролизного цеха	13000 (1200–25000) n=29
Рабочая зона в электролизном цехе	(500–30000) n=30

#### 4.3.2 Приземная атмосфера и депонирующие среды

Южное Прибайкалье, включая экосистему Южного Байкала, выделяется природно-климатическими и антропогенно-техногенными условиями. Здесь расположены мощные топливно-энергетический комплекс, нефтехимическая, химическая, алюминиевая, строительная и другие производства, транспортные системы, частный сектор с печным отоплением. Алюминиевые заводы с проблемными экологическими технологиями, длительный отопительный сезон твердыми видами топлива в теплоисточниках «малой» мощности в виде котельных и домовых печей обуславливают интенсивные выделения ПАУ. Среди них в России нормируется и контролируется один Б(а)П с установленными природными (фон) уровнями и ПДК (см. табл. 1.4), относительно которых оценивают соответственно геохимическую и гигиеническую степени загрязнения объектов. На начало наших исследований подобные оценки были известны для территорий Европейской части СССР и России [2, 4, 38, 39], но отсутствовали для

регионов Сибири, включая Байкальский. За период 1992–2010 гг. проведена комплексная оценка разных сред Южного Прибайкалья на содержание Б(а)П. Результаты суммированы в табл. 4.19, из которых минимальные концентрации принимали за региональные геохимические (фоновые).

Проводимые Госкомгидрометом СССР [21] в период 1986–1991 гг. наблюдения за Б(а)П в атмосферном воздухе городов Прибайкалья обнаружили его на уровне большой степени загрязнения. Среднегодовые концентрации составляли 10–20, а максимально-разовые 60–120 ПДК как в промышленных (Братск, Шелехов, Иркутск), так и в аграрных (Зима, Черемхово, Тулун) городах. Атмосферный воздух в городах с нефтехимическим (г. Ангарск), химическим (г. Усолье-Сибирское), целлюлозно-бумажным (г. Байкальск) производствами имел умеренную степень загрязнения по Б(а)П. Возобновленные с 1996 г. Иркутским управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды наблюдения за Б(а)П в атмосфере этих же городов показали, что среднегодовые содержания вещества превышают ПДК до 1,1–12 раз, а максимальные до 2–30 раз в зависимости от города и сезона года. Максимальные 22–30 ПДК Б(а)П определены в городах с алюминиевыми заводами (гг. Братск, Шелехов), а также с печным отоплением (гг. Черемхово, Зима) – до 11–27 ПДК. При этом вклад Б(а)П в суммарный индекс загрязнения атмосферы ИЗА<sub>5</sub> высокий – от 15 до 50 %.

Исследования атмосферного воздуха в удаленном от промышленных центров Усть-Кутском районе (см. табл. 4.19) не обнаруживают Б(а)П даже на уровне фона. В то же время в промышленных городах Южного Прибайкалья содержания канцерогена превышают ПДК в десятки раз [319]. В атмосфере города с алюминиевым производством (см. рис. 4.3) на распределение Б(а)П влияют метеорологические и пространственно-временные факторы [183].

Из атмосферы Б(а)П выпадает на депонирующие снеговой, почвенно-растительный покровы, которые накапливают геохимическую информацию в течение сезона. Содержание Б(а)П варьирует от следового уровня в Усть-Кутском районе, до фонового в Осинском, Слюдянском, частично Иркутском районах и до значительной и большой степени загрязнения в городах (см. табл. 4.19).

Таблица 4.19 – Содержание Б(а)П в объектах природных и техногенных сред Южного Прибайкалья

Район Иркутской Области	Приземная атмосфера и депонирующие среды				Гидросфера				*** Степень загрязнения
	атмосферный воздух, нг·м <sup>-3</sup>	снеговой покров	почва (разная) нг·г <sup>-1</sup>	растения (разные)	воды, нг·дм <sup>-3</sup>		донные отложения, (ДО), нг·г <sup>-1</sup>	накоп- ление, ДО/ПВ	
					поверхностные воды (ПВ)	грунто- вые воды			
Фон[2, 182]	0,1	6–15	1–3; 15–20	1–5	0,1	0,1	1 – 3	10 <sup>1</sup>	Фоновая
Фон региона	< 0,1	1–3	< 0,1–0,2	0,1–7	< 0,1	< 0,1	0,6–0,7	10 <sup>1</sup>	Фоновая
ПДК	1	** -	20	1 (зерно, овощи)	5	5	20	-	
Усть-Кутский (лесная зона)	< 0,1 *(n=14)	1–3 (n=10)	< 0,2 (n=10)	-	-	-	-	-	Отсутствует
Осинский	-	-	0,7–4 (n=10)	-	< 0,1 (n=20)	-	3–5 (n=12)	-	Фоновая
Балаганский	-	-	-	-	< 0,1 (n=20)	-	5 – 65 (n=20)	-	От фоновой до значительной
Слюдянский Южный Байкал	-	-	0,1–7 (n=20)	1–5 (n=10)	0,7–3,3 (n=20)	-	0,6– 68 (n=30)	10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>	Фоновая, умеренная и значительная
Притоки озера	-	-	-	-	0,3–6,3 (n=20)	-	0,7–64 (n=15)	10 <sup>2</sup> –10 <sup>4</sup>	
Ангарский	-	-	1,6–284 (n=30)	-	-	-	-	-	От умеренной до большой
Усольский	-	-	1,2–114 (n=30)	-	-	-	-	-	От умеренной до большой
Иркутский	0,8–24 (n=20)	24–630 (n=16)	0,2–502 (n=70)	9–654 (n=50)	0,1–20 (n=50)	-	5–355 (n=50)	10 <sup>4</sup> –10 <sup>6</sup>	От умеренной до большой
Шелеховский	0,1–61 (n=78)	9–13550 (n=20)	5,3–1300 (n=100)	10–530 (n=50)	1–40 (n=30)	0,6 – 1,0 (n=10)	50–270 (n=15)	10 <sup>4</sup> –10 <sup>6</sup>	От умеренной до большой

Примечание: \* n – количество проб; \*\* «-» – данные отсутствуют; \*\*\* степень загрязнения: умеренная – до 2 ПДК, значительная 2–5 ПДК, большая – более 5-10 ПДК.

Концентрации Б(а)П в снеговом покрове и почве прямо связаны ( $r_{xy}=0.956$ ;  $\alpha < 0,001$ ). Выпадения ПАУ на снеговой и растительный покровы за 5–6 месяцев соответственно холодного и теплого периодов года соизмеримы (табл. 4. 20).

Таблица 4.20 – Выпадения Б(а)П и ПАУ на снеговой и растительный покровы в 1–4 км зоне выбросов от источников алюминиевого завода

Травосмесь и ее характеристика		Среднее (мин. – макс.) накопление ПАУ, $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-2}$		
территория (n – число проб)	биомасса, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}$ (воздушно-сухая)	сумма 3,4-ПАУ	Б(а)П	сумма 5,6-ПАУ
Непахотная (n=15)	1400 (560–2050)	Снеговой покров		
		3100 (2000–3900)	200 (80–1600)	2100 (460–3800)
Пахотная (n=15)	1580 (700–2400)	Растительный покров		
		4270 (950–8840)	830 (70–2100)	2500 (280–6100)
Фон (n=5)	2500 (2000–3000)	1300 (500–2200)	125 (30–230)	400 (160–650)
		750 (650–850)	20 (15–25)	45 (35–55)

В растительном покрове вблизи алюминиевого завода ПАУ накапливаются более 100 раз относительно регионального фона. В системе «травосмесь – почва» найдены прямые зависимости между содержаниями ПАУ в растительном покрове ( $C_p \text{ ПАУ}$ ) и в почве ( $C_n \text{ ПАУ}$ ) разного назначения ( $r_{xy}= 0.892-0,909$ ,  $\alpha < 0,01$ ). Следует отметить, что с загрязнением растительного материала закономерно снижается их общая биомасса. В Шелеховском районе объекты имеют по Б(а)П большие степени загрязнения, особенно депонирующие почвы. Содержание Б(а)П в почвах других районов меньше различаются между собой (табл. 4.21).

Таблица 4.21– Содержание Б(а)П ( $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) в поверхностном слое (0–10 см) почв

Назначение почвы	Район			
	Шелеховский	Иркутский	Усольский	Ангарский
Природная (лесная, болото)	150* (7–390, n=10)	42 (16–68, n=10)	8 (9–29, n=5)	46 (30–62, n=5)
Аграрная (пашня, залежь, пастбище, сенокос)	100 (5,3–530, n=40)	6,6 (1,5–29, n=28)	6,3 (1,2–18, n=14)	6,8 (1,6–19, n=15)
Городская	800 (300–1300, n=10)	200 (100–500, n=10)	54 (14–114, n=10)	116 (20–120, n=10)

\* Примечание. Среднее арифметическое (мин. – макс., n – количество проб).

Общая оценка Б(а)П в объектах разных экосистем Южного Прибайкалья обозначила проблему загрязнения, которую детальнее изучали для всех геосфер.

#### 4.3.3 Ангаро-Байкальский водный бассейн

Водный бассейн Южного Прибайкалья – оз. Байкал, р. Ангара с каскадом водохранилищ, их многочисленные притоки (рис. 4.5) – природное богатство, которое уже несколько десятилетий подвергается интенсивному химическому антропогенно-техногенному воздействию. Среди сотен опасных веществ, попадающих в водоемы, значимую роль могут играть канцерогенные ПАУ.

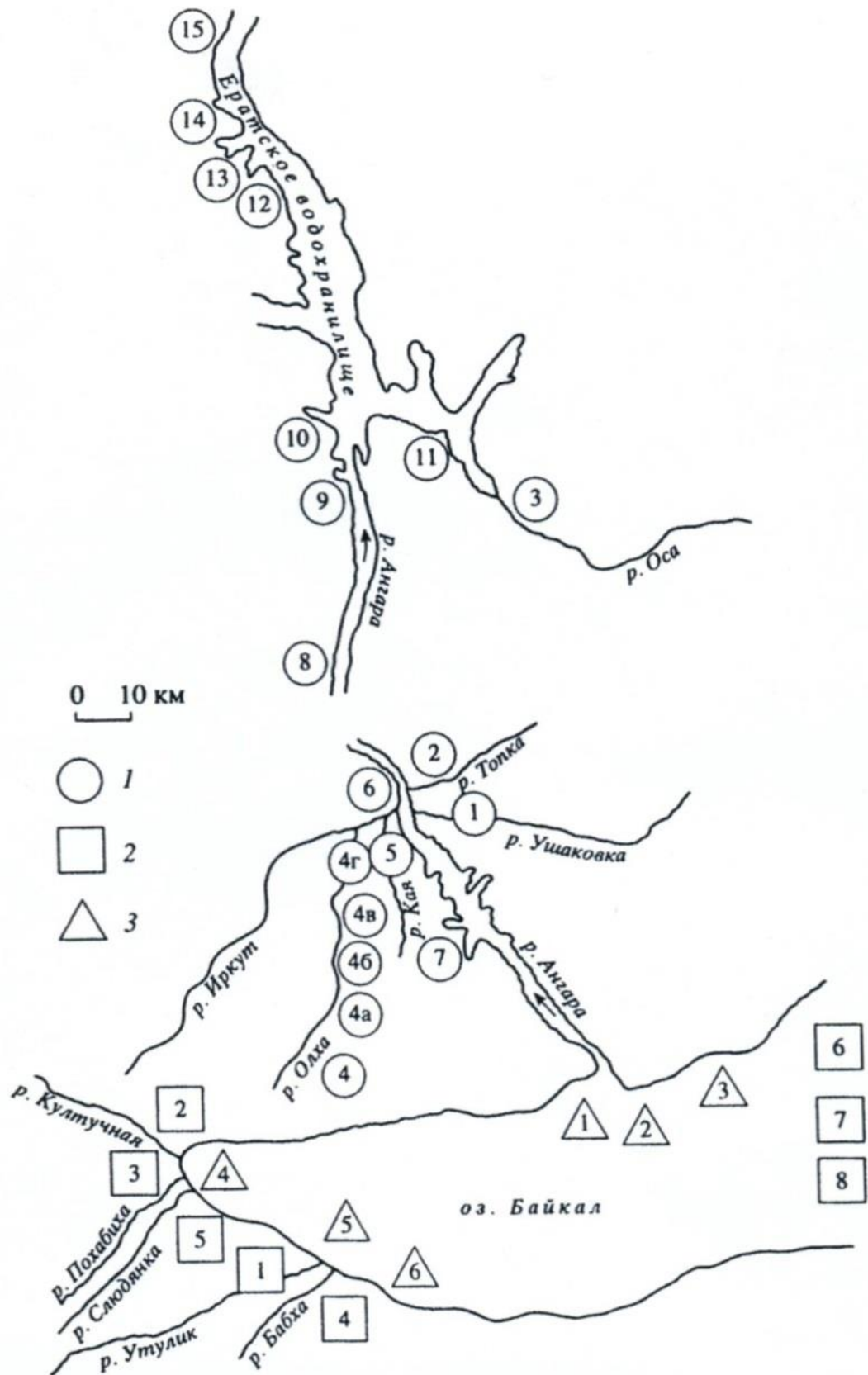
*Ангара и ее притоки* правобережья имеют фоновые уровни Б(а)П в поверхностных водах (табл. 4. 22).

Таблица 4.22 – Бенз(а)пирен в объектах р. Ангары и ее притоках (1993–1995 гг.)

Место отбора проб (номер см. на рис. 4.5)	Поверхностная вода (ПВ), нг·дм <sup>-3</sup>	Донные отложения (ДО), нг·г <sup>-1</sup> (мкг·кг <sup>-1</sup> )	Коэффициент накопления, ДО/ПВ
Притоки р. Ангары			
1. Ушаковка (устье)	0,1 (отс.–0,1, n=3)*	225 (150–300, n=3)	2,8·10 <sup>6</sup>
2. Топка (устье)	0,3 (0,3–0,4, n=3)	205 (140–270, n=3)	6,0·10 <sup>5</sup>
3. Оса	0,2 (0,2–0,2, n=3)	5,0 (3,0–7,0, n=3)	2,3·10 <sup>4</sup>
4. Олха			
4 а. пос. Рассоха	1,0 (0,9–1,1, n=4)	-	-
По данным [321] за 2008–2009 гг.	(0,2–2,1, n=4)	(12–26, n=2)	-
4 б. пос. Олха	8,3 (8,1–8,5, n=4)	-	-
По данным [321] за 2008–2009 гг.	(0,2–3,2, n=4)	-	-
4 в. г. Шелехов	11 (7–15, n=4)	135 (95–170, n=4)	1,2·10 <sup>4</sup>
По данным [321] за 2008–2009 гг.	(0,2–22, n=4)	(100, n=1)	
4 г. пос. Смоленщина (устье)	12 (5–21, n=7)	158 (48–272, n=8)	1,4·10 <sup>4</sup>
5. Кая (устье)	2,2 (1,6–2,8, n=4)	-	-
6. Иркут (устье)	6,1 (5,0–7,2, n=3)	-	-
р. Ангара			
7. 50 км от истока (водохр.)	0,2 (0,2–0,3, n=3)	-	-
8. 140 км от истока(г. Свирск)	-	172 (75–355, n=6)	-
9. 180 км от истока	-	32 (20–45, n=3)	-
10. 193 км от истока (п. Хадахан)	-	19 (11–28, n=3)	-
11. 200 км от истока(залив Оса)	0,1 (0–0,1, n=3)	5,0 (3,0–7,0, n=3)	8,5·10 <sup>4</sup>
12. 250 км от истока (п. Балаганск)	-	15 (5–28, n=4)	-
13. 250 км от истока(залив Одисса)	-	23 (6–65, n=5)	-
14. 260 км от истока(пос. Бирит)	-	19 (7–44, n=3)	-
15. 275 км от истока(пос. Усть-Уда)	-	22 (10–32, n=3)	-

Примечание. \* среднее (мин. – макс. , n – число проб), прочерк – данные отсутствуют.





1 – Ангара и ее притоки, 2 – притоки оз. Байкал, 3 – оз. Байкал.

Рисунок 4.5 – Карта-схема пунктов отбора проб поверхностных вод и донных осадков Ангаро-Байкальского бассейна

Левобережные реки Кая, Иркут, Олха загрязнены соответственно в умеренной, значительной и большой степени, согласно принятой шкале оценок. Воды р. Олхи устойчиво загрязняются по мере поступления сточных вод, что подтверждают также более поздние наблюдения в работах [295, 321].

Уровни Б(а)П в поверхностных водах притоков Ангары сопоставимы и даже ниже, чем в фоновых районах мира (табл. 4.23).

Таблица 4.23 – Бенз(а)пирен в водах и донных отложениях фоновых районов мира [2] в сравнении с Ангаро-Байкальским водным бассейном

Место (период наблюдения)	Поверхностная вода (ПВ), нг·дм <sup>-3</sup>	Донные отложения (ДО), нг·г <sup>-3</sup> (мкг·кг <sup>-3</sup> )	Коэффициент накопления, ДО/ПВ
Озера и реки Восточной части США (1976–1977 гг.)	0,3–77,1	16–170	$2,2 \cdot 10^3 - 5,3 \cdot 10^4$
Страны Европы (1979–1984 гг.)	0,3–5,0	100–700	$1,4 \cdot 10^5 - 3,3 \cdot 10^5$
Заповедники Европейской части СССР (1980–1986 гг.)	0,4–26,3	0,1–7,0	$2,5 \cdot 10^2 - 2,7 \cdot 10^2$
Ангара и ее притоки (1992–1993 гг.)	0,1–20 (n=28)	3–355 (n=40)	$1,4 \cdot 10^4 - 2,8 \cdot 10^6$
Притоки Байкала (1983, 1993 гг.)	0,3–6,3 (n=20)	0,7–65 (n=20)	$2,2 \cdot 10^2 - 1,0 \cdot 10^4$
Южный Байкал (1983, 1993 гг.)	0,9–9,0 (n=20)	0,6–68 (n=32)	$4,0 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^4$

В донных отложениях р. Ангары и ее притоках определены большие накопления Б(а)П, кроме р. Оса и залива Осинский. Наиболее загрязнены устья рек Олха, Ушаковка, Топка, некоторые участки р. Ангары. Содержание Б(а)П сопоставимо с данными фоновых районов мира.

Высокие коэффициенты распределения Б(а)П в системе «донные осадки – поверхностные воды» (ДО/ПВ) показывают большую степень загрязнения, вероятно, усиленную более низкой растворимостью углеводородов в холодных сибирских реках по сравнению, например, с реками других регионов.

*Южный Байкал и его притоки* относительно бассейна р. Ангары загрязнены значительно меньше. Коэффициенты накопления Б(а)П в системе ДО/ПВ на порядки величин ниже фоновых (табл. 4.24). Среди притоков озера в умеренной и значительной степени загрязнены реки Похабиха и Слюдянка вблизи города Слюдянка по сравнению с северными реками Тья, Верхняя Ангара.

Таблица 4.24 – Бенз(а)пирен в оз. Байкал и его притоках (1993–1995 гг.)

Место отбора проб (номер см. на рис. 4.5)	Поверхностная вода (ПВ), нг·дм <sup>-3</sup>	Донные отложения (ДО), нг·г <sup>-1</sup>	Коэффициент накопления, ДО/ПВ
<i>Притоки (устья) оз. Байкал</i>			
1. Утулик	0,3 ± 0,3	-	-
2. Култучная	0,6 ± 0,5	1,7 ± 1,3	2,8·10 <sup>3</sup>
3. Похабиха	3,8 ± 3,0	22 ± 10	5,7·10 <sup>3</sup>
4. Бабха	-	4,4 ± 1,5	-
5. Слюдянка	6,3 ± 5,0	64 ± 20	1,0·10 <sup>4</sup>
6. Тыя	3,4 ± 3,0	0,8 ± 0,5	2,3·10 <sup>2</sup>
7. Верхняя Ангара	3,7 ± 3,5	0,8 ± 0,5	2,2·10 <sup>2</sup>
8. Селенга (устье Хараус)	1,9 ± 1,5	0,7 ± 0,5	3,7·10 <sup>2</sup>
<i>Южный Байкал</i>			
1. Порт Байкал	1,2 ± 1,0	-	-
2. Пристань Листвянка	1,0 ± 0,8	-	-
3. Пристань Большие Коты	0,9 ± 0,8	6,0 ± 2,0	6,4·10 <sup>3</sup>
4. Пристань Култук	3,3 ± 3,0	29 ± 12	8,9·10 <sup>3</sup>
5. Район Утулик	-	1,6 ± 1,3	-
6. Район БЦБК			
- место сброса (м.с.) вод	6,1 ± 5,0	25 ± 12	4,0·10 <sup>3</sup>
- напротив м.с.	-	15 ± 10	-
- 50 м восточнее м.с.	-	32 ± 15	-
- 100 м восточнее м.с.	-	15 ± 10	-
- 300 м южнее м.с.	1,1 ± 0,8	12 ± 10	1,1·10 <sup>4</sup>
- 5 км южнее м.с.	-	14 ± 10	-

Содержание Б(а)П в поверхностных водах и донных осадках оз. Байкал, как правило, не превышает ПДК вещества для питьевых вод в отличие от фоновых уровней. Близкие результаты получены в более поздних исследованиях [294].

Источниками загрязнения акватория озера Байкал могут быть атмосферные переносы веществ от промышленных и транспортных объектов, загрязненные притоки, выбросы отопительных систем, разливы нефтепродуктов и другие.

Высокие концентрации Б(а)П обнаружены в объектах у Култукского причала с хранением нефтепродуктов и в местах сброса сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). В них содержание Б(а)П превышает ПДК в воде до 1,5–3 раз. Между средними содержаниями Б(а)П в воде района БЦБК и в контрольном месте р. Утулик различие достоверное ( $\alpha < 0,001$ ).

Полученные результаты указывают на умеренное загрязнение оз. Байкал по сравнению с водоемами мира (см. табл. 4.23). Однако уникальность озера требует принятия своих норм и оценок загрязнения водоема канцерогенными ПАУ.

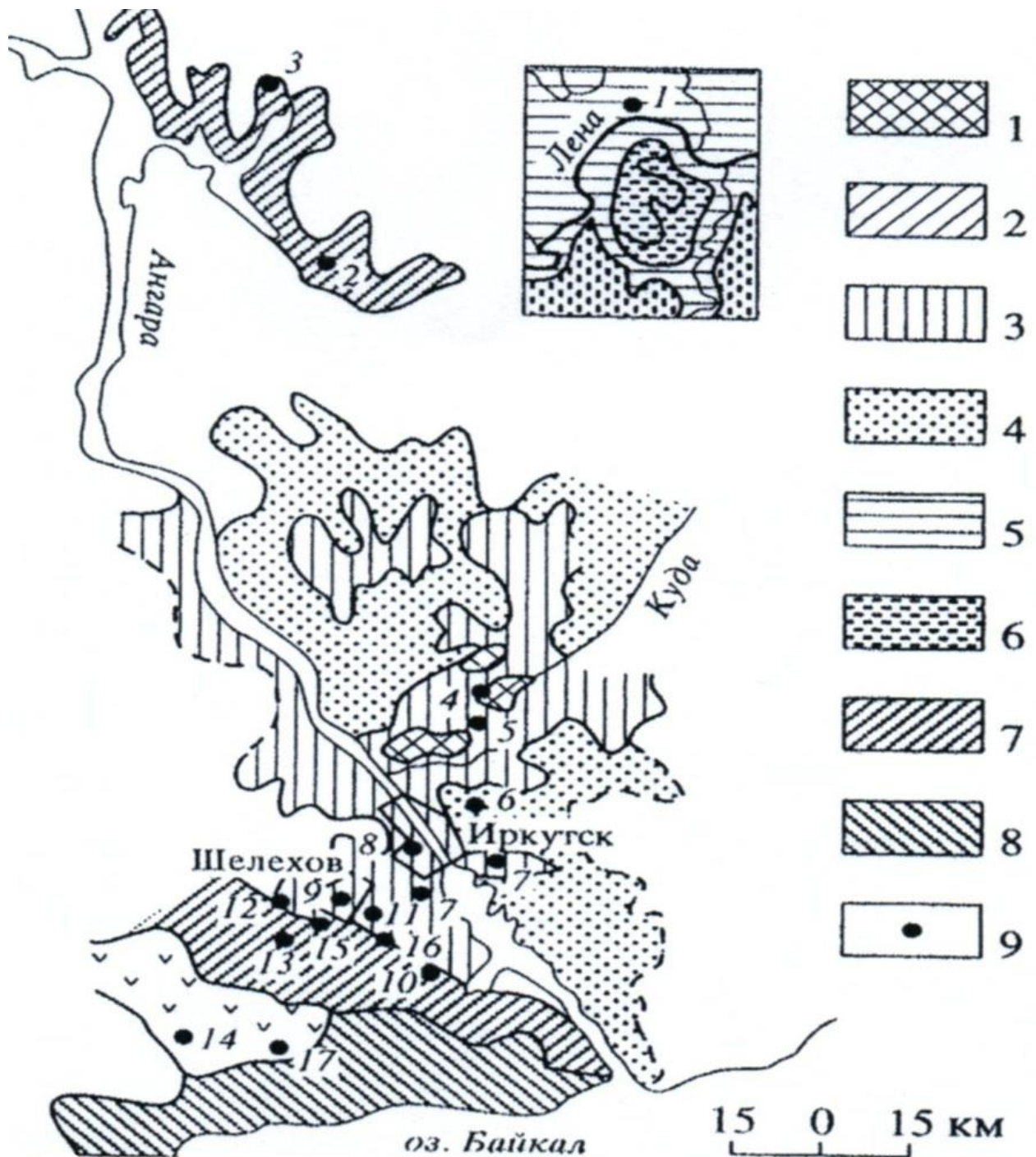
Анализ проб воды и донных отложений на содержание ПАУ показал качественное и количественное различие составов веществ в воде и донных осадках. Если в воде идентифицированы хорошо растворимые соединения, то в донных осадках – более гидрофобные 5-7 ядерные ПАУ. В водах северных рек и реки Слюдянка Южного Байкала Б(а)П составляет соответственно 0,2 и 1,1 % от суммарного количества идентифицированных ПАУ, а в донных осадках его содержание увеличивается до 3–7 и 19,2 % соответственно. Наиболее гидрофобные дибензпирены определены только в донных отложениях.

Таким образом, в поверхностных водах и донных отложениях водоемов Ангаро-Байкальского бассейна выявлено умеренное загрязнение Б(а)П для Южного Байкала и его притоков: 0,05–1,5 ПДК для вод и 0,03–3,5 ПДК для донных отложений. В р. Ангаре и ее притоках Б(а)П накапливается в донных отложениях, особенно в черте городских и промышленных зон (до 15 ПДК). Загрязнение системы «донные осадки – поверхностные воды» р. Ангары согласуется с содержанием Б(а)П в сточных водах, сбрасываемых в эти реки. Большая степень загрязнения вод (2–8 ПДК) и донных осадков (2–15 ПДК) наблюдается в устье р. Олхи, состояние которой за последние 15-20 лет не улучшилось. Коэффициенты накопления ДО/ПВ для Б(а)П увеличиваются в ряду: притоки оз. Байкала, оз. Байкал, реки промышленных зон.

#### ***4.3.4 Почвы природных и техногенных сред***

С 80-х годов прошлого века на европейской территории России развиваются исследования ПАУ в почвах [2, 4, 39, 90, 93, 359–361]. Для региона Восточной Сибири отсутствовали определения даже индикаторного Б(а)П.

*Объектами исследования почв разного назначения* в период 1992–1995 гг. были почвы природных, аграрных и промышленных районов Иркутской области. Карта обследованной территории приведена на рис. 4.6.



Почвы степей и лесостепей: 1 – черноземы выщелоченные; 2 – черноземы обыкновенные; 3 – серые лесные; 4 – почвы равнинно-увалистых территорий: дерново-подзолистые; 5 – почвы предгорий: дерново-карбонатные выщелоченные; 6 – дерново-карбонатные оподзоленные; 7 – почвы горных территорий: подзолистые; 8 – дерново-лесные; 9 – пункты опробования (п. о.).

Рисунок 4.6 – Карта-схема отбора образцов и распределение основных типов почв в Приангарье [362]

Данная территория расположена в глубине Евразийского континента между Лено-Ангарским плато и Восточным Саяном и занимает южную окраину Иркутско-Черемховской равнины. Почвообразующими породами являются рыхлые отложения, различающиеся по генезису, составу и свойствам.

На междуречных пространствах равнины почвы генетически связаны с коренными юрскими породами. В речных долинах, на древних озерных террасах сформировались различные четвертичные отложения. Растительный покров представлен подгорными сосновыми и лиственнично-сосновыми бруснично-разнотравными лесами в сочетании с богаторазнотравно-злаковыми луговыми степями. В почвенном покрове преобладают серые лесные, дерново-карбонатные, дерново-подзолистые почвы, черноземы, луговые почвы [362]. На территории исследуемых районов проживает более половины населения Иркутской области.

Пункты отбора (п.о.) проб почв расположены в районах: Усть-Кутский (п.о. 1) – мало обжитый и удаленный от промышленных центров; Осинский (п.о. 2, 3) – аграрный с незначительным антропогенным влиянием; Иркутский (п.о. 4–8) – г. Иркутск, его окрестности и развитая сеть промышленно-транспортных источников загрязнения; Шелеховский (п.о. 9–17) – промышленная зона с алюминиевым заводом, ТЭЦ, строительными производствами, автобазами. Во всех районах имеются мелкие котельные и печное индивидуальное отопление.

Почвы отбирали из поверхностных слоев в виде объединенной пробы и из вскрытых разрезов по генетическим горизонтам. Схема отбора почв наложена на отдельные фрагменты Почвенной карты Иркутской области (см. рис. 4.6).

Черноземы обыкновенные (п.о. 2, 3) формируются на лесовидных суглинках и отличаются неглубоким вымыванием карбонатов, средне- и тяжелосуглинистым гранулометрическим составом, высоким содержанием гумуса (7–10 %) и азота (0,4–0,5 %) с резким его уменьшением вниз по профилю до глубины 30–35 см. Имеет место выделение карбонатов в виде белоглазки и пятен. Почвы вскипают в нижней части гумусового горизонта. Черноземы выщелоченные (п.о. 4) имеют морфологическое строение профиля с совокупностью горизонтов:  $A_p$ –AB–(B)–Vca–Vca–Cca. Мощность гумусового горизонта составляет 30–35 см. Отдельные

гумусовые языки доходят до глубины 110–120 см. Горизонт В, бескарбонатный, встречается фрагментарно. По степени гумусированности почвы являются средне- и высокогумусовыми (5–8 %). Реакция гумусового горизонта слабокислая или близка к нейтральной, емкость поглощения равна 25–35 мг-экв/100 г почвы.

Серые лесные почвы (п.о. 5, 7, 11, 12, 15, 16) формируются на продуктах выветривания юрских пород. Профиль пахотных почв состоит из генетических горизонтов:  $A_p-(A_p/p)-AE-(E)-EB-V-BC-C$ . По гранулометрическому составу почвы являются легко- и среднесуглинистыми, реже глинистыми, обладают слабокислой реакцией. В зависимости от подтиповой принадлежности гумус изменяется от 1 до 3 % в светло-серых лесных почвах, от 3 до 5 % – в серых лесных и от 5 до 8 % – в темно серых. Сумма обменных оснований также подвержена изменчивости в пределах от 15–20 до 30–35 мг-экв/100 г почвы.

Дерново-подзолистые почвы равнинно-увалистых территорий (п.о. 6) формируются на бескарбонатных породах юрского возраста. Профиль их состоит из следующих генетических горизонтов:  $A_p-AE-E)-(EB)-B_1-B_2-C$ . Почвы легко- и среднесуглинистые с содержанием гумуса (2–4 %) и с кислой реакцией ( $pH_{KCl}$  3,5–5,4). Гидролитическая кислотность варьирует от 3 до 5 мг-экв/100 г почвы. Емкость катионного обмена в элювиальной толще равна 13–20, а в иллювиальной – 20–35 мг-экв/100 г почвы. Насыщенность основаниями в среднем выше 50 %.

Дерново-карбонатные выщелоченные почвы (п.о. 1) формируются на красноцветных отложениях. Структура профиля их:  $O-A-B-V_{ca}-V_{Cca}-(C_{ca})$ . Гранулометрический состав является среднесуглинистым. Реакция верхней части профиля близка к нейтральной. Содержание гумуса равно 5–7 %, сумма обменных оснований – 40–50 мг-экв/100 г почвы.

Среднее содержание Б(а)П в поверхностных слоях почв разных типов и назначения, приведенные в табл. 4.25, имеют относительно фоновых и ПДК диапазон значений от следовых уровней до большой степени загрязнения почв. В дерново-карбонатных почвах, взятых в лесной зоне Усть-Кутского района (см. рис. 4.6, п.о. 1), Б(а)П определен в горизонте А в концентрациях менее предела обнаружения  $0,05 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Таблица 4.25 – Бенз(а)пирен в поверхностном слое (0–10 см) почв (1993–1995 гг.)

Район. Пункт отбора ( см. рис. 4.6). (назначение почвы)	Содержание, нг·г <sup>-1</sup> воздушно-сухой массы	Степень загрязнения
<i>Усть-Кутский</i>		
п.о. 1. Пос. Верхнемарково (лесная зона)	< 0,05 (n=4)	Следы
<i>Осинский</i>		
п.о.2. Села: Шотой, Грязнушка, Лузгина, Русские Янгуты (пашня)	2,1 (0,7–4,0 n=15)*	Фоновая
п.о.3. С. Оса (у автомагистрали)	58 (40–75, n=5)	Значительная
<i>Иркутский</i>		
п.о. 4. Села: Оек, Галки (пашня)	1,5 (0,3–4,7, n=12)	Фоновая
п.о. 5. Села: Хомутово, Турская (пашня)	1,6 (0,2–3,4, n=10)	Фоновая
п.о.5. Лесная зона пади Турская	8,5 (4,0–12, n=5)	Фоновая
п.о. 6. Села: Искра, Карлук (пашня вблизи асфальтового завода)	120 (19–332, n=15)	Большая
п.о.7. Села: Пивовариха, Марково (пашня)	7,1 (0,9–7,1, n=8)	Умеренная
п.о. 8. г. Иркутск (урбаноземы)	108 (20–502, n=8)	Большая
<i>Шелеховский</i>		
п.о. 9. г. Шелехов (урбоземы)	215 (35–525, n=10)	Большая
п.о. 10. река Сырой Кук-Юрт (лесная зона)	98 (37–192, n=5)	Значительная
п.о. 11. Окрестности г. Шелехова (пашня)	56 (5,3–160, n=12)	Значительная
п.о. 12. С. Веденщина (пашня)	23 (12–43, n=15)	Умеренная
п.о. 13. С. Чистые Ключи (лесная)	7,9 (1,2–15, n=7)	Умеренная
п.о. 14. С. Моты (у автомагистрали)	72 (58–86, n=12)	Значительная
п.о. 15. У алюминиевого завода (пашня)	70 (5,4–145, n=15)	Значительная
п.о. 16. С. Олха (пашня)	38 (8,3–67, n=14)	Значительная
п.о. 17. С. Большой Луг (пашня)	7,5 (0,8–13, n=12)	Умеренная

Примечание. \* Среднее (мин. – макс., n – число проб).

Для пахотных почв Осинского и северной части Иркутского районов (см. рис. 4. б., п.о. 2, 4, 5) средняя концентрация Б(а)П равна 2,2 нг·г<sup>-1</sup> (0,2–8,5 нг·г<sup>-1</sup>). Эти величины могут представлять региональный геохимический фон.

В почвах Иркутского района содержание Б(а)П изменяется от 0,2 до 502 нг·г<sup>-1</sup>, куда вошли как агро-, так и урбаноземы.

В отличие от окрестностей сел Хомутово и Турская (п.о. 5), где определены фоновые уровни Б(а)П, в пахотных почвах вблизи сел Карлук и Искра (п.о. 6) обнаружены большие концентрации канцерогена вблизи асфальтового завода. В поселках около г. Иркутска (п.о. 7) наблюдается умеренная степень загрязнения почв. В городе (п.о. 8) преобладают значительная и большая степени загрязнения



почвы со средней концентрацией Б(а)П большой степени загрязнения  $108 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ , что близко содержанию канцерогена в городских почвах Прибалтики: Таллине –  $86 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (3,8–542  $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [361], Риге –  $80 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (29–214  $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [363]. Такой уровень загрязнения городских территорий по шкале оценки степени загрязнения почв соответствует жилым районам крупных современных городов. Почвы города Шелехов, территория и численность населения которого на порядок меньше Иркутска, в среднем содержат Б(а)П значимо больше –  $215 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (п.о. 9). В почвах разного назначения окрестностей г. Шелехова (п.о. 10–17) не найдено ни одной пробы с фоновым содержанием Б(а)П – преобладают умеренные и значительные уровни загрязнения, которые превышают региональный фон на несколько порядков величин по сравнению с Усть-Кутским, Осинским районами.

Распределение содержания Б(а)П по вертикальным разрезам почв вне и в зоне техногенного влияния представлены в табл. 4.26.

Для выщелоченных черноземов опытного с.-х. поля вблизи села Оек среднее содержание Б(а)П в поверхностном слое (0–10 см) почв для всех проб составляет  $1,4 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (от 0,6 до  $3,0 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ ), что достоверно выше средней в серых лесных почвах вблизи села Хомутово  $0,3 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (от 0,2 до  $0,4 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Это согласуется с фактом большего содержания ПАУ в черноземах по сравнению с другими типами почв. Концентрации Б(а)П близки принятым фоновым в почве незагрязненных евроазиатских территорий (см. табл. 1.4 [2, 4]), заповедным зонам (от 0,1 до  $8,4 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  [2]), пахотным почвам (от 0,01 до  $22,4 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  [2]). Максимальные концентрации Б(а)П много меньше, чем в пахотных почвах европейской и азиатской территорий, и не относятся к районам с незначительным ( $5\text{--}10 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  [2]) загрязнением. Содержание Б(а)П в почвах заповедников Европы и Северной Америки высокое – до  $130\text{--}170 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  [2]. Для верхних слоев горизонта  $A_p$  серых лесных пахотных почв 1–95 разреза, заложенного в 1 км от алюминиевого завода (п.о. 15), содержание Б(а)П более 4 ПДК. В почве 2–95 разреза, расположенного на этом же поле в 3 км от завода, концентрация меньше. Сравнение содержания Б(а)П для разрезов 1–94, 2–94, 3–94 однотипных серых лесных почв показывает их значительное загрязнение в промышленной зоне.

Таблица 4.26 – Бенз(а)пирен в разрезах пахотных почв (1993–1995 гг.)

Место отбора (см. п. о. рис.4.6)	Разрез (полюяма, прикопка)	Горизонт	Глубина,	Массовая Концентрация		
				Б(а)П, мг·г <sup>-1</sup>	гумус, %	
<b>Чернозем выщелоченный</b>						
п. о. 4 С. Оек, 3 км западнее, поле Опытное	1 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	1,75	8,1	
			10–20	1,21	7,9	
			АВ	30–40	0,36	5,2
			В1са	60–70	0,24	не опр.
			В2са	90–100	0,29	не опр.
			В3са	110–120	0,21	5,2
	2 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	1,14	7,8	
			АВ	20–40	0,43	2,0
	3 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	0,96	5,3	
			[А]	25–60	0,42	8,3
	4 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	1,14	7,8	
		АВ	20–40	0,43	2,0	
3 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	0,96	5,3		
		[А]	25–60	0,42	8,3	
4 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	3,00	5,6		
5 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	1,48	5,8		
6 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	1,03	6,1		
7 – 93	А <sub>p</sub>	0–10	0,62	7,0		
<b>Серые лесные почвы</b>						
п.о. 5 С. Хомутово	1 – 94	А <sub>p</sub>	0–20	0,24	3,0	
		А <sub>p/p</sub>	20–30	0,04	1,3	
	2 – 94	А <sub>p</sub>	0–10	0,37	1,9	
	3 – 94	А <sub>p</sub>	0–10	0,34	2,5	
п.о. 15 Пахотное поле 1–3 км южнее от алюминиевого завода (г. Шелехов, ОАО «ИрКАЗ»)	1 – 95	А <sub>p</sub>	0–4	82	3,1	
			4–20	24	3,1	
	2 – 95	ЕВ	30–40	1,27	0,8	
		А <sub>p</sub>	0–4	5,4	2,5	
			4–14	4,8	2,4	
			14–24	5,8	2,5	
	ЕВ	30–40	0,05	0,5		

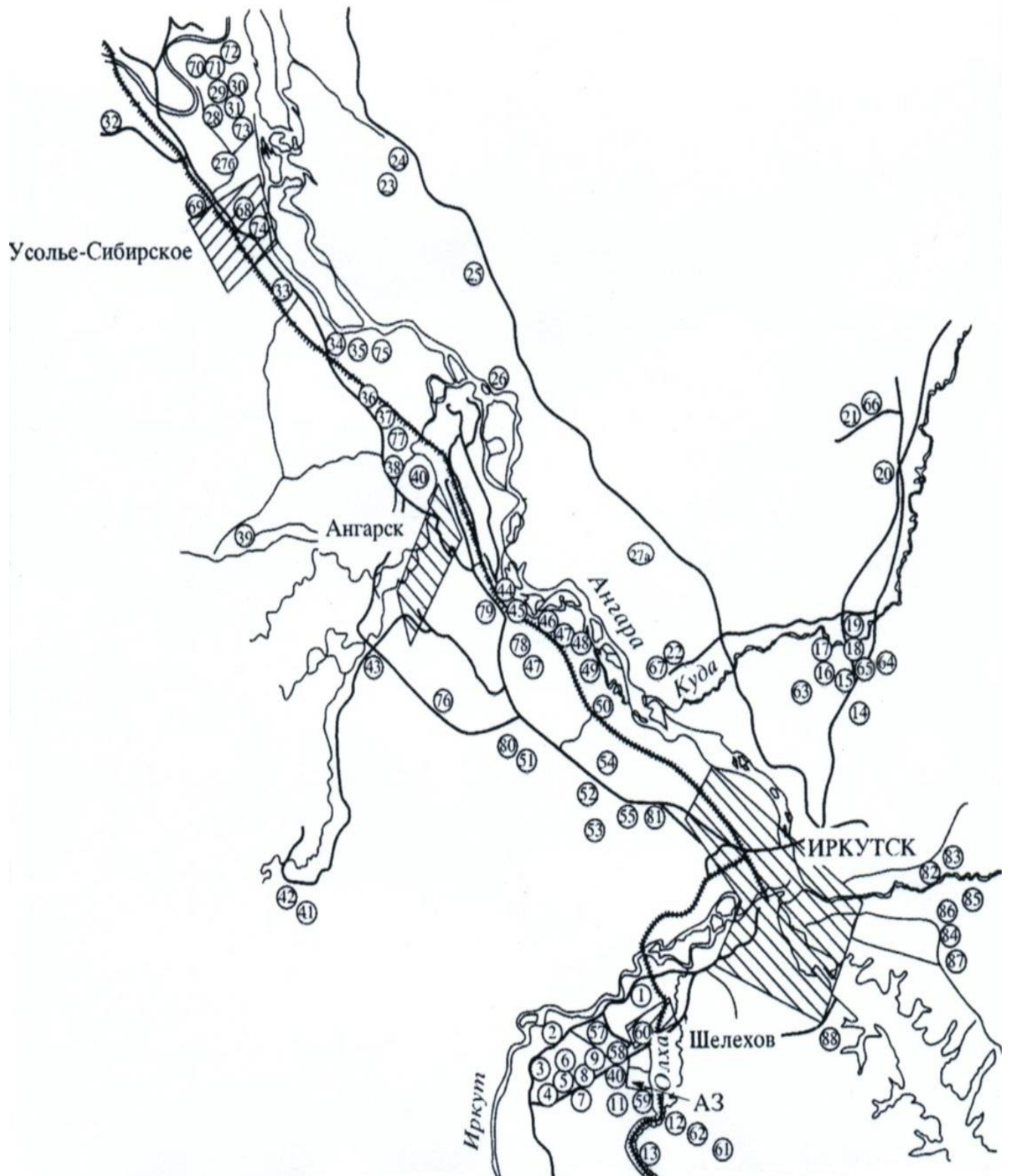
Распределение содержания Б(а)П в почве по разрезам 1–95 и 2–95 из промышленной зоны характеризуется резким снижением концентрации. В зоне с ярко выраженной техногенной нагрузкой ежегодное накопление вещества в верхнем слое почв (0–4 см) значительное. Практически каждый год поле вспахивается с оборотом пласта. Поэтому распределение вещества в пахотном горизонте было бы выровненным, как это свойственно почвам разреза 2–95, испытывающим меньшую нагрузку промышленных выбросов. Вниз по профилю

содержание  $B(a)P$  снижается в соответствии с распределением гумуса для обоих типов почв. Сравнение результатов разрезов 1–95 и 2–95 показывает, что большее загрязнение верхнего горизонта обуславливает накопление  $B(a)P$  в слое ЕВ.

Фоновое содержание  $B(a)P$  найдено в почвах примерно у пятой части от общего количества исследованных проб (см. табл. 4.25), в основном на территории правобережья р. Ангары. Почвы Иркутского и Шелеховского районов в равной мере загрязнены до умеренной, значительной и большой степени. Из всех загрязненных образцов не менее 70 % приходится на пахотные почвы.

*Почвы агроэкосистем* изучили в период 2000–2003 гг. на примере объектов разного назначения (пашня, пастбище, залежь) в сравнении с природными и урбаногемами промышленно развитых районов с нефтехимическим (Ангарский), алюминиевым (Шелеховский), химическим (Усольский), промышленно-транспортным (Иркутский) производствами. На этих территориях преобладают серые лесные почвы со слабокислой или нейтральной (иногда щелочная) реакцией почвенного раствора в верхних горизонтах, с колебаниями гумуса (1,52–18,0 %), азота (0,09–0,57 %), емкости обмена (14,4 до 47,1 мг-экв/100 г почвы). Дерново-карбонатные почвы содержат в среднем 2,40 % гумуса, 0,11 % азота. Реакция почвенного раствора изменяется от слабокислой до щелочной. Значения ЕКО 21,5 мг-экв/100 г почвы. Дерново-подзолистые или боровые супеси содержат гумуса от 0,72 до 14,24 %, азота – от 0,06 до 0,11 %. Реакция  $pH_{H_2O}$  6,7. Емкость обмена низкая от 3,5 до 17,2 мг-экв/100 г. Черноземы имеют высокие содержания гумуса (8,45 %) и азота (0,37 %). Реакция почвенного раствора в верхних горизонтах нейтральная или щелочная. Емкость обмена высокая 45,7 мг-экв/100 г. Луговые почвы содержат 13,6 % гумуса, 0,66 % азота. В верхних горизонтах  $pH$  почв варьирует от 7,4 до 8,7, а ЕКО колеблется от 23,4 до 57,3 мг-экв/100 г почвы. Пробы почв отбирали из поверхностных слоев и из вскрытых почвенных разрезов по генетическим горизонтам. Пункты опробования (п.о.) приведены на рис. 4.7.

*Региональный геохимический фон  $B(a)P$  в почве* вначале определили путем дифференциации его концентраций в зависимости от типа почвы. Полученные результаты представлены в табл. 4.27.



Обозначения: номер в кружке – пункт опробования, штриховкой показана территория городов, АЗ – алюминиевый завод. Масштаб 1:400 000.

Рисунок 4.7 – Карта-схема пунктов опробования почв Южного Прибайкалья

Таблица 4.27 – Бенз(а)пирен в поверхностных слоях (0–5, 0–10, 0–20 см) разных типов почв Южного Прибайкалья (2000–2003 гг.)

Тип почвы	Число проб	Массовая концентрация, мкг·кг <sup>-1</sup> среднее (мин. – макс.)
Баргузинский заповедник [2]		
0–5 см		(1,2–3,5)
0–10 см		(0,9–5,0)
5–15 см		(1,0–1,9)
Серые лесные	33	22 (0,2–102)
Дерново-подзолистые (боровые супеси) и дерновые	12	7,8 (0,7–219)
Луговые	10	98 (5,0–306)
Дерново-карбонатные	7	5,7 (4,4–8,4)
Черноземные	7	4,6 (0,6–7,3)
Болотные	4	37 (1,7–80)
Урбано- и техноземы	6	250 (14–1300)

Минимальные содержания Б(а)П хорошо согласуются с известными его природными фоновыми уровнями, найденными в почве поверхностных горизонтов Баргузинского заповедника.

Отклонение было у серых лесных почв и техноземов соответственно в сторону уменьшения и увеличения от заповедных почв. Провели анализ почв разных типов из незагрязненных районов. Результаты приведены в табл. 4.28.

Таблица 4.28 – Геохимические региональные (фоновые) концентрации Б(а)П в поверхностных горизонтах почв незагрязненных районов Южного Прибайкалья

Место отбора (см. рис. 4.6)	Тип Почвы (назначение)	Концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>	
		среднее (мин.–макс., n – число проб)	минимальная
п.о. 1 Усть-Кутский район пос. Верхнемарково	Дерново-карбонатные выщелоченные почвы (лесная зона)	менее 0,05 (n=4)	не обн.
п.о. 4. Иркутский район, с. Оек	Черноземы выщелоченные (пахотная)	1,3 (0,6 – 3,0, n=9)	0,6 ± 0,3
п.о. 6. Иркутский район, пос. Искра	Дерново-подзолистые (боровые супеси) и дерновые (пахотная)	1,2 (0,8 – 1,6, n=5)	0,8 ± 0,4
п.о. 2. Иркутский район, с. Шотой	Подзолистые (пахотная)	2,1 (0,7 – 4,0, n=10)	0,7 ± 0,4
п.о. 5. Иркутский район, с. Хомутово	Серые лесные (пахотная)	0,3 (0,2 – 0,4, n=10)	0,2 ± 0,1

Средние и минимальные содержания Б(а)П наименьшие в серых лесных почвах. Другие концентрации слабо зависят от типа почвы. Объединение их дает среднее значение  $1,3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  ( $n=21$ ), которое значительно отличается от среднего содержания Б(а)П в серых лесных почвах  $0,3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Эти содержания приняты за региональные геохимические (фоновые) уровни Б(а)П в почвах разных типов.

*Распределение Б(а)П по пространству почвенного покрова* определяется наличием и мощностью источников загрязнения. Сравнили распределение Б(а)П в поверхностных горизонтах почв для районов с разной техногенной нагрузкой (см. табл. 4.20). Для серых лесных почв Шелеховского района с алюминиевым производством получены самые высокие средние и экстремальные содержания Б(а)П. Минимальная концентрация составляет  $5,3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , что значительно выше регионального  $0,3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  и общепринятого  $1-3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  фона и минимальных концентраций Б(а)П в пахотных почвах разных типов трех других исследуемых районов  $1,2-1,6 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ . В равной доле почвы Шелеховского района имели умеренную ( $1-1,5$  ПДК), значительную ( $2-5$  ПДК) и большую (более 5 ПДК) степени загрязнения. Средние содержания Б(а)П в почвах других районов практически не различаются между собой, составляя  $6,3-6,8 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , что превышает региональный и общепринятый фон и соответствует слабому уровню загрязнения. При учете результатов анализа почв проб п.о. 45, 79 (см. рис. 4.7), отобранных вблизи железнодорожного полотна в Ангарском районе, среднее содержание Б(а)П равно  $32 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , что дает умеренную степень загрязнения. Максимальные концентрации Б(а)П превышают фон и в отдельных случаях ПДК.

На примере почв Шелеховского района показано, что распределение Б(а)П в почвенном покрове зависит от удаленности от источника загрязнения (табл. 4.29). В то же время есть сильная зависимость накопления Б(а)П в почвенном покрове не так от близости его к промышленной зоне, как от назначения почвы, загрязнение которой возрастает в ряду: пашня, залежь, пастбище, лесная. Так, содержание Б(а)П в пахотном слое почв п.о. 59 (см. рис. 4.7), расположенного в  $1,5 \text{ км}$  от источников выбросов, составляет  $87 \pm 20 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , тогда как для пастбища п.о. 12, удаленного от промышленной зоны на  $4 \text{ км}$ , равно  $306 \pm 60 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Таблица 4.29 – Распределение Б(а)П в почве на разном удалении от источника

Место отбора (от алюминие- вого завода)	Назначение почвы	Горизонт, см	Концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>	Доля (для среднего)		Степень загряз- нения
				Фон	ПДК	
ИркАЗ (1,5–2 км)	Урбоэко- система	0–5	120± 15	67	6	Большая
		0–20	150± 15	83	7,5	Большая
ст. Олха (2,5–3 км)	Агроэко- система	0–5	600± 60	333	30	Большая
		0–20	470± 50	261	23,5	Большая
пос. Чистые ключи (3–4 км)	Рекреаци- онная зона	0–5	110 ±30	61	5,5	Большая
		0–20	50 ± 15	29	2,7	Значит.
ст. Подкаменная (24 км)	Природная (лесная)	0–5	28 ± 10	15	1,4	Умеренная
		0–20	23 ± 8	13	1,2	Умеренная
Лесная зона (50–70 км)	Природная (лесная)	0–20	0,3 ± 0,2	1	0,01	Фоновая

В непахотных почвах Б(а)П активно накапливается: в п.о. 61 концентрация его составляет  $250 \pm 50$  мкг·кг<sup>-1</sup>, несмотря на 8 км удаленность от промышленной зоны по сравнению с пашней и пастбищем, расположенных у завода п. о. 59. Эти закономерности сохраняются для лесных и болотных почв других районов, в которых содержание Б(а)П больше, чем в пахотных почвах.

Неравномерность распределения Б(а)П по пространству почв для отдельных районов характеризуется коэффициентами вариации ( $V_{HP}$  %): Шелеховский – 97, Иркутский – 87, Усольский – 95, Ангарский – 72 или 234 с учетом места локального загрязнения почвы у железной дороги. Неравномерность распределения Б(а)П в почвенном покрове разного масштаба, например, территории пахотного поля, Шелеховского района и всех исследуемых районов, соответственно увеличилась ( $V_{HP}$ , %) от 45 до 97 и 165 %. Составлена карта-схема распределения Б(а)П в почвенном покрове всех районов (рис. 4.8).

*Распределение Б(а)П по вертикальному профилю почв* показано на примере четырех разрезов из 12 изученных. В табл. 4.30 приведены общий химический состав почв и содержание Б(а)П, превышающее ПДК в верхних почвенных горизонтах. Распределение Б(а)П по профилю разреза зависит от обработки почв. В пахотных слоях вещество равномерно распределено в перемешиваемом слое 0–30 (40) см (рис. 4.9 а), а в необрабатываемых почвах в слое 0–10 см (рис. 4.9 б).

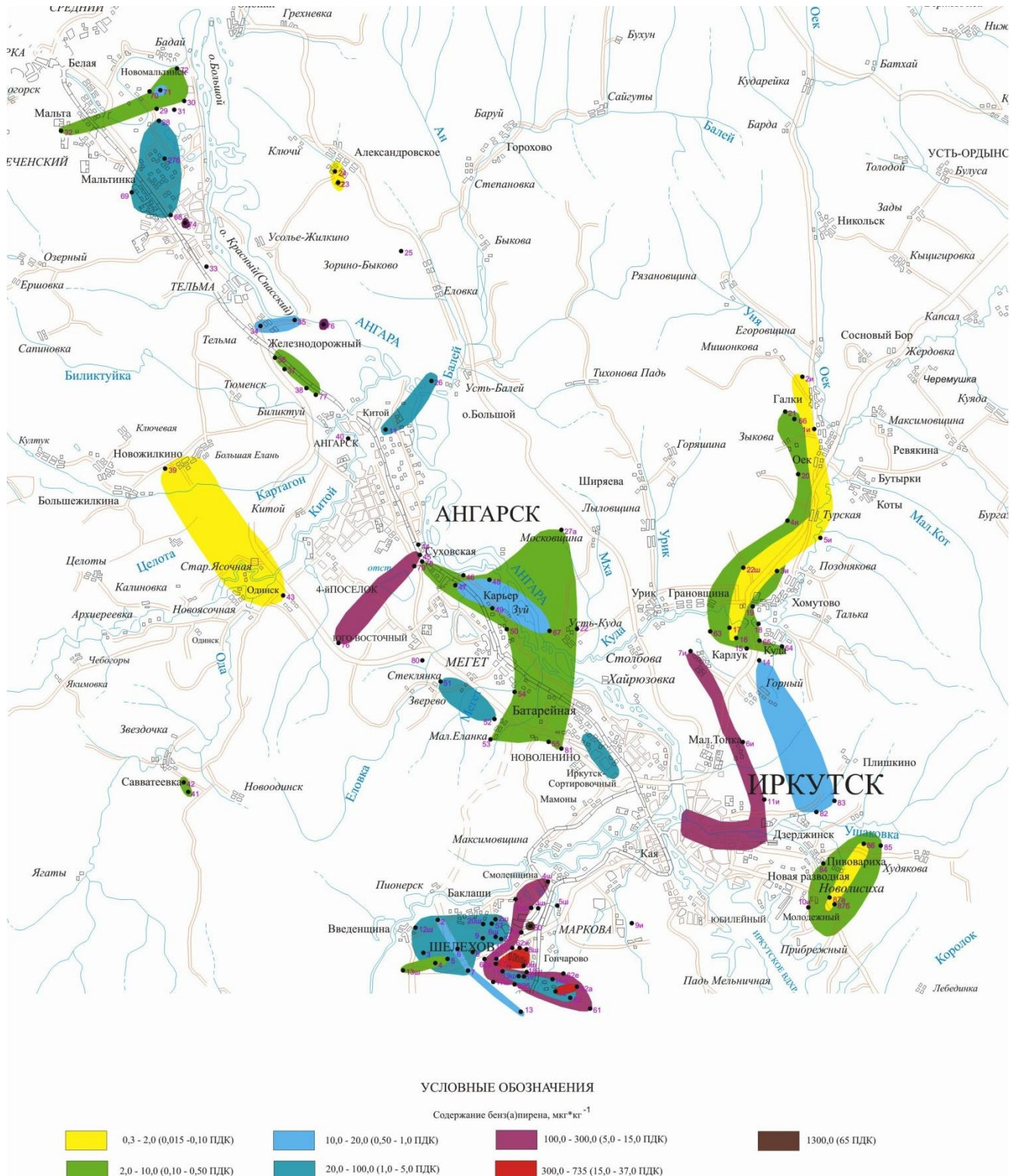


Рисунок 4.8 – Карта распределения Б(а)П в почвенном покрове Южного Прибайкалья для Ангарского, Иркутского, Усолье-Сибирского и Шелеховского районов Иркутской обл. Масштаб 1: 400 000



Таблица 4.30 – Основные химические свойства генетических горизонтов почв и содержание в них Б(а)П

Разрез. Почва	Гори- зонт	Глубина, см	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>орг</sub> , %	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sub>обм</sub>	H <sup>+</sup>	ЕКО	Концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>
						мг-экв/100 г почвы					
п.о 12* Лугово- дерновая (пастбище)	А <sub>д</sub>	0–5	7,3	-	8,21	52	15	35,4	1,9	53,9	306 ± 60
	А <sub>д</sub>	5–10	6,7	6,2	7,42	52	9	42,6	1,8	53,8	85 ± 20
	АВ	30–40	6,8	5,8	1,16	-	-	-	-	-	< 0,5
	В <sub>g</sub>	50–60	7,0	-	0,42	29	7	21,6	0,9	29,9	< 0,5
п.о. 58 Серая лесная (пашня)	А <sub>п</sub>	0–10	6,4	5,0	1,72	-	-	-	-	-	53 ± 15
	А	10–20	6,4	5,0	1,33	21	7	13,6	2,1	23,1	65 ± 15
	ВЕ	35–45	6,8	5,0	0,20	-	-	-	-	-	< 0,5
	В	59–69	6,9	5,3	-	19	7	11,2	0,8	19,8	< 0,5
п.о. 62 Серая лесная (залежь)	А	0–10	5,6	4,8	2,02	20	5	14,6	3,0	23,0	63 ± 20
		10–20	5,5	4,6	1,82	28	17	10,6	2,2	30,2	50 ± 16
		20–30	5,5	4,6	1,64	18	10	8,0	3,1	21,1	54 ± 17
		40–50	5,9	4,3	0,35	22	10	11,2	1,4	23,4	0,6 ± 0,3
	ВС	110–120	-	-	0,33	26	16	9,6	1,3	27,3	< 0,5
п.о. 79 Дерново- луговая (технозем)	А <sub>д</sub>	0–9	8,1	-	5,69	37	19	13,2	-	37,1	160 ± 30
	А	9–19	8,0	-	4,48	30	12	14,0	-	30,3	300 ± 60
		20–30	7,4	-	4,78	29	10	15,4	-	29,4	250 ± 50
		40–50	6,9	-	0,25	6	1	3,8	-	6,4	< 0,5
	В <sub>g</sub>	100–110	7,5	-	0,06	14	5	5,0	-	14,0	< 0,5

\* Примечание. п.о. см. рис. 4.7.



Номер условного знака соответствует номеру пункта опробования (см. рис. 4.7)

Рисунок 4.9 – Относительное (% от суммарного) распределение Б(а)П в вертикальном профиле пахотных (а) и непахотных (б) почв разных типов

Глубже 40 см по почвенному разрезу содержание Б(а)П не превышает  $0,5 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , что указывает на его слабые миграционные свойства. Исключение составляют определения Б(а)П до 9–12 % от суммарного количества в более низком слое (50 см) непахотных лугово-болотных (п.о. 57, 80) и лесных оподзоленных почвах (п.о. 88, см. рис. 4.9 б). Это обусловлено водным режимом почв, способствующим миграции вещества. В грунтовых водах колодцев на территории Шелеховского района обнаружен Б(а)П уровня фона ( $0,1 \text{ нг} \cdot \text{дм}^{-3}$ ).

Поступая на поверхность почв с частицами пыли, золы, сажи в составе выбросов, техногенные ПАУ практически не мигрируют вниз по профилю почвы. С одной стороны, это обусловлено малой растворимостью веществ в воде, а с другой, возможно, специфическим связыванием частицами почв. Для проверки последнего провели фракционирование почвы с анализом ее фракций на Б(а)П. Смешанный образец загрязненной серой лесной почвы (п.о. 59, см. рис. 4.7) фракционировали двумя способами. Один – дробная пептизация путем последовательного выделения из не растертого образца трех фракций менее  $0,01 \text{ мм}$  (физическая глина): первая – водопептизируемые, вторая – непрочно

агрегированные, третья – агрегированные частицы. После отделения трех фракций остается отбеленный минеральный остаток и фрагментированное методом Ганжары органическое вещество с плотностью  $\rho < 1,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Другой способ – выделение из почвы легкой, тяжелой и минеральной фракции методом Н.Ф. Ганжар без учета размера частиц. Анализ состава, выхода компонентов и содержания в них Б(а)П приведены в табл. 4.31.

Таблица 4.31 – Распределение Б(а)П по компонентам почвы

1-ый способ фракционирования			2-ой способ фракционирования		
Компонент	Выход, %	Содержание Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>	Компонент	Выход, %	Содержание Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>
Почва в целом		96 ± 25	Почва в целом		96 ± 25
Водопептизи- руемые частицы	7,5	206 ± 20	Легкая фракция, $\rho < 1,8 \text{ г}/\text{см}^3$	0,2	6000 ± 60
Непрочно агрегированные	20	41 ± 15	Тяжелая фракция, $\rho > 1,8 \text{ г}/\text{см}^3$	87,2	89 ± 25
Агрегированные	51	26 ± 10	Песок	12,6	12 ± 4
Легкая фракция	2,5	224 ± 20			
Песок	19	3 ± 1			

Анализ фракций, выделенных первым способом, показывает, что у почвы горизонта А большой выход агрегированных частиц (железо-гумусовых), наименьший – легкой фракции (детрит). Большие количества Б(а)П в легкой фракции, связанной с органическим веществом почв и водопептизируемыми частицами. Содержание Б(а)П уменьшается в следующем ряду компонентов почв: водопептизируемые, непрочно агрегированные, агрегированные частицы.

У второго способа, при низком выходе легкой фракции, в ней найдены очень высокие концентрации Б(а)П. В минеральных фракциях (песок) обоих способов фракционирования почв содержания Б(а)П минимальные.

Накопление Б(а)П органическими компонентами почв подтверждают прямые положительные связи между концентрациями Б(а)П ( $C_{БП}$ ) и органическими веществами  $C_{орг}$  (%) в почвах разных типов для поверхностных и профильных горизонтов в отдельности. Для 78 проб всех типов почв верхнего горизонта А<sub>п</sub> (А<sub>д</sub>) имеется статистически значимое значение  $r_{xy} = 0,305$  ( $\alpha < 0,01$ ).

Для 47 проб почв по вертикальному профилю без учета верхнего горизонта точность прямой корреляции более высокая  $r_{xy}=0,729$  ( $\alpha < 0,001$ ). Связи между концентрациями  $C_{БП}$  и минеральными показателями ЕКО почв выражены слабо.

*Распределение Б(а)П в верхних горизонтах почв природных и техногенных экосистем сопоставлено в табл. 4.32.*

Таблица 4.32 – Содержание Б(а)П в поверхностных горизонтах почв экосистем

Место отбора Проб	Массовая концентрация, мкг·кг <sup>-1</sup> воздушно-сухой массы	Доля ПДК (от среднего)
Природные (фоновые) территории		
<i>Южное Прибайкалье</i>		
Усть-Кутский район (лесная зона)	< 0,05 (n=4)	следы
Иркутский район (пашня)	1,3 (0,2–4,0; n=21)*	0,09
<i>Полуостров Камчатка</i>		
Природная территория	1,3 (< 0,05–4,7; n=288)	0,07
Буровая площадка добычи газа	3,9 (1,5–5,7; n=15)	0,2
Агроэкосистемы (пахотные почвы)		
<i>Иркутская область и ее районы</i>		
Шелеховский (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ»)	100 (5,3–490; n=85)	5,0
Ангарский (ОАО «АНХК»)	6,8 (2,0–19; n=17)	0,4
Усольский («Химпром»)	6,2 (1,0–18; n=13)	0,3
Иркутский (разные производства)	7,3 (0,4–4,3; n=54)	0,4
Урбоэкосистемы (урбоземы)		
г. Иркутск	110 (20–500; n=10)	5,5
г. Шелехов	215 (35–530; n=10)	10,7
г. Байкальск	23 (5,0–60; n=10)	1,2
Техносфера (техноземы)		
г. Иркутск (асфальтовый завод)	120 (18–330; n=5)	6,0
г. Ангарск (ж/д ст. Суховская)	280 (260–300, n=5)	14
г. Шелехов (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ»)	400 (26–1300; n=20)	20
г. Усолье-Сибирское (химпромзона, блок 2202 А)	600 (170–1250; n=6)	30

\* Примечание. Среднее (мин. – макс. , n– число проб).

Обращает на себя внимание сопоставимость средних содержаний Б(а)П в природных почвах Южного Прибайкалья и Камчатки, одинаково равных 1,3 мкг·кг<sup>-1</sup> ( $t=2,09 < t(0,01; 307)=2,66$ ), и большие (более 5 ПДК) уровни загрязнения урбо- и техноземов.

### 4.3.5 Растения природных и техногенных сред

Сопряженное содержание Б(а)П и  $C_{орг}$  в верхних горизонтах почвенного профиля характерны всем типам почв природных и техногенных сред. С одной стороны, это обусловлено слабой миграцией гидрофобного соединения, прочно связанного с органическими веществами, а, с другой – наличием в верхних слоях постоянных глобальных и региональных атмосферных переносов от источников загрязнения и выпадения с осадками. Результатом являются высокие накопления Б(а)П в многолетних растениях и их остатках в любых экосистемах (табл. 4. 33).

Таблица 4.33 – Бенз(а)пирен в растительном материале (1993–1995 гг.)

Место отбора (п.о., см. рис. 4.6)	Массовая концентрация, мкг·кг <sup>-1</sup> сухого вещества		
	растительный материал	почва в слое, см	
		0–10	10–20
<i>Природные экосистемы</i>			
Фоновые районы мира [2]	0,1–35,7	0,1–8,4	-
Баргузинский БЗ [2]	1,6–8,2	0,9–5,0	-
<i>Лесная экосистема</i>			
п.о. 5 – падь Турская	25,5 (подстилка)	8,5	0,5
п.о. 10 – р. Сырой Кук-Юрт	526 (подстилка)	64	-
<i>Агрэкосистема (пахня)</i>			
п.о. 5 – с. Хомутово	8,7 (овес)	0,35	0,24 (A <sub>p</sub> 0–20)
п.о. 6 – с. Искра	348 (пожн. ост.)	110	4,4
п.о. 14 – с. Моты (у дороги)	209 (пожн. ост.) 75,4 (овес)	86 5,4	- 4,8
п.о. 15 – поле вблизи алюминиевого завода	118 (укос трав) 502 (пожн. ост.)	82 (A <sub>p</sub> 0–4) 84	24 (A <sub>p</sub> 4–20) -
п.о. 17 – с. Большой луг	79 (подстилка)	12,6	0,9
<i>Урбэкосистема</i>			
п.о. 8 – г. Иркутск	654 (подстилка)	128	0,8

Примечание: «пожн. ост.» – пожнивные остатки зерновых культур.

Содержание Б(а)П меньше в однолетних растениях (овес, травы) и зависит от места их произрастания. Сравнение полученных данных с фоновыми районами мира показывает, что их уровню соответствуют только с. Хомутово и лесная падь Турская (п.о. 5). Показательны две лесные пади: падь Турская, находящаяся к северу от г. Иркутска, и исток р. Сырой Кук-Юрт (п.о. 10), расположенный к юго-востоку от г. Шелехова, где обе зоны одинаково удалены от населенных пунктов.

Если первая – «фоновая», то другая – «техногенная аномалия», которая сохраняет опасность для человека через агроэкосистемы (табл. 4. 34).

Таблица 4.34 – Содержание Б(а)П в сопряженных почве и растениях агроэкосистемы техногенной зоны Шелеховского района (2000-2003 гг.)

Растение (п.о. 11, 40, 59 см. рис. 4.7)	Содержание Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>		Степень загрязнения***	
	Почва	растение	почва	растение
<i>Травосмесь</i>				
Не пахотная почва («не отм.», n=10)*	370** (14–1210)	280 (10–1500)	большая (18 ПДК)	большая
Пахотная почва («не отм.», n=15) («отм.», n=15)	60 (1,2–280)	75 (15–210)	значительная (3 ПДК)	большая
		25 (7–80)	значительная (3 ПДК)	большая
<i>Зерно зерновых («не отм.»)</i>				
Ячмень (n=7)	30 (5–53)	3,0 (0,05–6,7)	умеренная (1,5 ПДК)	умеренная (3 ПДК)
Овес (n=5)	15 (5–25)	2,0 (0,05–4,6)	умеренная (0,8 ПДК)	умеренная (2 ПДК)
Пшеница (n=10)	16 (2–66)	0,64 (0,4–1,0)	умеренная (0,8 ПДК)	умеренная (0,6 ПДК)
<i>Клубне- и корнеплоды</i>				
Картофель (n=24)	60 (1,2–220)	0,27 (0,05–0,7)	значительная (3 ПДК)	умеренная (0,3 ПДК)
Морковь (n=12)	110 (1,2–210)	5,6 (0,05–11)	большая (5,5 ПДК)	умеренная (5,6 ПДК)
Свекла (n=5)	17 (5–25)	0,9 (0,05–2)	умеренная (0,9 ПДК)	умеренная (0,9 ПДК)

Примечание: \* «не отм.» и «отм.» – не отмытые и отмытые от внешнего загрязнения растения, n – число проб; \*\* среднее (мин. – макс.); \*\*\* Степень загрязнения почв и растений см. табл. 1.4.

Накопление Б(а)П, на несколько порядков превышающие фоновые, найдены у растений на непахотных почвах. Травосмесь, выращиваемая на корм скоту на пахотных почвах, загрязнена в меньшей степени, особенно отмытая от пылевого загрязнения растительных тканей. В то же время сохраняется большая степень загрязнения растений. Наблюдаемые различия между загрязнением травосмеси, произрастающей на почвах разного назначения, обусловлены длительностью и условиями («не отм.» или «отм.») внешних атмосферных выпадений на почвенно-растительные покровы. В надземных растительных материалах минимальные содержания Б(а)П 7–15 мкг·кг<sup>-1</sup> близки к фоновым. Наблюдается превышение

нормы в зерне ячменя, овса. В очищенных клубнях и корнеплодах накопление Б(а)П превышает ПДК только у моркови.

Из полученных результатов (см. табл. 4.33 и 4.34) очевидны различия содержания Б(а)П в растениях, произрастающих на территориях разной степени загрязнения. Данный вывод сделан и из анализа органов деревьев (табл. 4.35).

Таблица 4. 35 – Содержание Б(а)П в деревьях природных и техногенных сред

Растение, орган	Содержание в растительном материале, мкг· кг <sup>-1</sup>			
	природные почвы (до 10 мкг· кг <sup>-1</sup> )		загрязненные почвы (100–400 мкг· кг <sup>-1</sup> )	
	не отмытые	отмытые	не отмытые	отмытые
Сосна				
Хвоя	4,6 (2,4–10; n=10)	4,1 (1,3–15; n=10)	32 (12–55, n=10)	20 (6–59, n=10)
Кора	2,5 (1,5–5,0; n=4)	2,4 (1,5–4,5; n=4)	15 (10–35, n=4)	7,5 (5,0–15, n=4)
Береза				
Листья	4,2 (2,2–5,4; n=10)	3,0 (2,0–4,4; n=10)	9,9 (6–23, n=11)	9,1 (2–36, n=10)
Кора	1,0 (0,5–1,7; n=4)	0,9 (0,4–1,5; n=4)	24 (18–26; n=4)	8,0 (6,0–12; n=4)
Тополь				
Листья	-	3,1 (n=15) [267]	9,6 (3,5–20; n=12)	6,4 (3,0–14; n=12)

В природных экосистемах средние содержания Б(а)П во всех растительных материалах варьируют в пределах известных фоновых значений одинаково для не отмытых и отмытых от внешнего загрязнения растений. В техногенных средах концентрации канцерогена в растениях значимо превышают фоновые и в среднем до 40 % формируются внешним загрязнением тканей частицами из атмосферы.

Для лесной экосистемы, расположенной в зоне выбросов алюминиевого завода в направлении к Южному Байкалу, в органах деревьев сосны и березы содержание Б(а)П изменяется от фонового до умеренной, значительной и большой степени по мере приближения к источникам загрязнения и, соответственно, загрязнения почв (табл. 4.36). Смыв пылеватых частиц с поверхности тканей растений частично снижает концентрации вещества.

Данные закономерности наблюдаются в урбоэкосистеме, представленной одной из интенсивных автомагистралей г. Иркутска (Московский тракт).

Таблица 4.36 – Содержание Б(а)П в органах деревьев в зоне выбросов алюминиевого завода (2003-2004 гг.)

Место отбора. (расстояние от завода)	Растение	Массовая концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>						Степень загрязнения*		
		почва 0–10 см	кора		хвоя, листья		древесина	почва 0–10 см	растение	
			«не отм.»	«отм.»	«не отм.»	«отм.»			«не отм.»	«отм.»
р. Половинная (30 км)	Сосна	7,0 ± 3,0	3,6 ± 1,8	2,8 ± 1,4	2,4 ± 1,2	2,0 ± 1,0	1,2 ± 0,6	фоновая	фоновая	фоновая
	Береза		0,9 ± 0,5	1,2 ± 0,6	3,4 ± 1,7	4,7 ± 2,4	0,7 ± 0,4		фоновая	фоновая
Ст. Орленок (20 км)	Сосна	8,0 ± 4,0	1,4 ± 0,7	2,0 ± 1,0	3,0 ± 1,5	1,3 ± 0,7	1,7 ± 0,8	фоновая	фоновая	фоновая
	Береза		1,2 ± 0,6	0,6 ± 0,3	5,0 ± 2,5	1,2 ± 0,6	1,1 ± 0,6		фоновая	фоновая
Ст. Олха (3,5 км)	Сосна	110 ± 25	13 ± 5	9,0 ± 4,0	30 ± 10	15 ± 5	2,7 ± 1,3	большая	значительная и большая	умеренная и значительная
	Береза		25 ± 10	5,0 ± 3,0	6,0 ± 3,0	14 ± 6	1,5 ± 0,7			
Вблизи завода (1,5 км)	Сосна	390 ± 80	17 ± 7	6,0 ± 2,0	33 ± 11	28 ± 9	5,0 ± 2,5	большая	значительная и большая	умеренная и большая
	Береза		22 ± 9	11 ± 4	23 ± 5	36 ± 6	3,6 ± 1,8			

Примечание. \* «не отм.» и «отм.» – не отмытые и отмытые растения от твердых частиц.

Степень загрязнения почв (мкг·кг<sup>-1</sup>): фоновая (1–3), (15–20 для черноземов); умеренная (20–30); значительная (30–100); большая (более 100).

Степень загрязнения растений (мкг·кг<sup>-1</sup>): фоновая (1–5); умеренная (до 10); значительная (11–20); большая (более 20) (см. табл. 1.4)



Объектами анализа были листья тополя и клена, произрастающие на расстоянии 3–5 м от дороги протяженностью 3 км. В направлении от частного сектора к микрорайону новой застройки загрязнение почвы, листьев деревьев уменьшаются до ПДК и фона, особенно у отмытых листьев (табл. 4.37).

Таблица 4. 37 – Содержание Б(а)П в почве и листьях деревьев у автомагистрали

Место отбора и растение	Концентрация, мкг·кг <sup>-1</sup>			Степень загрязнения (см. табл. 4.35)		
	Почва 0–10 см	листья деревьев		почва 0–10 см	растения	
		«не отм.»	«отм.»		«не отм.»	«отм.»
Частный сектор						
Тополь	70±20	11,4±6,0	4,1 ± 2,0	значительная	значительная умеренная	фоновая фоновая
Клен		5,6±3,0	4,1 ± 2,0			
ост. Подстанция						
Тополь	40±10	16± 5	6,5 ± 3,0	значительная	значительная умеренная	умеренная фоновая
Клен		5,7 ± 3,0	4,0 ± 3,0			
ост. Спутник						
Тополь	30 ± 10	10,0 ± 4,0	3,4 ± 2,0	умеренная	умеренная умеренная	фоновая фоновая
Клен		6,3 ± 3,0	3,7 ± 2,0			
ост. Автостанция						
Тополь	17 ± 5	6,8 ± 3,0	2,5 ± 0,9	умеренная	умеренная фоновая	фоновая фоновая
Клен		3,5 ± 2,0	2,5 ± 0,9			

С целью установления роли транспортных выбросов Б(а)П в загрязнение растений изучили листья распространенных видов деревьев, произрастающих на разном удалении от магистралей в придорожных и жилых районах г. Иркутска. Анализировали смешанные пробы, которые отбирали на участках длиной 1 км на интенсивных автомагистралях, в скверах, парках, дворах разных микрорайонов. Концентрации Б(а)П варьируют от 2 до 14 мкг·кг<sup>-1</sup> воздушно-сухой массы, т.е. многие результаты различаются между собой в пределах погрешности определений. Это позволяет объединять пробы в группы по одному из признаков. Более загрязнены листья, не отмытые от твердых частиц. Удаление их с растений снижает содержание Б(а)П до фона независимо от вида дерева (табл. 4. 38).

Накопление Б(а)П листьями деревьев с учетом их удаленности от автомагистралей изучили для групп проб растений разных видов и подготовки. Самое высокое среднее содержание вещества значительной степени загрязнения 13 мкг·кг<sup>-1</sup> было у растений, произрастающих на расстоянии 3 м от автодорог.

Таблица 4.38 – Содержание Б(а)П в листьях деревьев (2006–2007 гг.)

Место отбора	Средние концентрации (мин. – макс.), мкг·кг <sup>-1</sup> (n – число проб)					
	береза		Тополь		клен	
	«не отм.»	«отм.»	«не отм.»	«отм.»	«не отм.»	«отм.»
Магистралы г. Иркутска (Лермонтова, Байкальская, Люксембург, Плотина, Академгородок и др.)	8,9 (6,0–12) (n=9)	4,8 (2,0–8) (n=8)	9,5 (3,5–22) (n=10)	6,7 (3,0–14) (n=10)	14 (5,0–38) (n=11)	5,2 (3,0–9) (n=11)
Степень загрязнения	умеренная	фоновая	умеренная	умеренная	значительная	фоновая

На расстоянии 5, 15–20 м, во дворах и скверах концентрации Б(а)П в листьях деревьев значимо ( $t=3,40 > t(0,01; 57)=2,67$ ) снижаются до умеренной степени – 7,2 мкг·кг<sup>-1</sup>, которая превышает фоновую [267] для листьев тополя и березы – 3,3 мкг·кг<sup>-1</sup> ( $t=4,22 > t(0,01; 65)=2,65$ ).

Таким образом, в природной лесной, в агро- и урбоэкосистемах однозначно содержание Б(а)П в растениях зависит от наличия промышленно-транспортных источников выбросов. В большей степени эти зависимости отражают не отмытые от внешнего пылеватого загрязнения органы растений, в которых накапливается Б(а)П от 4 до 70 % его суммарного количества и которые можно рекомендовать для идентификации источников загрязнения. В отмытых образцах растительных тканей зависимость накопления Б(а)П в растениях от техногенной нагрузки слабо, но сохраняется. Примером было определение Б(а)П в отмытых листьях тополя «бальзамического» (*Populus balsamifera* L.), распространенного в городской среде. Усредненные пробы листьев массой 2 кг сырого веса отбирали на уровне приземного слоя атмосферы на пробных площадках на разных расстояниях от бордюра проезжей части улиц, внутри частично закрытых от автодорог дворов и парков. Во всех пробах листьев идентифицировали Б(а)П, содержания которого варьируют от 3 до 25 мкг·кг<sup>-1</sup> при среднем 10 мкг·кг<sup>-1</sup>, близком к умеренной степени загрязнения. Сравнение результатов показывает тенденцию снижения степени загрязнения растений с увеличением расстояния от дорог (табл. 4. 39).

Таблица 4.39 – Бенз(а)пирен в листьях («отм.») тополя (2006–2007 гг.)

Удаленность от автомагистралей	Средняя концентрация, ( мин. – макс.) мкг·кг <sup>-1</sup> . ( n – число проб)	Значимые (зн) и незначимые (нз) расхождения по t-критерию Стьюдента
3 м от автомагистралей	14 (8–25) (n=14)	3 м от дорог – дворы, скверы, парки t= 2,82 > t(0,01; 35) = 2,75 (зн)
5 м от автомагистралей	11 (5–17) (n=15)	
15–20 м от автомагистралей	10 (5–15) (n=3)	
Дворы, скверы и парки	8,8 (3–12) (n=23)	Дворы, скверы, парки – фоновые территории t= 4,23 > t (0,01; 36) = 2,70 (зн)
Все пробы	10,6 (3–25) (n=55)	
Загрязненная почва (до 100 мкг·кг <sup>-1</sup> [267])	11,3 (n=20)	Все пробы – загрязненная почва t= 0,34 < t(0,05; 73) = 2,00 (нз)
Фоновая территория (до 10 мкг·кг <sup>-1</sup> [267])	3,1 (n=15)	Все пробы – фоновая территория t=17,93 > t(0,01;68) = 2,65 (зн)

Не отмытые и отмытые от пылеватых частиц листья тополя могут быть тест-объектами для оценки загрязнения атмосферы Б(а)П в урбоэкосистемах. Но их чувствительность низкая, так как требуется анализ больших выборок проб.

Полученные результаты указывают на следующую особенность – содержание Б(а)П наибольшее у надземных органов растений по сравнению с подземными или внутренними, отражающими разную степень контакта с атмосферными выпадениями. В качестве примеров могут быть результаты анализа отдельных частей культурных растений (рис. 4.10) и деревьев (рис. 4.11), произрастающих вблизи источников загрязнения. С уменьшением контакта растений с атмосферными выбросами во времени и в пространстве снижаются концентрации Б(а)П в следующем ряду: многолетняя дернина и растительная ветошь, однолетние травы на непахотных и пахотных территориях, корне- и клубнеплоды агрокультур, древесина деревьев.

Содержание Б(а)П в органах растений зависит от времени их вегетации. На примере хвои сосны в лесной экосистеме показано, что максимальные накопления вещества наблюдаются в самой активной фазе вегетации – в июне ( $21 \pm 7$  мкг·кг<sup>-1</sup>) по сравнению с маем ( $11 \pm 6$  мкг·кг<sup>-1</sup>) и сентябрем ( $4 \pm 2$  мкг·кг<sup>-1</sup>).

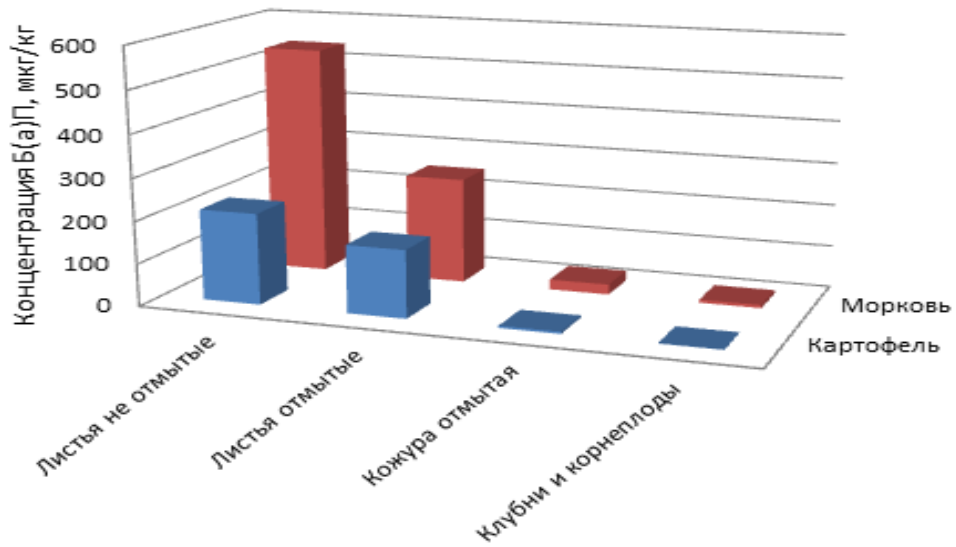


Рисунок 4.10 – Распределение Б(а)П в органах клубне- и корнеплодов, произрастающих на загрязненной почве ( $210 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ )

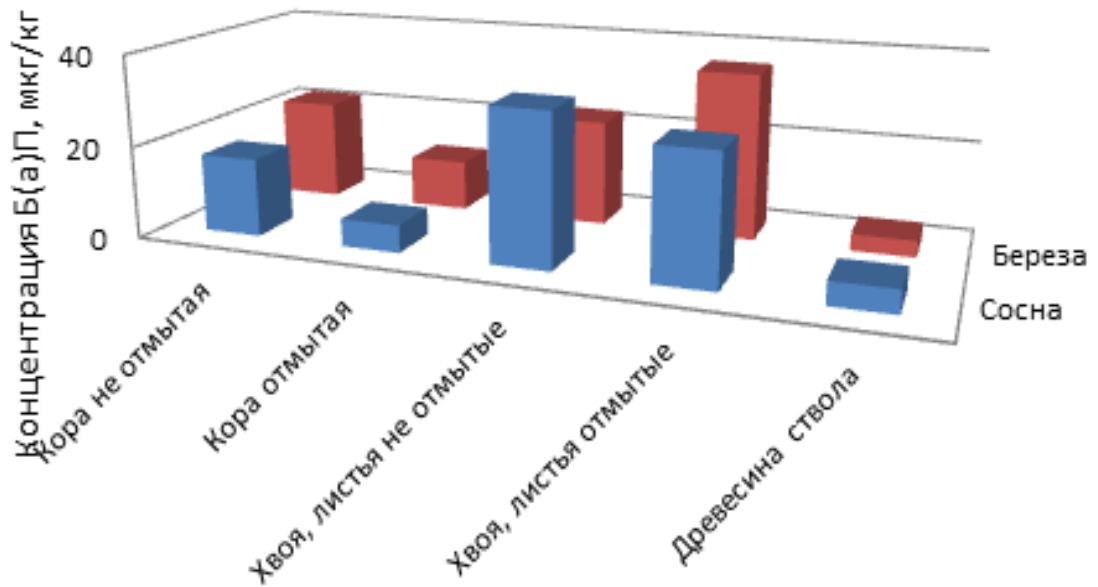


Рисунок 4.11 – Распределение Б(а)П в органах деревьев, произрастающих на загрязненной почве ( $390 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ )

Относительное накопление Б(а)П растениями оценили по коэффициентам биологического поглощения, которые для органического соединения рассчитали как отношение его содержания в воздушно-сухой массе растительного материала к содержанию в почве. Коэффициенты  $K_{б\text{П}}$  (табл. 4.40) уменьшаются для всех растительных материалов при переходе от природных к техногенным средам, от надземных органов растений к подземным частям.

Таблица 4. 40 – Бенз(а)пирен в растениях природных и техногенных сред

Растение	Средняя концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup>				Коэффициент поглощения, $K_{б\text{П}}$	
	почва		Растение		фооновая	техногенная
	фооновая	техногенная	фооновая	техногенная		
Растительная подстилка	4,9	735	97	1610	19,8	2,2
Травы	7,3	735	6,5	360	0,9	0,5
Сосна хвоя (Pinus sylvestris)	7,9	100	4,5	2,2	0,6	0,02
Береза листья (Betula pendula)	10	100	6,5	6,7	0,7	0,07
Тополь листья (Populus sp.)	10	100	3,1	11,3	0,3	0,1
Злаковые травы	1,1	50	6,5	33	5,9	0,7
Капуста	8,9	300	0,8	8,5	0,09	0,03
Пшеница, зерно	10	100	0,4	2,9	0,04	0,03
Картофель клубни	3,4	5,8	0,21	0,15	0,06	0,03

Таким образом, градиент роста загрязнения растений Б(а)П определяется интенсивностью источников, значительным внешним пылеватым загрязнением растительных тканей, временем контакта их с атмосферными выпадениями, активной фазой вегетации. Видовая специфичность выражена слабее. Относительное накопление Б(а)П растениями снижается в техногенных средах.

#### ***4.3.6 Интегральная оценка химического загрязнения агроэкосистем***

С целью установления вклада Б(а)П в геохимическое и гигиеническое химическое загрязнение почв и растений изучили [220] фтор водорастворимый ( $F_{\text{ВР}}$ ) в почве и валовой (F) в растениях, валовые содержания As, Zn, Pb, Ni, Mn, V в промышленных районах. Самые высокие содержания Б(а)П,  $F_{\text{ВР}}$ , Zn, Pb отмечены в урбо- и техноземах (Приложение Е, табл. Е 1). В агропочвах

концентрации  $F_{BP}$  и Б(а)П превышают фоновые и ПДК в зоне выбросов алюминиевого завода. В других районах средние содержания веществ сопоставимы между собой и составляют несколько фоновых за исключением локального загрязнения почв в Ангарском районе. Во всех пробах почв обнаружен As в количествах, равных 6–7 кларка, выше фона и ПДК. Варьирование содержания металлов в почвах мало, а средние значения близки к кларкам и фону. Содержания Mn, V, Mn+V, Pb не выше регионального фона и ПДК, кроме Zn и Ni в местах локального загрязнения. Неравномерность распределения веществ по пространству почвенного покрова дана в табл. 4.41.

Таблица 4.41 – Пространственное распределение веществ в агропочвах Шелеховского (I), Ангарского (II), Усольского (III), Иркутского (IV) районов

ЗВ	Коэффициент вариации, %								
	$V_{\Sigma}$				$V_{AH}$	$V_{HP}$			
	I	II	III	IV		I	II	III	IV
Б(а)П	90	209	98	90	25	86	207	95	86
$F_{BP}$	45	50	55	112	15	42	48	53	111
As	50	80	50	80	30	40	74	40	74
Zn	6	56	43	21	3,9	5	56	43	21
Pb	33	53	19	11	16	29	50	н/з	н/з
Ni	13	39	23	11	6,4	11	38	22	9
Mn	13	41	23	16	3,6	12	41	23	15
V	9	8	10	11	6	н/з	н/з	н/з	9
Mn+V	12	38	22	14	7	н/з	37	21	12

Примечание: н/з – статистически незначимые различия (т.е. равномерное распределение).

Максимальные значения коэффициентов вариации  $V_{HP}$  (%) были у Б(а)П и  $F_{BP}$ , соответственно в Ангарском и Иркутском районах. Неравномерно по почвенному покрову распределяется As. Элементы V, Mn, Mn+V, Ni, Pb имеют самые низкие значения  $V_{HP}$ , что указывает на отсутствие у них специфических источников загрязнения. Высокая неравномерность распределения веществ в почвах Ангарского района обусловлена локальными источниками загрязнения.

Изучение придорожных почв разных экосистем, показало, что верхние слои пахотных почв в Иркутском районе имеют загрязняющие вещества ниже норм ПДК и только в 1,5–2 раза превышают региональный фон по Zn, Ni, As.

С удалением от дороги содержание веществ не изменяется. Почвы индивидуальных огородов у железнодорожного полотна в Ангарском районе сильно загрязнены Б(а)П, Zn, Pb, As. Техноземы вблизи интенсивных автомагистралей имеют большую степень загрязнения Б(а)П, особенно в Шелеховском районе. Содержание Pb и Zn в почве превышает нормы ПДК и коррелируют с Б(а)П ( $r_{xy}=0,753$  и  $0,745$  соответственно;  $\alpha < 0,02$ ). Концентрации Ni, V и As сопоставимы с таковыми для почв агроэкосистем.

Опасность химического загрязнения агропочв оценивают по четырем категориям, учитывающим фоновые содержания и ПДК отдельных веществ [25]. Агропочвы Шелеховского района по Б(а)П относятся к умеренно опасным – его среднее содержание превышает ПДК, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю (см. табл. 1.5). По содержанию  $F_{BR}$ , превышающему все показатели вредности, эти почвы имеют чрезвычайно опасную категорию загрязнения. По As почвы относятся к высоко опасной категории загрязнения в силу превышения ПДК при лимитирующем транслокационном показателе вредности. Допустимую категорию загрязнения почвы имеют по концентрациям металлов. Агропочвы Иркутского, Усольского и Ангарского районов по всем определяемым веществам относятся к допустимой категории загрязнения за исключением As, который создает высоко опасное загрязнение. Его содержание в 5–6 раз превышает транслокационный показатель вредности, но меньше миграционного. Близкие оценки загрязнения по значениям ПДК отдельных элементов применяют при агроэкологической характеристике пахотных почв [364]. Принятые подходы оценивания загрязненности почв не всегда бывают однозначными, требуют определения приоритетных загрязняющих веществ существующих на территории источников загрязнения. При этом множество показателей индивидуальных компонентов характеризуется большим цифровым материалом, сравнение, хранение и обработка которого затруднено. Поэтому для «свертывания массивов информации» [365], для количественного оценивания состояния почв, а также проведения сравнительных оценок необходимы интегральные относительные критерии. Определили показатели

загрязнения почв, рекомендуемые для населенных мест, которые учитывают степень изменения химического качества почв относительно фона и ПДК. Интегральные показатели относительно геохимического регионального фона  $H_{Cфр}^*$ ,  $Z_{СИ}$  и  $ИЗП$  опасной категории загрязнения найдены для пахотных почв на территории Шелеховского района по сравнению с другими районами (Приложение Е, табл. Е 2). Одинаковые по сути и отличающиеся по формулам расчета (4.1–4.3) показатели  $Z_{СИ}$  и  $ИЗП$  были более чувствительными. Вклады коэффициентов  $K_C$  отдельных веществ в суммарные показатели выделяют по всем районам Б(а)П и  $F_{ВР}$  (40–90 % от суммы), As (4–16 %), Ni (3–16 %), Zn (2–9 %). В почвах у автомагистралей агро- и урбоэкосистем чрезвычайно опасные и опасные уровни загрязнения формируют Б(а)П,  $F_{ВР}$ , Pb, Zn (Приложение Е., табл. Е 3).

Все гигиенические показатели  $H_{СПДК}^*$ , рассчитанные по формуле (4.4), больше единицы (см. Приложение Е, табл. Е 2 и 3) с максимальными значениями у агропочв и техноземов Шелеховского района. Вклады загрязняющих веществ в значения  $H_{СПДК}^*$  качественно и количественно иные, чем у геохимических показателей. Только в Шелеховском районе наибольшая доля была у  $F_{ВР}$  и Б(а)П – специфических компонентов выбросов от источников алюминиевого завода. В почвах других районов специфических загрязнителей не выявлено. С одинаковыми вкладами загрязнение формировали As, Mn+V, Ni кроме локального загрязнения пахотных почв у железнодорожного полотна в Ангарском районе с преобладанием Б(а)П. Близкие содержания As в почвах всех районов обусловлены источниками выбросов в атмосферу теплоэнергетики – ТЭЦ, котельные, домовые печи, работающие на угле и создающие сплошное региональное загрязнение.

У техноземов самые высокие интегральные показатели загрязнения почв сформированы вкладами Б(а)П,  $F_{ВР}$ , Zn, Pb, Ni не только от выбросов автотранспортных средств, но и от других источников.

Сравнение интегральных гигиенических и геохимических показателей для оценки почв указывает на последние как более чувствительные. Дело в том, что гигиенические нормативы получают из экстраполяции экспериментальных данных реакций отдельных особей, а не всего сообщества. Геохимические



показатели рассчитывают относительно природных (фоновых) концентраций веществ и выступают в качестве экологических нормативов: экологически допустимые концентрации (ЭДК), не нарушающие состояние равновесия экосистем, или экологически допустимые нагрузки (ЭДН), представляющие такие значения ЭДК, которые обеспечивают устойчивое развитие системы «природа – общество». Нормы в виде показателей  $Z_C$  и *ИЗП* точнее характеризуют степень загрязнения почв и обеспечивают оценку антропогенных воздействий на экосистемы в пределах ее экологической емкости, т.е. способности к самоочищению от вредных веществ и сохранению процессов саморегуляции.

Загрязнение растений оценено по Б(а)П (см. табл. 4.34) и химическим элементам (табл. 4.42).

Таблица 4.42 – Фтор и тяжелые металлы ( $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) в агрокультурах

Растение	F	Zn	Ni	Mn	Fe
Зерно зерновых					
ячмень (n=7)	3,0 (2,7–3,4)*	38 (17–59)	н/о	18 (7–25)	37 (13–61)
овес (n=6)	5,0 (2,6–6,8)	32 (22–40)	3,0 (2–4)	45 (28–67)	18 (11–31)
пшеница (n=10)	4,8 (2,7–9,1)	53 (45–60)	н/о	58 (42–74)	38 (25–57)
Корне- и клубнеплоды					
картофель (n=24)	10 (2,6–30)	37 (2–324)	28 (3–90)	н/о	333 (13–1414)
морковь (n=12)	6,4 (4,8–8,4)	-	-	-	-
свекла (n=7)	8,9 (4,0–23)	-	-	-	-

Примечание. Среднее (мин. – макс.); н/о – не обнаружен; «-» – нет данных.

Накопление Б(а)П до 10–380 фоновых ( $7\text{--}15 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) найдены в травах, произрастающих на непахотных почвах вблизи выбросов алюминиевого завода. Травосмесь, выращиваемая на корм скоту здесь же на пахотных почвах, загрязнена в меньшей степени, особенно в отмытых от твердых частиц тканях, хотя во всех случаях сохраняется большая степень загрязнения растений Б(а)П (более  $20 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ). В зерновых культурах с ростом загрязнения почвы увеличивается концентрация канцерогена в зерне ячменя и овса, что, возможно, обусловлено попаданием его из атмосферы. Содержание Б(а)П в зерне пшеницы не превышает допустимых норм и не зависит от места произрастания. В плодах

моркови содержание Б(а)П превышает ПДК в отличие от картофеля и свеклы.

Накопление фтора в зерне ячменя, овса и пшеницы не зависит от вида культуры, степени загрязнения почв и по средним значениям варьирует от 3 до 5 мг·кг<sup>-1</sup>, что не превышает ПДК. Овощные культуры накапливают фтор в большей степени: расхождение средних всех проб зерновых и картофеля статистически значимо ( $t=2,97 > t(0,01; 35) = 2,70$ ). Различий в накоплении фтора корне- и клубнеплодами и превышения по допустимым концентрациям не выявлено. В растениях найдены Zn, Ni, Mn, Fe. В зерне зерновых культур содержание элементов не превышает ПДК. В клубнях картофеля в значительных количествах накапливаются Zn, Fe, Ni, особенно в образцах, взятых с поля, где использовали привозной почвогрунт.

Интегральное оценивание почв и растений относительно регионального фона Б(а)П, F<sub>ВР</sub>, As, Zn, Pb, Ni, Mn, V, Fe, Ti и их ПДК выявило разные степени загрязнения агроэкосистем Южного Прибайкалья, определяющиеся спецификой источников выбросов. Вблизи алюминиевого завода основной вклад в опасное загрязнение вносят F<sub>ВР</sub> и Б(а)П. Для районов с нефтехимическим, химическим, топливно-энергетическим производствами отмечены допустимые уровни загрязнения с вкладами Б(а)П, As, Ni, F, Zn. У транспортных магистралей загрязнение почв варьирует от чрезвычайно опасного до опасного и допустимого уровня с преобладанием Б(а)П, F<sub>ВР</sub>, Pb, Zn.

#### ***4.3.7 Промышленные урбоэкосистемы***

Мощные источники выбросов канцерогенных ПАУ в атмосферу городов диктуют необходимость комплексного оценивания состояния среды обитания, которое проведено для г. Шелехова в 1992–1997 годах [183]. Город расположен в южной части Иркутско-Черемховской равнины в долине р. Иркута и его притока р. Олхи. Местность имеет холмы высотой 30–40 м. Климат – резко-континентальный со среднегодовой амплитудой колебаний температуры воздуха 38,5 °С: в январе (–20,9 °С) и в июле (+17,6 °С). Инверсионное распределение температуры в нижнем слое атмосферы, особенно в зимнее время, не

обеспечивает хорошее рассеивание промышленных выбросов. В холодный период года преобладают ветры не выше  $3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  в 70–90 % случаев. Господствуют С-З и Ю-В направления ветра с повторяемостью 28 и 32 % соответственно. Небольшой по территории ( $\approx 25 \text{ км}^2$ ) и населению (50 тыс. чел.) город имеет расположенную в южной части в 2–4 км от жилых районов промышленную зону (см. п. 4.2.6). На карте-схеме (см. рис. 4.3) обозначены пункты отбора (п.о.) проб разных объектов среды обитания. Результаты их анализа, оценка степени загрязнения в сравнении с данными, полученными в 2008–2009 г. [321], приведены в табл. 4.43 [73].

Атмосферный воздух характеризуется большой степенью загрязнения Б(а)П зимой и значительной – в летний период. В феврале превышения нормы регистрируются в 70–100 % от всех проб в зависимости от места отбора, а в июле – в 70–90 %. Средние концентрации Б(а)П в атмосфере всех пунктов наблюдения слабо различаются между собой, т.е. распределение вещества по пространству города довольно равномерное. Меньшее загрязнение воздушной среды в летний период обусловлено возможностью превращения ПАУ под действием физико-химических факторов. При этом, если средние концентрации Б(а)П в июле ниже, чем в феврале, то максимальные практически одинаковые для обоих сезонов, что указывает на наличие постоянного источника выбросов. Изучение распределения Б(а)П в атмосфере г. Шелехова [183] в зависимости от скорости и направления ветров, их повторяемости и штилей, от температуры и осадков дает показатель «высокого метеорологического потенциала загрязнения» города.

Все объекты вблизи промышленного центра на городских, с.-х. и лесных территориях содержат Б(а)П значительно выше регионального фона и ПДК. Распределение Б(а)П по пространству почвенного покрова не имеет территории с фоновым содержанием вещества (рис. 4.12). В ряду растений минимальные, не превышающие ПДК Б(а)П, найдены только в подземных органах клубне- и корнеплодов. Водные объекты содержат Б(а)П, концентрации которого превышают фон и ПДК кроме используемой в качестве питьевой воды р. Ангары. Сравнение результатов определения Б(а)П на период 1993–1995 гг. [219, 319] и полученных в 2008–2009 гг. [294, 295, 321] значимых изменений не обнаружило.

Таблица 4.43 – Бенз(а)пирен в средах промышленного г. Шелехов (1992–2009 гг.)

Объект среды обитания (единица измерения)	Массовая концентрация бенз(а)пирена				Степень загряз- нения (табл. 1.4)
	среднее (мин. – макс., n – число проб)	Фон		ПДК	
		Рос- сии	реги- она		
Атмосферный воздух ( $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) Февраль, 1992 Июль, 1992 Март, 2009 [321]	13 (0,2–59, n=38) 6,5 (0,1–61, n=40) 5,0 (0,2–19, n=14)	0,1	<0,01	1	Большая Значит. Значит.
Снежный покров ( $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) Город	2400(280–13550,n=10)	6–15	1–3	отс.	Выше
Окрестности города	300 (9–680, n=10)				фона
Снежный покров ( $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-2}$ ) Вблизи промзоны, 1996 г. Вблизи промзоны, 2009г. [321]	200 (80–1600, n=15) 440 (100–1400, n=4)	-	-	отс.	Постоян- ная во времени
Почва ( $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) Урбо- и техноземы Непахотная (пастбища) Пахотная (пашня, залежь) Лесная (природная) Пос. Олха, 2009 г. [321]	400 (26–1300, n=20) 450 (77–1210, n=10) 70 (5,3–210, n=70) 175 (40–400, n=5) 110 (n=1)	1–3 15–20 (чер- ноз.)	0,3 (се- рая лесн.)	20	Большая Большая Значит. Большая Большая
Растительность ( $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) Дернина, ветошь, разнотравье С.-х. угодья: смесь трав овес (зеленая масса) картофель (клубни) морковь (корнеплоды) Хвоя сосны 2003 г. Хвоя 2009 г. [321] сосны лиственницы [321]	900 (130–9400, n=20) 100 (34–210, n=20) 42 (20–75, n=3) 0,5(n=5) 6,7 (n=12) 33 (25–37, n=3) 33 (n=1) 120 (n=1)	1–5 (лю- бая)	7–15 7–9 <0,2 <0,2	отс. 1 (зер- но и ово- щи)	Большая Большая Большая Фоновая Умерен. Большая Большая Большая
Вода ( $\text{нг}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) Питьевая вода (р. Ангара) Поверхностная (р. Олха) Р. Олха, 2009 г. [321] Грунтовая (колодезная)	0,2 (n=5) 15 (1–40, n=20) 7,2 (0,2–22, n=4) 0,7 (0,6–1,0, n=5)	0,1 0,1 0,1 отс.	<0,1 <0,1 <0,1 <0,1	5 5 5 отс.	Фоновая Значит. Значит. Фоновая
Донные отложения, $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ Устье реки Олха Р. Олха, 2009 г. [321]	150 (50–270, n=15) 100 (n=1)	1–3	0,6	20	Большая Большая

Большое и значительное загрязнение относительно геохимического фона и гигиенических норм объектов города Шелехов определяют высокий экологический риск для населения и природных экосистем Южного Прибайкалья.

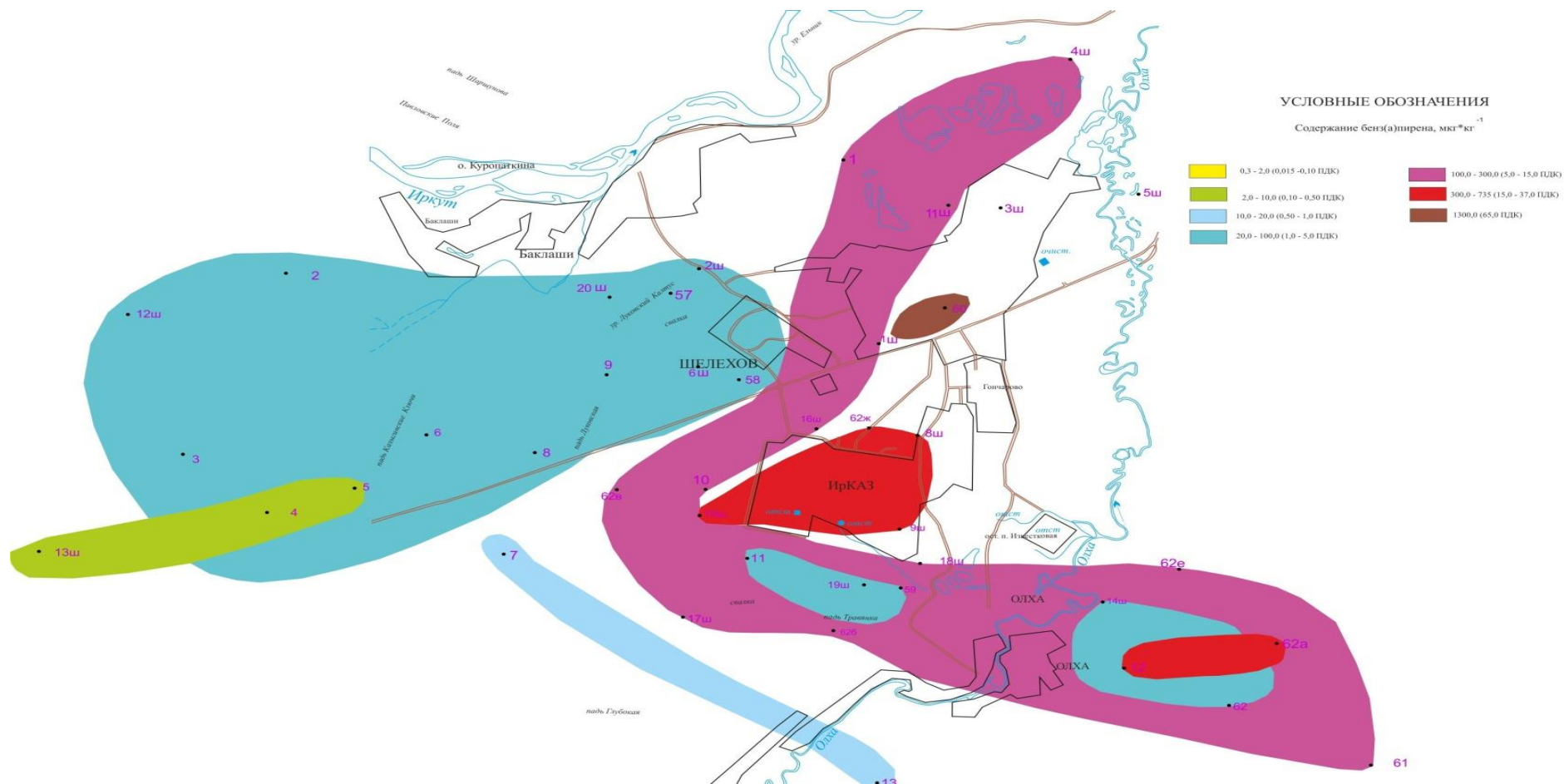


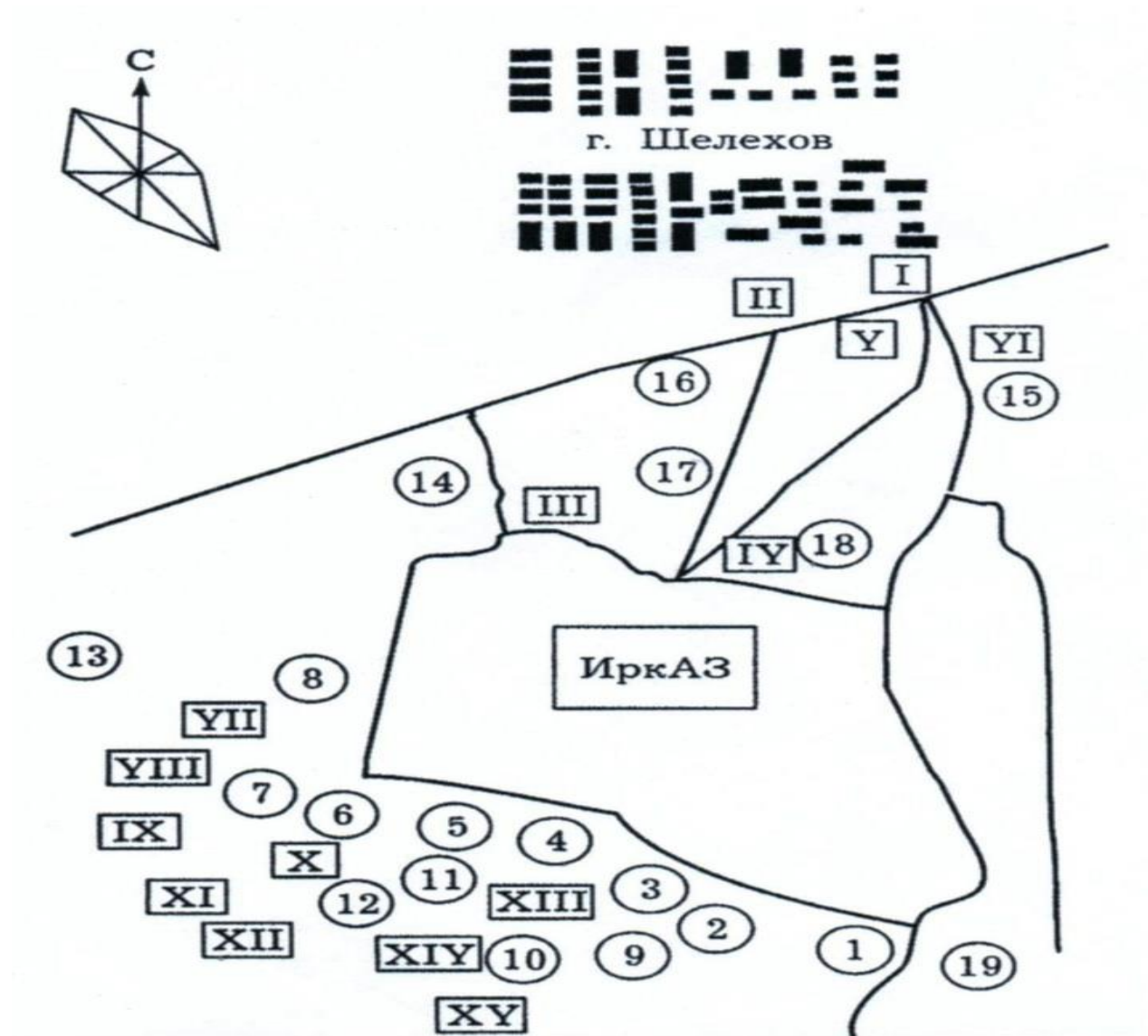
Рисунок 4.12 – Карта-схема распределения бенз(а)пирена в почвенном покрове Шелеховского района Иркутской обл.

Масштаб 1: 60 000 .

#### 4.4 Распределение и биологическая активность ПАУ

##### 4.4.1 Система «источник выбросов – депонирующие среды»

Закономерности распределения ПАУ между источником загрязнения и объектами среды изучены на примере интенсивной локальной нагрузки выбросов от производства алюминия и территорией, расположенной в 1–4 км от промышленной зоны г. Шелехова (рис. 4.13) в период 1996-1998 гг.



Масштаб: в 1 см 500 м. Линии – автомагистрали. Роза ветров за год.  
 Обозначения: I–XV – снежный покров; 1–15 – пахотные почвы и растения; 7, 11 – почвенные разрезы; 16–19 – непахотные почвы и многолетние травы.

Рисунок 4.13 – Карта-схема отбора проб вокруг алюминиевого завода г. Шелехова

Изучены снежный покров (п.о. I–XV), сопряженные почвы и растения: органо-аккумулятивные поверхностные горизонты (0–10 см) пахотных угодий (п.о. 1–15) и их разрезов (п.о.7 и п.о. 11), непахотные почвы и дернина (0–2 см), однолетние травы и их ветошь (п.о. 16–19), листья березы (п.о. 12), многолетние бобовые и злаковые травы, выращиваемые на корм скоту (п.о. 1–13), листья картофеля и моркови на частных участках (п.о. 5, 14–17).

На исследуемой территории преобладают серые лесные почвы, имеющие низкое содержание гумуса (0,86–3,54 %), обменные Ca и Mg (20–30 мг-экв/100 г). Для водной суспензии  $pH_{H_2O}$  изменяется от 6,15 до 7,40, а  $pH_{KCl}$  – от 5,52 до 5,65. Валовое содержание Si, Al, Fe, Na, Mg, Ca, Ti близко к региональному фону данного типа почв. Фонowymi были серые лесные почвы и растения (овес) из угодья с. Хомутово Иркутского района, расположенного в 70 км от г. Шелехова.

Как установлено (см. п. 4.2.6), до 90 % от суммарного количества Б(а)П в источниках загрязнения атмосферы предприятий г. Шелехова приходится на выбросы электролизных цехов. Их высокие дымовые трубы значительно рассеивают выбросы в окружающую среду по сравнению с более низкими аэрационными фонарями. При этом составы ПАУ в выбросах слабо (до 10 %) зависят от конкретного источника или времени его работы, поэтому исследования проведены на примере одной из дымовых труб.

Массовые концентрации 12 ПАУ в выбросах и в объектах депонирующих сред по сравнению с фоновыми (табл. 4.44 и 4.45) показывают, что в снежном покрове присутствуют все идентифицированные в источнике соединения.

В некоторых пробах почв и растений не определены антрацен и ДБ(а,h)А. В фоновых объектах найдены от 4 до 10 ПАУ, содержание которых в десятки и сотни раз меньше, чем в объектах загрязненной территории.

Депонирующие объекты значительно накапливают ПАУ. В снежном покрове среднее содержание 12 ПАУ (см. табл. 4.44) сопоставимо с уровнем этих соединений, идентифицированных в период 2008–2009 гг. [321] и варьируемых от 1400 до 2500  $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-2}$  в зависимости от места отбора вблизи промышленной зоны.

Таблица 4.44 – Содержание и канцерогенная активность ( $A^k_{\Sigma ПАУ}$ ) ПАУ в выбросах дымовой трубы электролизного цеха и в депонирующих средах вблизи 1–4 км зоны алюминиевого завода

ПАУ (Коэффициент канцерогенной активности, $K_{ПАУi}$ по [12])	Объект. Массовая концентрация				
	выбросы из трубы, $мг \cdot м^{-3}$ (n=5)*	снежный покров, $мкг \cdot м^{-2}$ (n=15)	почва (0–10 см), $нг \cdot г^{-1}$		
			Фон (n=3)	пахотная (n=15)	непахотная (n=4)
1. Фенантрен (0,001)	4,5 (4,1–5,0)**	185 (35–450)	39 (10–60)	160 (53–330)	580(360–870)
2. Антрацен (0,01)	0,80 (0,70–1,0)	17(0,3–35)	пр. опр.***	11 (4–24)	75 (20–120)
3. Флуорантен (0,001)	8,1 (7,2–8,6)	280 (40–580)	13 (2–20)	158 (50–320)	690 (243–1050)
4. Пирен (0,001)	8,2 (6,1–10,4)	280 (50–650)	14 (7–50)	200(77–370)	920 (427–1340)
5. Бенз(а)антрацен -	0,70 (0,60–0,90)	60 (7–140)	3 (2–4)	68(13–255)	370 (174–540)
6. Хризен (0,01)	1,7 (1,5–2,0)	150 (25–350)	4 (2–6)	70(19–150)	460 (153–750)
7. Бенз(в)флуорантен (0,1)	0,70 (0,60–0,80)	160 (30–350)	3 (0–4)	124 (24–350)	930 (380–1560)
8. Бенз(к)флуорантен (0,1)	0,20 (0,10–0,20)	45 (8–100)	пр. опр.	164 (5–410)	640 (400–580)
9. Бенз(а)пирен (1)	<b>0,30 (0,28–0,32)</b>	<b>110 (20–190)</b>	<b>1,2 (1,1–1,4)</b>	<b>89(5–210)</b>	<b>740 (280–1210)</b>
10. Дибенз(а,h)антрацен (1)	0,0002	6(0–20)	пр. опр.	пр. опр.	пр. опр.
11. Бенз(g,h,i)перилен (0,01)	0,15 (0,10–0,20)	75(15–160)	0,4(0,2–0,5)	79 (4–240)	900 (205–1600)
12. Индено(1,2,3с,d)перилен (0,1)	0,10 (0,08–0,12)	55 (10–110)	0,4 (0,2–0,5)	71 (6–240)	910 (198–1500)
Сумма ПАУ [ $C_{Фен}/(C_{\Sigma ПАУ} - C_{Фен})$ ]	25,45 [0,2]	1420[0,1]	78 [1,0]	1140 [0,2]	7200 [0,1]
Активность $A^k_{\Sigma ПАУ}$ (абсолютная)	0,45	145	1,7	127	1000
Доля, % : от массы / от $A^k_{\Sigma ПАУ}$					
3,4-ядерные ПАУ	94 / 10	68 / 2	94 / 6	59 / 1	43 / 1
<b>Б(а)П</b>	<b>1,2 / 67</b>	<b>7,7 / 76</b>	<b>1,5 / 71</b>	<b>7,8 / 70</b>	<b>10,2 / 74</b>
5,6-ядерные ПАУ	6 / 90	32 / 98	6 / 94	41 / 99	57 / 99

Примечание: \* n – число проб; \*\* среднее арифметическое (мин. – макс.); \*\*\* ниже предела определения.



Таблица 4.45 – Содержание и канцерогенная активность ( $A_{\Sigma ПАУ}^K$ ) ПАУ в растительных не отмытых от внешнего загрязнения материалах

ПАУ (Коэффициент канцерогенной активности, $K_{ПАУi}$ по [12])	Растения. Массовая концентрация ПАУ, $нг \cdot г^{-1}$					
	дернина, 0–2 см (n=3)*	ветошь (n=2)	многолетние травы (n=4)	однолетние с.-х. травы (n=9)	овес (зеленая масса)	
					(n=3)	Фон (n=1)
1. Фенантрен (0,001)	3900 (687–9900)**	590 (480–710)	690 (340–1300)	267 (88–460)	240 (150–340)	119
2. Антрацен (0,01)	80 (63–100)	25 (25–26)	пр. опр.	6 (2–12)	3	3
3. Флуорантен (0,001)	1580 (820–2260)	460 (440–490)	930 (360–1860)	210 (72–360)	170 (107–250)	49
4. Пирен (0,001)	1510 (790–2470)	820 (650–1000)	770 (60–650)	208 (95–390)	120 (110–130)	91
5. Бенз(а)антрацен -	460 (250–720)	105 (85–125)	123 (62–155)	33 (12–57)	33 (22–50)	21
6. Хризен (0,01)	3000 (440–7300)	380 (330–420)	550 (225–1340)	90 (55–112)	80 (42–130)	9
7. Бенз(в)флуорантен (0,1)	4700 (810–11200)	370 (350–380)	640 (118–1690)	108 (38–360)	100 (27–140)	10
8. Бенз(к)флуорантен (0,1)	850 (660–1000)	180 (176–190)	207 (114–470)	38 (20–100)	58 (34–80)	пр.опр.
9. <b>Бенз(а)пирен (1)</b>	<b>1220 (850–940)</b>	<b>390 (300–470)</b>	<b>570 (128–1500)</b>	<b>95 (34–210)</b>	<b>42 (20–75)</b>	<b>8,7</b>
10. Дибенз(а,h)антрацен (1)	пр. опр.***	пр. опр.	36 (26–47)	16 (12–21)	пр. опр.	пр.опр.
11. Бенз(g,h,i)перилен (0,01)	540(191–730)	300 (297–310)	66(22–163)	19 (14–23)	50	пр.опр.
12. Индено(1,2,3с,d)перилен (0,1)	820 (739–1000)	230 (229–231)	219 (94–540)	36 (11–103)	50	пр.опр.
Сумма ПАУ [ $C_{Фен}/(C_{\Sigma ПАУ} - C_{Фен})$ ]	18600 [0,3]	3900 [0,2]	4800 [0,2]	1130 [0,3]	950 [0,3]	310 [0,6]
Активность $A_{\Sigma ПАУ}^K$ (абсолютная)	1897	474	719	131	65	10
Доля, % : от массы / от $A_{\Sigma ПАУ}^K$						
3,4-ядерные	57 / 2	61 / 1	64 / 1	72 / 1	68 / 2	94 / 3
<b>Б(а)П</b>	<b>6,6 / 65</b>	<b>10 / 82</b>	<b>11,8 / 79</b>	<b>8,4 / 72</b>	<b>4,4 / 65</b>	<b>2,8 / 87</b>
5,6-ядерные	43 / 98	39 / 99	36 / 99	28 / 99	32 / 98	6 / 97

Примечание: \* n – число проб; \*\* среднее арифметическое (мин. – макс.); \*\*\* ниже предела определения.

В снежном покрове практически одинаковые средние содержания Б(а)П, полученные в разные периоды времени и равные  $110$  и  $120 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2}$ .

В пахотных почвах поверхностных горизонтов среднее содержание суммы ПАУ  $1143 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (п.о. 1–15) близко к их средним значениям, найденным для ближайших 1–2 км к промышленной зоне  $1104 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (п.о. 1–8, 14), для отдаленных на 3–4 км участков  $1202 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  (п.о. 9–13, 15), а также результату, полученному более 10 лет спустя, –  $1300 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$  [321]. Незначимые различия между средними концентрациями ПАУ указывают на их равномерное распределение по почвенному покрову, аналогично Б(а)П (см. рис. 4.12). По сравнению с пахотными непахотные почвы (п.о. 16–19) выделяются значительно большим содержанием ПАУ. Если концентрации Б(а)П для непахотных почв превышают ПДК в 37 раз, то в пахотных до 3–5 раз.

Распределение ПАУ по пахотным почвенным разрезам, заложенным ближе (п.о. 7) и дальше (п.о. 11) от завода, отличается содержанием и составом веществ, их канцерогенной активностью с общей закономерностью – уменьшением по почвенным горизонтам (рис. 4.14).

В растительных материалах максимальные концентрации ПАУ найдены в дернине, многолетних травах, растительной ветоши на непахотных почвах, что определяется временем воздействия выбросов. Поэтому в однолетних травах, зерновых (овес) пахотных угодий содержание ПАУ уменьшается.

Состав ПАУ (% от суммарной массы) в снежном покрове, почвах разного назначения и растительных материалах в сравнении с выбросами дымовой трубы производства алюминия приведены на рис. 4.15 и 4.16. Во всех объектах, кроме дернины, преобладают 3,4-ядерные пирен, флуорантен и фенантрен. В не загрязненных почвах и растениях наибольшие содержания фенантрена. Этот факт согласуется с выводом работы [365] о том, что повышенные содержания фенантрена имеют природные объекты. Было предложено использовать отношение концентраций  $C_{\text{Фен}} / (C_{\text{ΣПАУ}} - C_{\text{Фен}})$  как «биогеохимический показатель трансформации» для оценки степени загрязнения почв. Видно, что самые высокие значения показателей у фоновых объектов (см. табл. 4.43 и 4.44).

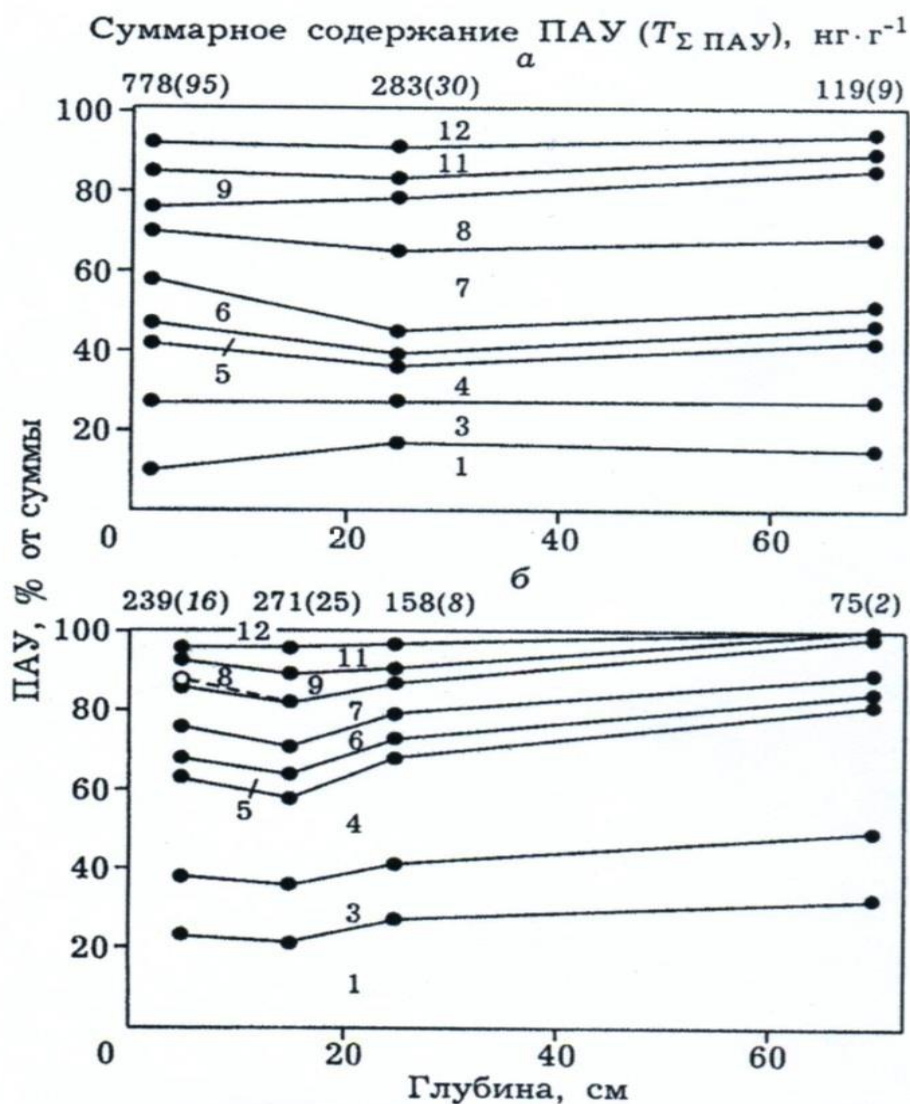


Рисунок 4.14 – Распределение индивидуальных (% от суммы) ПАУ, суммы ПАУ ( $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и их активности ( $T_{\Sigma \text{ ПАУ}}$ ,  $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) по профилю почв разреза п.о. 7 – а; разреза п.о. 11 – б. Номера соответствуют номерам ПАУ по табл. 4.42.

Состав ПАУ в выбросах и фоновых объектах отличается от депонирующих загрязненных сред, накапливающих больше 5,6-ядерные соединения, что обусловлено их меньшей летучестью, большей стабильностью и гидрофобностью. Содержание 5,6-ядерных ПАУ возрастает в ряду: почвы и растения фоновые, почвы пахотные и непахотные, растения одно- и многолетние, ветошь, дернина.

Соответствие составов идентифицированных ПАУ в системе «источник – объект среды» оценили с помощью коэффициентов парных корреляций между средними содержаниями соединений в сопряженных объектах (табл. 4.46).

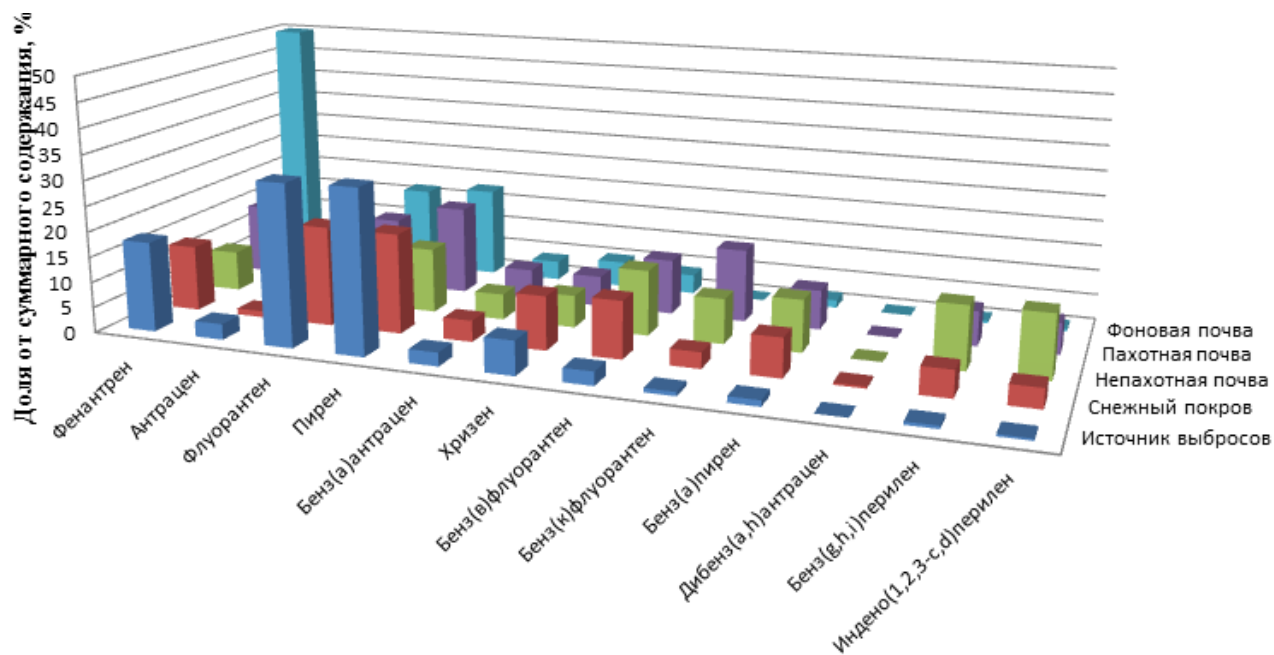


Рисунок 4.15 – Состав ПАУ в объектах системы источник выбросов (производство алюминия) – депонирующие снеговой и почвенный покровы

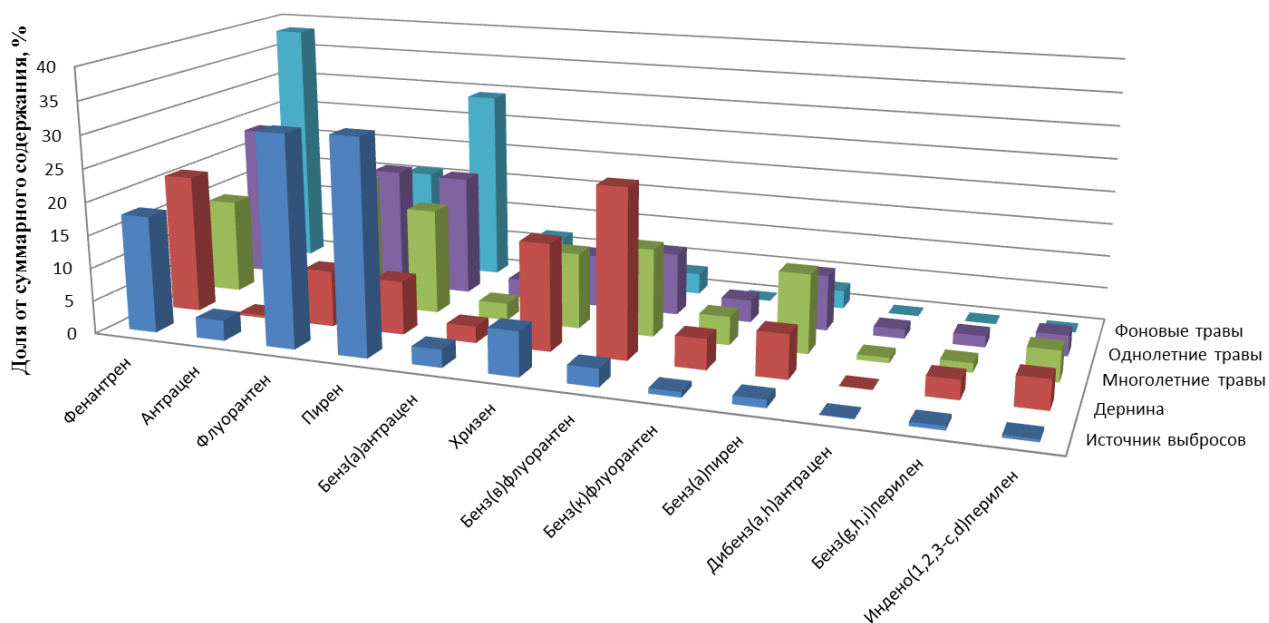


Рисунок 4.16 – Состав ПАУ в объектах системы источник выбросов (производство алюминия) – депонирующие растительные покровы

Таблица 4.46 – Корреляции между содержаниями ПАУ в сопряженных объектах

Система. Коэффициент корреляции ( $r_{xy}$ , $\alpha$ , $f$ )			
«источник – объект»	+ $r_{xy}$ , ( $\alpha$ )	«объект – объект»	+ $r_{xy}$ , ( $\alpha$ )
<i>Снежный покров</i>		<i>Снежный покров – почва:</i>	
Период 1996-1998 гг.	0,908 (0,001)	непахотная	н/з
Период 2008-2009 гг. [321]	0,588 (0,05)	пахотная	0,770 (0,01)
<i>Почва (0–10 см):</i>		<i>Почва – растение («не отм.»)</i>	
непахотная	0,262 (н/з)*	дернина	н/з
пахотная	0,693 (0,05)	однолетняя трава (с.-х.)	0,901 (0,001)
пастбище, 2008 г. [321]	0,723 (0,01)	листья березы	0,781 (0,01)
<i>Растения («не отм.»):</i>		фон (овес зеленая масса)	0,939(0,001)
дернина	0,249 (н/з)	листья корнеклубнеплодов	н/з
многолетняя трава	0,771 (0,01)	Хвоя 2008 г. [321]:	
однолетняя трава (с.-х.)	0,843 (0,001)	сосна	0,746 (0,01)
листья корнеклубнеплодов	0,903 (0,001)	лиственницы	н/з
листья березы	0,873 (0,001)	<i>Почва – растение («отм.»)</i>	
Хвоя 2008 г. [321]:		однолетняя трава (с.-х.)	0,919 (0,001)
сосна	0,910 (0,001)	листья березы	0,691 (0,02)
лиственница	н/з	фон (овес зеленая масса)	0,837 (0,001)
<i>Растения «отм.»:</i>		листья корнеклубнеплодов	н/з
однолетняя трава (с.-х.)	0,878 (0,001)	листья березы	0,934 (0,001)
листья корнеклубнеплодов	0,931 (0,001)		
листья березы	0,934 (0,001)		

\* Примечание. н/з – зависимость статистически незначима ( $\alpha < 0,05$ ).

Высокие значения  $r_{xy}$  найдены между ПАУ в источнике и снежном покрове, надземных органах однолетних растений (трава, листья агрокультур и березы, хвоя сосны). В них вещества накапливаются «сезонно» соответственно за зимний и летний периоды, в течение которых состав соединений мало изменяется относительно такового в источнике выбросов. Данные депонирующие среды могут быть чувствительными индикаторами источников загрязнения ПАУ.

В пахотных поверхностных горизонтах почв ПАУ слабо соответствуют таковым в источнике выбросов – значения  $r_{xy}$  снижаются. В этих почвах вещества изменяются при механическом перемешивании верхнего слоя, частичного отчуждения с растениями, превращения под действием разных факторов. В случае почвенных разрезов накопление 5,6-ядерных ПАУ до 50 % от суммарных в глубоких горизонтах разреза п.о.7 (см. рис. 4.14 а) не дает положительной связи

между составами ПАУ в почве и источнике. Снижение доли этих веществ до 10–30 % от суммарных в почвенных горизонтах разреза п.о.11 (см. рис. 4.14 б) соответствует составу ПАУ в источнике выбросов с высокими значениями  $r_{xy}$ . В объектах длительного накопления 5,6-ядерных ПАУ – непахотные почвы и дернина, корреляции между составами ПАУ в них и в источнике отсутствуют.

#### 4.4.2 Система сопряженных объектов

Система «снежный покров – почва» характеризуется наличием прямой связи между содержаниями Б(а)П в сопряженных объектах [183] ( $r_{xy}=0,95$ ,  $\alpha<0,001$ ). Сопоставление составов ПАУ дает значимую корреляцию в случае пахотных почв (см. табл. 4.46). В непахотных, больше накапливающих 5,6-ядерные ПАУ, их составы не согласуются с таковым снежного покрова.

Система «почва – растение» имеет тесные корреляции между составами ПАУ в почвах и однолетних травах, листьях березы. В дернине, листьях картофеля и моркови, отличающихся интенсивным длительным загрязнением из атмосферы вблизи источников выбросов, составы ПАУ не согласуются с таковыми в почвах – значения  $r_{xy}$  незначимые (см. табл. 4. 46). По данным работы [321] для не отмытой хвои сосны составы ПАУ в ней и почве имели соответствие, а в случае лиственницы такой связи не обнаружено. Между содержанием ПАУ в сопряженных растениях и почве найдены прямые связи, точность которых выше для отмытых тканей и 5,6-ядерных соединений, включая Б(а)П (табл. 4.47).

Таблица 4.47 – Корреляции между ПАУ в системе «почва – растение»

Растение – почва ( n – число проб)	Коэффициент корреляции, $r_{xy}$ ( $\alpha$ , f) для ПАУ			
	3,4-ядерные	5,6-ядерные	Б(а)П	Сумма ПАУ
Однолетние травы с.-х. (n=9)				
«не отм.»	н/з	0,760 (0,02)	0,748 (0,05)	0,748 (0,05)
«отм.»	н/з	0,874 (0,01)	0,853 (0,01)	0,853 (0,01)
Многолетние травы (n=12)				
«не отм.»	н/з	н/з	н/з	н/з
«отм.»	н/з	0,591(0,05)	0,698(0,02)	0,698(0,02)
Разные растения (n=24)				
«не отм.»	н/з	0,724 (0,001)	0,776 (0,001)	0,547(0,01)
Хвоя сосны «не отм.» (n=3) [321]	-	0,997 (0,05)	-	-
Хвоя лиственницы «не отм.» (n=3) [321]	-	0,997 (0,05)	-	-

В случае растений, интенсивно загрязняющихся из атмосферы, точность корреляций снижается или даже отсутствует, особенно для 3,4-ядерных ПАУ. Это объясняется слабым их накоплением в почве, изменениями в растениях.

#### **4.4.3 Канцерогенная активность**

Активность ПАУ в разных объектах оценивали показателями суммарной канцерогенной активности  $A^k_{\Sigma ПАУ}$ . Согласно им уменьшение канцерогенности очищенных выбросов относительно исходных при получении алюминия составило 80 %, тогда как по значениям массовых выбросов веществ – около 8 %. При сравнении источников дымовой трубы и аэрационного фонаря электролизного цеха оказалось, что массовые выбросы ПАУ практически равны, а значения активности  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  различаются до 4 раз. Оценка активности ПАУ в продуктах сжигания топлива была наименьшей для мазута по сравнению с углем и дровами. Таким образом, показатель  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  оказывается чувствительной экологической характеристикой, которую применили и для оценивания объектов среды. В них значения  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  на несколько порядков величин больше для объектов техногенных зон пахотных почв и их поверхностных горизонтов по сравнению с фоновыми регионами, пахотными и глубокими слоями почв. Во всех техногенных и природных объектах по массе преобладают 3,4-ядерные ПАУ, а по значениям  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  активность до 99 % от суммарной формируют 5,6-ядерные соединения с доминирующим вкладом Б(а)П (рис. 4.17, 4.18).

#### **4.4.4 Бенз(а)пирен в составе ПАУ**

В природных и техногенных объектах Б(а)П в составе приоритетных ПАУ по массе варьирует в диапазоне 1–12 %, а вклад его в значения суммарной канцерогенной активности  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  наибольший – 65–87 % как в выбросах источников загрязнения (см. рис. 4.17), так и в объектах среды (см. рис. 4.18). Менее канцерогенно активны Б(в)Флу (8–16 %), ИП (2–5 %) и Б(к)Флу (2–4 %).

Основная доля Б(а)П в суммарной канцерогенной активности ПАУ обеспечивает сильную положительную связь между показателями  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  и концентрацией Б(а)П ( $C_{БП}$ ) для всех объектов среды.

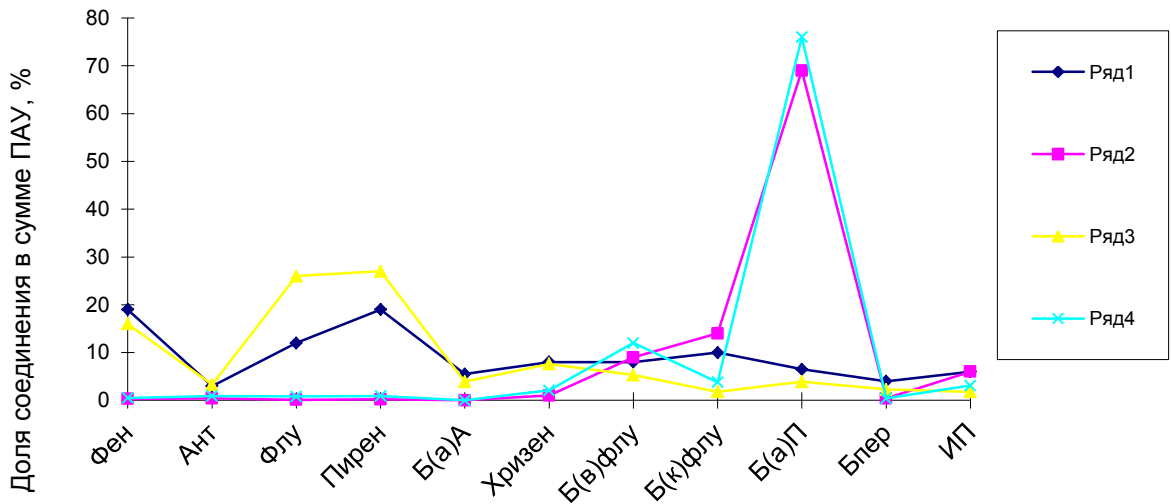


Рисунок 4.17 – Источники загрязнения атмосферы. Состав ПАУ в сумме идентифицированных по массе (ряды 1, 3) и по канцерогенной активности (ряды 2, 4) для процессов сжигания разных видов топлива (ряды 1, 2) и в выбросах в атмосферу от источников электролизного цеха (ряды 3, 4).

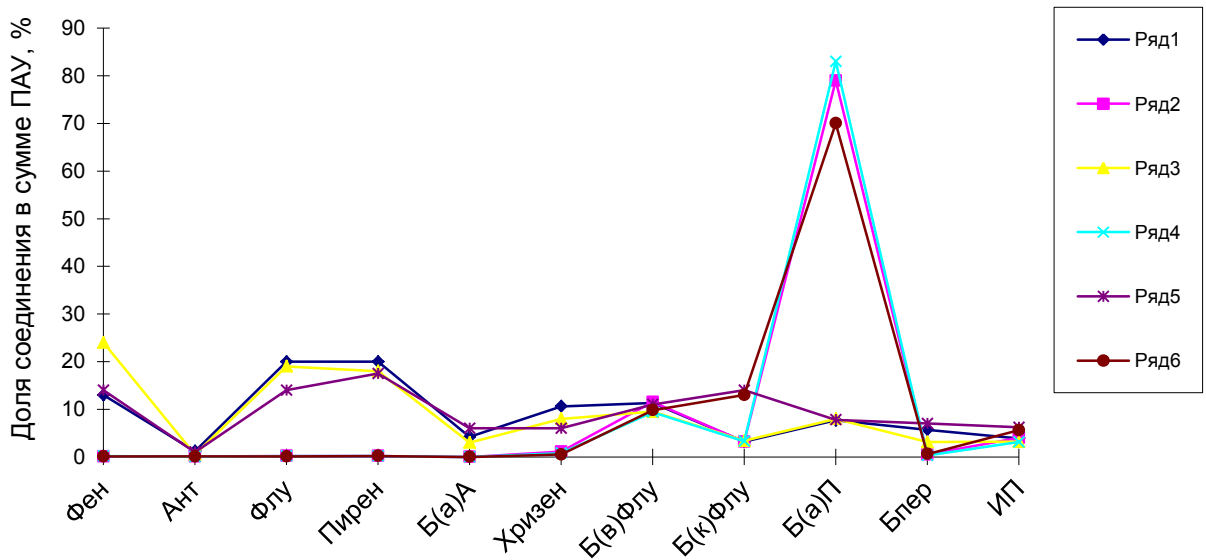


Рисунок 4.18 – Природные депонирующие среды. Состав ПАУ в сумме идентифицированных по массе (ряды 1, 3, 5) и по канцерогенной активности (ряды 2, 4, 6) для снежного (ряды 1, 2), растительного (ряды 3, 4) и почвенного (ряды 5, 6) покровов в районе выбросов алюминиевого завода г. Шелехова.



Кроме того, Б(а)П присутствует во всех объектах среды и тесно связан с суммарной концентрацией ПАУ (табл. 4. 48).

Таблица 4.48 – Зависимости содержания суммы ПАУ ( $C_{\Sigma \text{ПАУ}}$ ) и их канцерогенной активности ( $A^{\text{к}}_{\Sigma \text{ПАУ}}$ ) от концентрации Б(а)П ( $C_{\text{БП}}$ )

Объект, единица измерения	Уравнение регрессии $y = a \cdot x + b$ ( n – число проб)	Коэффициент $r_{xy}$ ( $\alpha$ , f)
<i>Выбросы в атмосферу, мг·м<sup>-3</sup></i>	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 33 \cdot C_{\text{БП}} + 18$ (n=5)	0,964 (0,01)
<i>Аэрозоль атмосферы, нг·м<sup>-3</sup> [321]</i>	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 7,7 \cdot C_{\text{БП}} + 8,8$ (n=14)	0,964 (0,001)
<i>Снежный покров, мкг·м<sup>-2</sup></i>	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 12 \cdot C_{\text{БП}} - 7$ (n=15) $A^{\text{к}}_{\Sigma \text{ПАУ}} = 1,2 \cdot C_{\text{БП}} + 1,0$ (n=15)	0,927 (0,001) 0,990 (0,001)
<i>Почва (0–10 см), нг·г<sup>-1</sup></i> Пахотная и непахотная По данным [321]	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 9 \cdot C_{\text{БП}} + 261$ (n=26) $A^{\text{к}}_{\Sigma \text{ПАУ}} = 0,1 \cdot C_{\text{БП}} + 6$ (n=26) $C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 23 \cdot C_{\text{БП}} + 1120$ (n=5)	0,993 (0,001) 0,998 (0,001) 0,998 (0,01)
<i>Растения, нг·г<sup>-1</sup></i> Однолетние травы «не отм.»	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 18 \cdot C_{\text{БП}} + 342$ (n=10) $A^{\text{к}}_{\Sigma \text{ПАУ}} = 1,3 \cdot C_{\text{БП}} - 0,4$ (n=10)	0,925 (0,001) 0,999 (0,001)
Однолетние травы «отм.»	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 4 \cdot C_{\text{БП}} - 606$ (n=10) $A^{\text{к}}_{\Sigma \text{ПАУ}} = 1,1 \cdot C_{\text{БП}} + 11$ (n=10)	0,990 (0,001) 0,998 (0,001)
Разные растительные материалы, «не отм.»	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 15 \cdot C_{\text{БП}} - 430$ (n=27) $A^{\text{к}}_{\Sigma \text{ПАУ}} = 1,9 \cdot C_{\text{БП}} + 13$ (n=27)	0,889 (0,001) 0,990 (0,001)
Хвоя сосны «не отм.» по [321]	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 31 \cdot C_{\text{БП}} + 127$ (n=7)	0,958 (0,001)
Хвоя лиственницы «не отм.» [321]	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 18 \cdot C_{\text{БП}} + 340$ (n=8)	0,976 (0,001)
<i>Поверхностные воды, нг·дм<sup>-3</sup> [321]</i>	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 15 \cdot C_{\text{БП}} + 27$ (n=13)	0,998 (0,001)
<i>Донные осадки, нг·г<sup>-1</sup> [321]</i>	$C_{\Sigma \text{ПАУ}} = 15 \cdot C_{\text{БП}} - 78$ (n=4)	0,995 (0,01)

Полученные нами зависимости сохраняются и по результатам более поздних исследований [321], что обосновывает вывод о достаточности контроля одного Б(а)П – как индикатора группы ПАУ разного строения и канцерогенной активности в местах интенсивного локального загрязнения.

#### 4.5 Выводы

1. Определены массовые концентрации и выбросы Б(а)П в теплоисточниках разной мощности и способов сжигания топлива. Показано, что при пылеугольном и факельном сжигании соответственно угля и мазута в котлоагрегатах «большой» (более 50 МВт) мощности в условиях высоких температур и концентраций кислорода образование Б(а)П на 4–7 порядков величин меньше по сравнению со

слоевым способом сжигания твердых видов топлива в теплоисточниках «малой» (до 5 МВт) мощности. Выделение Б(а)П коррелирует с образованием сажи, возрастая в ее составе для указанных источников от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  % по массе.

Изучена кинетика образования 11 ПАУ, СО и сажи при слоевом периодическом сжигании твердых видов топлива в слоевом котле и домашней печи. Установлено, что максимальные количества продуктов неполного сгорания в начальной фазе цикла горения обусловлены окислительным пиролизом топлива из-за низких температур в слое и топке, а в дальнейшем – в результате снижения концентрации кислорода, особенно нефракционированного состава топлива. Определены удельные выбросы ПАУ, значения которых варьируют в диапазоне нескольких порядков величин в зависимости от вида топлива (угли Восточной Сибири, дрова, мазут), способа сжигания (слоевой, факельный, пылеугольный), режима горения (температура, кислород, нагрузка). С помощью удельных выбросов оценены валовые нагрузки ПАУ на атмосферу крупных городов Иркутской области. Для снижения выбросов ПАУ от теплоисточниковой «малой» мощности возможно фракционирование состава топлива, оптимизация нагрузки котла и качества ведения процесса горения (контроль режимных параметров).

2. Определены состав, массовые показатели и канцерогенная активность 12 ПАУ в источниках выбросов от электролизного цеха получения алюминия по технологии самообжигающихся анодов на основе каменноугольных пеков в электролизерах с верхним токоподводом и с использованием трехступенчатой системы очистки путем дожигания анодных возгонов в горелочных устройствах, улавливания потоков «сухим» способом в электрофильтрах и «мокрым» с пенно-вихревым промывателем. Во всех источниках основная доля по массе (75–95 %) приходится на 3,4-ядерные ПАУ, особенно пирен, флуорантен, фенантрен. Очистка от них отсутствует по сравнению с более канцерогенными 5,6-ядерными ПАУ, степень удаления которых от 70 до 90 % прямо зависит от парциального давления паров. Образуются ПАУ в процессах термодесорбции из анодных пеков, а также сжигания анодных смолистых возгонов на этапе их очистки. Канцерогенная опасность каменноугольных пеков выше нефтяных.

Определены содержания Б(а)П в составе ПАУ, смолистых и твердых веществ в зависимости от источника выбросов. Показано, что выбросы смолистых веществ в корпус электролизного цеха и в атмосферу от его дымовых труб содержат соответственно 12 и 37 % идентифицированных ПАУ. Предложено смолистые вещества оценивать по гигиеническим нормам в виде ПДК<sub>рз</sub> как «возгоны каменноугольных смол и пеков» и рассчитанным по ним ВДК<sub>сс</sub> смолистых веществ в атмосферном воздухе населенных мест с целью гигиенического и производственного контроля. Оптимальные технологии снижения выбросов ПАУ: замена каменноугольных пеков на нефтяные и самообжигающихся анодов на обожженные, использование эффективных способов очистки выбросов.

3. Предложены косвенные оценки валовых выбросов от автомобилей Б(а)П, учитывающие зависимости его концентраций от содержания СО в бензиновых и сажи в дизельных двигателях. Определено максимальное содержание Б(а)П в составе сажи дизельных двигателей, равное  $1 \cdot 10^{-3}$  % по массе.

4. Дана сравнительная оценка нагрузки Б(а)П в составе выбросов, сбросов, отходов на экосистемы Южного Прибайкалья от источников теплоэнергетики, производств алюминия, строительных материалов и нефтехимии, отопительной и автотранспортной систем. Самые канцерогеноопасные – производство алюминия и отопительная система «малой» мощности с валовыми выбросами Б(а)П и ПАУ соответственно десятки и сотни тонн в год. Они формируют до 90 % нагрузки Б(а)П на все геосферы города с алюминиевым заводом и дают основной вклад в загрязнение атмосферы аграрных городов с котельными и домовыми печами.

5. Определены региональные геохимические (фоновые) содержания Б(а)П в атмосфере, снеговом и почвенно-растительном покровах, поверхностных водах и донных отложениях Южного Прибайкалья, которые меньше нижнего уровня фона, принятого в России. Содержание Б(а)П в серых лесных почвах ( $0,3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) и других типов почв ( $1,3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) различается значимо. Концентрации Б(а)П в надземных органах трав ( $7\text{--}15 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), деревьев ( $0,7\text{--}3,6 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), больше таковых в подземных частях растений ( $< 0,05 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ).

6. Проведена геохимическая и гигиеническая оценка состояния экосистем Южного Прибайкалья на содержание Б(а)П. Показано, что уровень загрязнения геосфер прямо зависит от интенсивности канцерогенной нагрузки. *Воздух рабочей зоны* имеет превышение норм Б(а)П только в электролизном цехе получения алюминия. *Приземная атмосфера и депонирующие снеговой, почвенно-растительный покровы* в зонах выбросов ПАУ загрязнены Б(а)П в сотни и десятки раз относительно геохимического фона и ПДК соответственно. *Воды и донные отложения водоемов* Ангаро-Байкальского бассейна содержат Б(а)П в зависимости от источников сбросов. Воды и донные осадки оз. Байкал и его притоков умеренно загрязнены: (0,05–1,5 ПДК) и (0,03–3,5 ПДК) соответственно. Коэффициенты распределения Б(а)П в системе «донные отложения – воды» увеличиваются в ряду: притоки оз. Байкал ( $10^2$ – $10^4$ ), оз. Байкал ( $10^3$ – $10^4$ ), Ангара и ее притоки ( $10^4$ – $10^6$ ). *Почвы поверхностных горизонтов* содержат Б(а)П от фоновых уровней (0,02–0,09 ПДК) до большой степени загрязнения (5–65 ПДК) в агро-, урбозкосистемах, техносфере. Содержание Б(а)П в *древесных, травянистых, агрокультурных растений* имеет тренд уменьшаться от надземных, вегетативных органов к подземным, репродуктивным со слабой видовой специфичностью. Коэффициенты относительного поглощения Б(а)П растениями ( $K_{блп}$ ) закономерно снижаются от природных к техногенным средам.

7. Получено компьютерное изолинейное картирование *пространственного распределения* Б(а)П в почвенном покрове промышленно-аграрных районов Южного Прибайкалья. Показано, что неравномерность распределения Б(а)П ( $V_{HP}$ ) по почвенному покрову варьирует от 45 до 165 % в зависимости от масштаба. Проведено агроэкологическое районирование почв по содержанию Б(а)П, фтора, мышьяка и тяжелых металлов. Большая и значительная степени загрязнения агропочв и агрокультур определены в районе с алюминиевым заводом по сравнению с умеренным загрязнением объектов в районах с нефтехимическим, химическим и промышленно-транспортным производством.

8. Установлены особенности *вертикального распределения* Б(а)П и ПАУ в профиле разных типов почв. В них преобладает органо-аккумулятивный характер

дифференциации содержания веществ, который зависит от обработки почвы и, соответственно, ее назначения. Накопление веществ в почве верхнего слоя снижается в ряду: лесная (целинная), пастбище, залежь, пашня. В почвах необрабатываемых 88–100 % от суммарного количества Б(а)П накапливается в приповерхностном слое 0–10 см преимущественно в легких фракциях органических, водопептизируемых частиц. В болотных, подзолистых почвах Б(а)П обнаруживается на глубине 30–50 см, а в механически перемешиваемых пахотных почвах равномерно распределяется в слоях 10–20 и 20–30 см. Между концентрациями Б(а)П в почве и содержанием в них  $C_{орг}$  и ЕКО наблюдаются положительные корреляции, более тесные для органических компонентов почв.

9. Определены интегральные показатели химического загрязнения почв и растений агроэкосистем Южного Прибайкалья Б(а)П,  $F_{ВР}$ , As, Zn, Pb, Ni, Mn, V, Fe, Ti. Показано, что основной вклад в суммарное загрязнение агропочв разной степени техногенной нагрузки относительно геохимического фона вносит Б(а)П. Степень загрязнения агропочв относительно гигиенических норм зависит от специфичности источников выбросов. *Чрезвычайно и высоко опасную* категорию загрязнения агропочв в 0,5–8 км зоне выбросов алюминиевого завода формируют содержания соответственно  $F_{ВР}$  (средняя 7 ПДК) и Б(а)П (средняя 5 ПДК). Большие уровни Б(а)П в надземной растительности на данных с.-х. угодьях позволяют отнести их к категории катастрофической экологической ситуации. Почвы можно использовать лишь под технические культуры без получения из них продуктов питания и кормов, а также под лесозащитные полосы. Агропочвы районов с нефтехимическим, химическим и топливно-энергетическим производствами классифицируются как *допустимая* категория загрязнения с некоторым превышением содержания As. Эти угодья могут использоваться под любые культуры. Большая степень загрязнения надземных частей с.-х. культур Б(а)П определяется его атмосферными выпадениями по сравнению с зерновыми и корнеклубнеплодами, характеризующимися предельно допустимым уровнем поступления канцерогена из загрязненных почв. Приоритетными веществами

контроля почв вблизи источников производства алюминия являются Б(а)П и F, а автомагистралей – Б(а)П, Pb, Zn, Ni.

10. Проведена комплексная оценка канцерогенной опасности ПАУ для геосфер города, расположенного в 1–4 км зоне выбросов алюминиевого завода. Территория классифицируется как геохимическая канцерогенная аномалия и экологическое бедствие по гигиеническим показателям. Состояние ее за период 1992 – 2008 гг. оценивается как динамически не измененное.

11. Установлены закономерности распределения ПАУ в системе «источник выбросов – депонирующие среды». Показано, что в источниках производства алюминия, «малой» теплоэнергетики и в снеговом, почвенно-растительном покровах в составе ПАУ преобладают 3,4-ядерные соединения, в основном пирен, флуорантен и фенантрен. К выбросам производства алюминия близкие составы ПАУ у снегового покрова и однолетней надземной растительности, менее соответствующие друг другу – у почв, и не согласующиеся – у объектов длительного загрязнения (непахотные почвы, многолетние травы и их ветошь, дернина). Несоответствие составов ПАУ обусловлено накоплением в объектах более канцерогенных 5,6-ядерных соединений. В системе «объект – объект» составы ПАУ согласуются между снеговым и почвенным покровами. Для почв и растений соответствие выше у 5,6-ядерных структур и тех растительных органов, в которые ПАУ попадают из почвы, а не из атмосферы.

12. Показано, что суммарная канцерогенная активность ПАУ  $A^k_{\Sigma ПАУ}$ , учитывающая количество и относительную эквивалентную Б(а)П активность каждого соединения, являются чувствительной экологической характеристикой для оценивания разных объектов. Вклад до 99 % в значения  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  вносят 5,6-ядерные ПАУ, из которых до 65–87 % от суммарного приходится на Б(а)П. Содержание его во всех объектах, основной вклад в суммарную канцерогенную активность, линейные связи между концентрациями Б(а)П и суммой ПАУ и их активностью  $A^k_{\Sigma ПАУ}$  позволяют рекомендовать Б(а)П как индикатор ПАУ при их контроле на локально интенсивно загрязненных территориях.

## ГЛАВА 5 ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В СИСТЕМЕ «СРЕДА ОБИТАНИЯ – РАСТЕНИЕ»

### 5.1 Объекты и показатели исследования

#### 5.1.1 Гуматы и удобрения на их основе

Исследованы препараты гуматов и удобрения на их основе разных торговых марок «Иркутские гуматы» производства ООО «Аграрные технологии «Гумат» (г. Иркутск). Получение гуматов из высокоокисленных низкозольных углей Черемховского угольного бассейна путем обработки сырья слабыми растворами щелочей с последующей очисткой вытяжек, основные их физико-химические свойства и биологическая активность приведены в работах [366, 367]. На основе гуматов готовят удобрения с разными добавками микроэлементов, суперфосфата, мочевины. Названия, характеристика состава и концентрации Б(а)П в 12-ти исследуемых образцах товарных марок «Иркутские гуматы» даны в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Содержание Б(а)П в препаратах «Иркутские гуматы» [368]

№ п/п	Удобрение и препарат «Иркутские гуматы»	Массовая концентрация, $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ( $\pm \Delta$ , $P=0,95$ )
1.	Удобрение на основе гуминовых кислот: «ГУМАТ» (смешанный образец из марок А, Б, В, Г, С)	$50 \pm 20$
2.	Удобрение на основе гуминовых кислот с микроэлементами: «ГУМАТ+7» (смешанный образец из марок А и С)	$25 \pm 9$
3.	Удобрение на основе гуминовых кислот с микроэлементами: «ГУМАТ+7» (марка Б)	$25 \pm 9$
4.	Микроудобрение «БУЛЬБА» (смешанный образец из марок А и Б)	$2,0 \pm 1,0$
5.	Микроудобрение «ЗОЛУШКА» (смешанный образец из марок А и Б)	$6,0 \pm 2,2$
6.	Комплексное органоминеральное удобрение «ГУМАТ-УНИВЕРСАЛ» (смешанный образец из марок А и В)	$12 \pm 4$
7.	Комплексное органоминеральное удобрение «ГУМАТ-УНИВЕРСАЛ» (смешанный образец из марок Б и С)	$0,3 \pm 0,2$
8.	Раскислитель почвы гуматизированный (препарат)	$0,5 \pm 0,3$
9.	Дренаж перлитовый (препарат)	$1,0 \pm 0,5$
10.	Гуматизированный суперфосфат (препарат)	$1,5 \pm 0,7$
11.	Гуматизированный карбамид (мочевина, препарат)	$1,2 \pm 0,7$
12.	Удобрение «ГУМАТ-80»	$3,0 \pm 1,5$

Изучение применения препаратов на основе гуматов [366, 367] выявило эффекты физиологической их активности, как в растениеводстве, так и животноводстве при очень низких концентрациях порядка 0,01–0,001 %. При высоких концентрациях могут быть эффекты угнетения роста растений.

### **5.1.2 Биогеохимические коэффициенты**

Распределение ПАУ в системе «почва – растение» оценивали с помощью биогеохимических коэффициентов: поглощения ( $K_{\delta}$ ), биофильности ( $K_{BF}$ ), биотичности ( $K_{BT}$ ), биогеохимической подвижности ( $B_x$ ), технофильности ( $K_T$ ), деструктивной активности ( $D$ ) [369], а также предложенных показателей, учитывающих концентрацию вещества в среде обитания и рассмотренных ниже.

## **5.2 Количественное оценивание накопления растениями вещества в зависимости от его концентрации в почве (субстрате)**

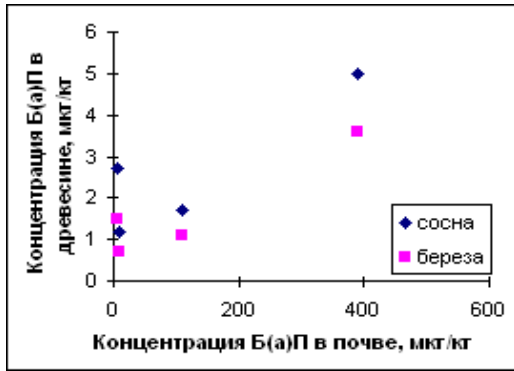
Система «среда обитания – растение», являясь основой функционирования биосферы, участвует в биогеохимическом круговороте веществ. Методология количественного оценивания процессов, протекающих между средой и растением, не совершенна. Главным влияющим фактором на распределение вещества в системе выделяется его концентрация в субстрате (почва, раствор), особенно в условиях химического техногенеза. В основном используют концентрации вещества в растении ( $C_p$ ) и в почве ( $C_n$ ), реже – коэффициенты биологического поглощения ( $K_{\delta}=C_p/C_n$ ). Значения  $K_{\delta}$  сильно варьируют, так как зависят от  $C_n$ . Изучали влияние этого фактора на интенсивность накопления растением вещества в виде функциональных зависимостей  $C_p=f(C_n)$  и  $K_{\delta}=f(C_n)$ .

### **5.2.1 Концентрационные показатели**

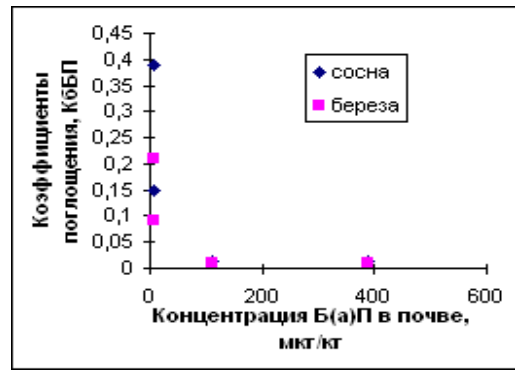
На примере древесины, коры, хвои и листьев деревьев сосны (*Pinus sylvestris*), березы повислой (*Betula pendula* L.), тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.), клена ясенелистного (*Acer negundo* L.) изучали накопление в органах растений Б(а)П, F и Zn в зависимости от их содержания в почве. Кривые накопления веществ в растительных тканях с разной интенсивностью приведены на рис. 5.1–5.3 (вертикальный ряд А).



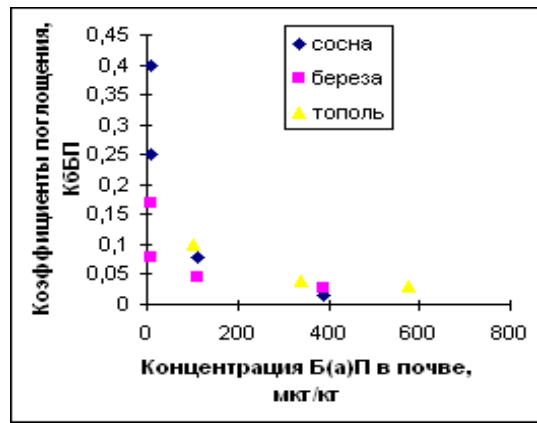
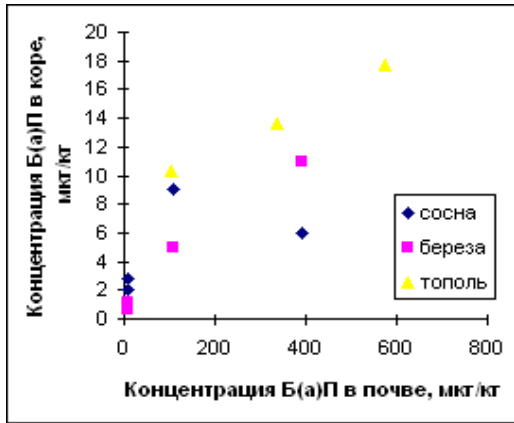
**А**  
 $C_p=f(C_n)$



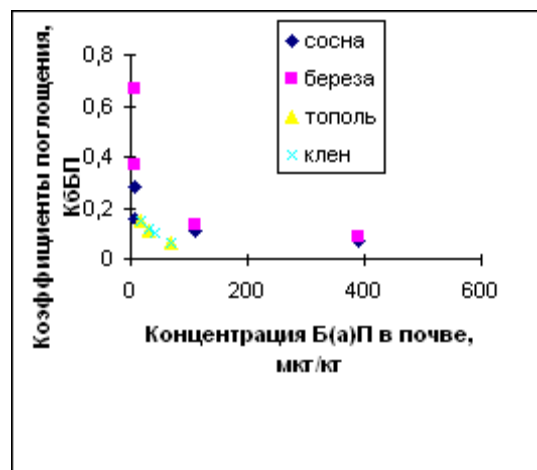
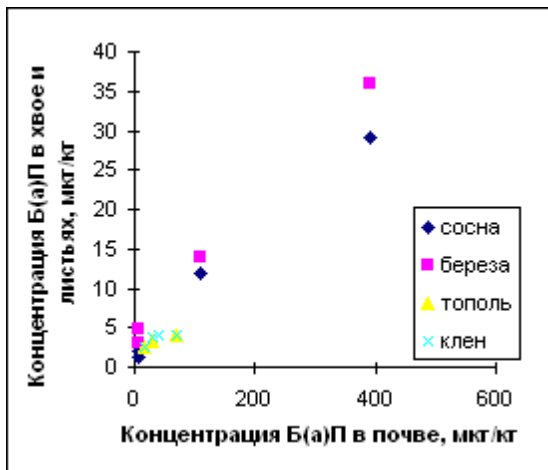
**Б**  
 $K_b=f(C_n)$



а) древесина



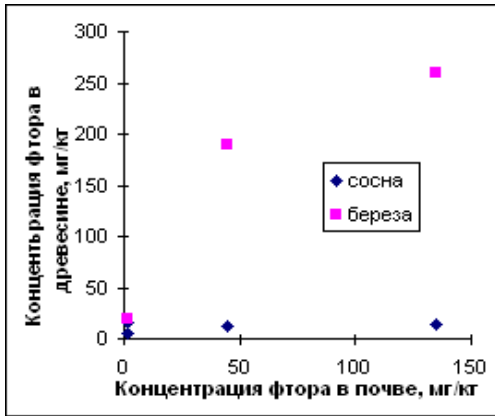
б) кора



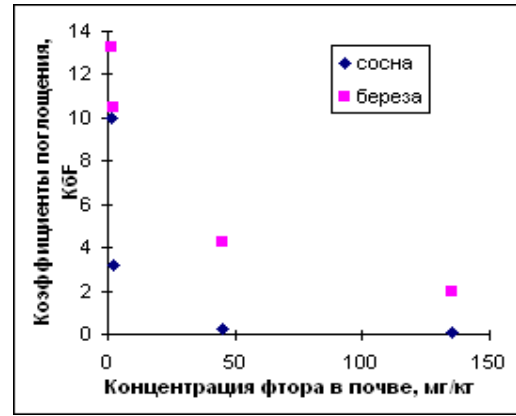
в) хвоя и листья

Рисунок 5.1 – Типы зависимостей содержания (ряд А) и коэффициентов поглощения (ряд Б) органами деревьев Б(а)П от его концентрации в почве

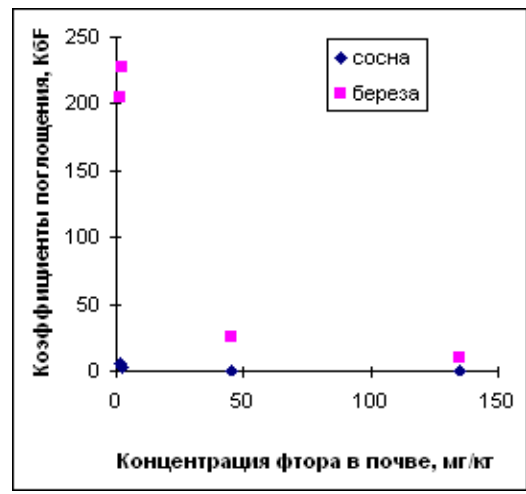
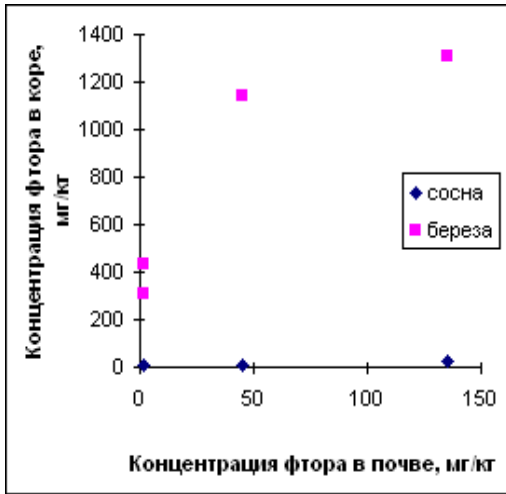
**А**  
 $C_p=f(C_n)$



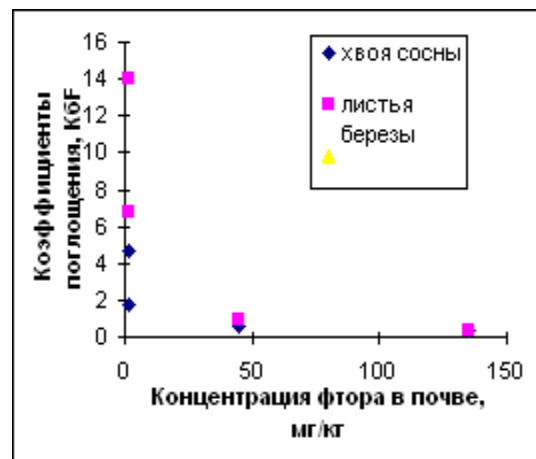
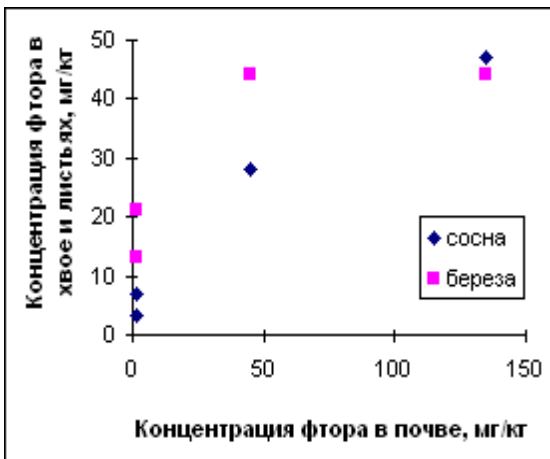
**Б**  
 $K_{\text{б}}=f(C_n)$



а) древесина



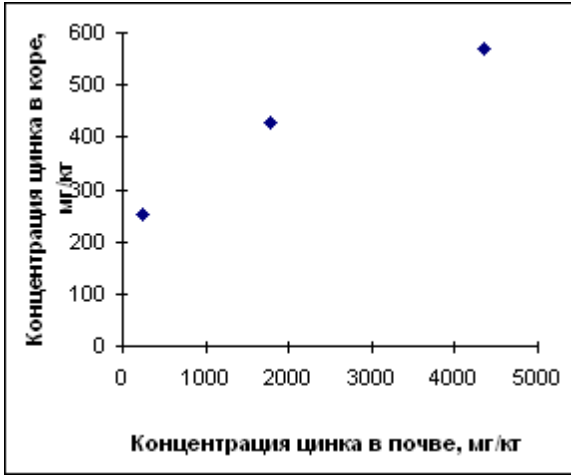
б) кора



в) хвоя и листья

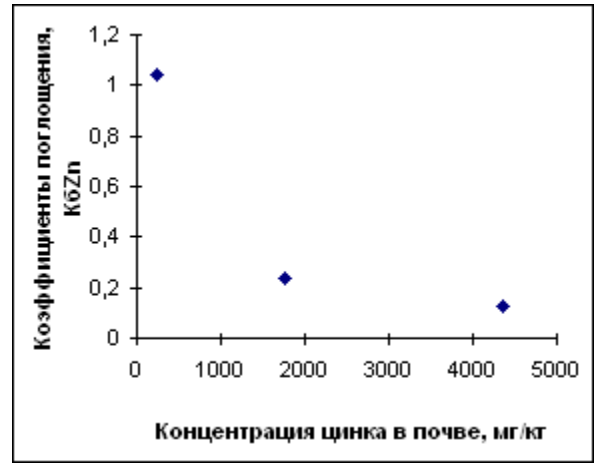
Рисунок 5.2 – Типы зависимостей содержания (ряд А) и коэффициентов поглощения (ряд Б) органами деревьев F от его концентрации в почве

**А**  
 $C_p=f(C_n)$



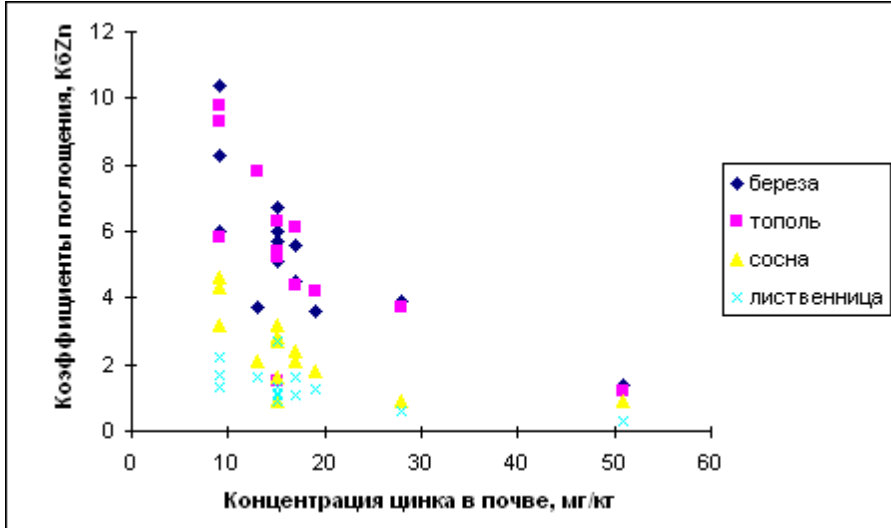
I

**Б**  
 $K_b=f(C_n)$



I

**Б**  $K_b=f(C_n)$



II

Рисунок 5.3 – Типы зависимостей содержания (А) и коэффициентов поглощения (Б) корой тополя (I) [278], листьями и хвоей деревьев (II) [370] Zn от его концентрации в почве

В случае травосмеси, надземных и подземных органов агрокультур также отмечается увеличение накопления веществ по градиенту загрязнения почв. При этом концентрационные кривые имеют тенденцию к снижению интенсивности накопления веществ растениями (Рис. 5.4, 5.5 ряд А). Для не отмытой и отмытой от внешнего загрязнения травосмеси, произрастающей в зоне промышленных выбросов на непахотных и пахотных почвах, имеются соответственно вогнутая и выпуклая формы кривых (см. рис. 5.4, I и II ряд А). На пахотных почвах с увеличением в них концентрации Б(а)П интенсивность накопления растением вещества снижается, стремясь к постоянной величине. Такие же зависимости отмечены для зерна пшеницы (см. рис. 5.4, III ряд А), клубней картофеля (см. рис. 5.4, IV ряд А). Для не отмытых зерен ячменя и овса зависимость накопления Б(а)П близка к линейной (см. рис. 5.4, III ряд А). Кривые накопления F и Zn зависят от органа и вида агрокультуры (см. рис. 5.5 ряд А). Отмечен эффект насыщения накопления веществ в репродуктивных органах растений.

Из концентрационных кривых (см. рис. 5.1–5.5 ряд А) можно судить о характере и интенсивности накопления растением вещества от его содержания в почве. Для их количественного оценивания зависимости  $C_p=f(C_n)$  формально аппроксимировали функциями линейными (5.1) и параболическими изотермами адсорбции Фрейндлиха (5.2) и Ленгмюра (5.3) в виде их линеаризованных форм:

$$C_p = a \cdot C_n + b \quad (5.1)$$

$$C_p = K_p \cdot C_n^m \Rightarrow \lg C_p = m \cdot \lg C_n + \lg K_p \quad (5.2)$$

$$C_p = C_\infty \cdot \frac{C_n}{\beta + C_n} \Rightarrow \frac{1}{C_p} = \left( \frac{\beta}{C_\infty} \right) \cdot \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_\infty}, \quad (5.3)$$

где параметры в формулах показывают:  $a$  – интенсивность накопления растением вещества из почвы, соответствующая коэффициенту поглощения  $K_\sigma = C_p / C_n$ ;  $b$  – концентрация вещества в растении при  $C_n=0$ ;  $K_p$  – содержание вещества в растении при  $C_n=1$  и значении параметра  $m < 1$ , определяющего выпуклую направленность параболы;  ${}^1K_p$  – содержание вещества в растении при  $C_n=1$  и значении параметра  $m > 1$ , определяющего вогнутую направленность параболы;

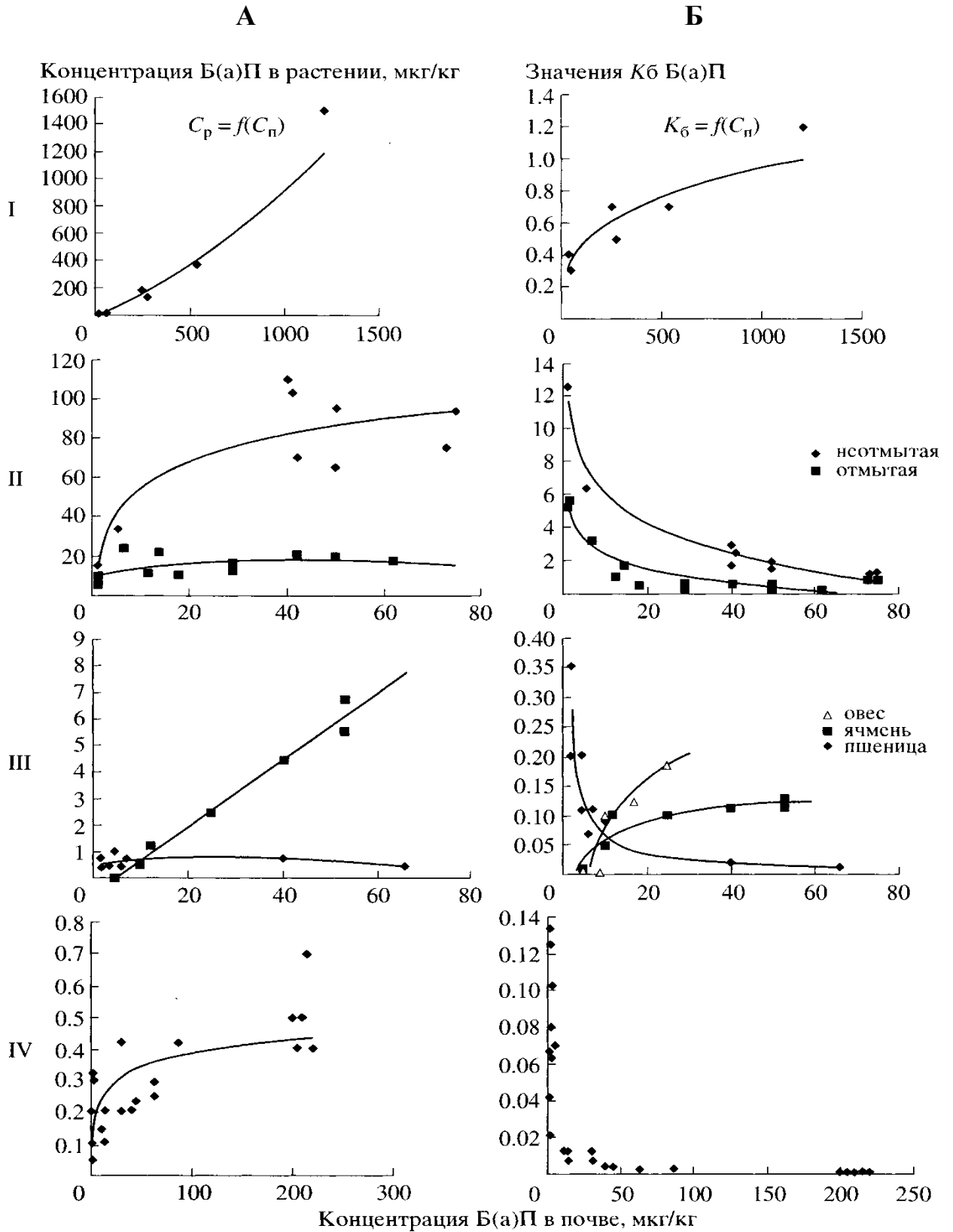


Рисунок 5.4 – Типы зависимостей содержания (ряд А) и коэффициентов поглощения (ряд Б) растениями Б(а)П от его концентрации в почве: травосмесь на непахотной (I) и пахотной (II) почве; III – зерновые; IV – клубни картофеля

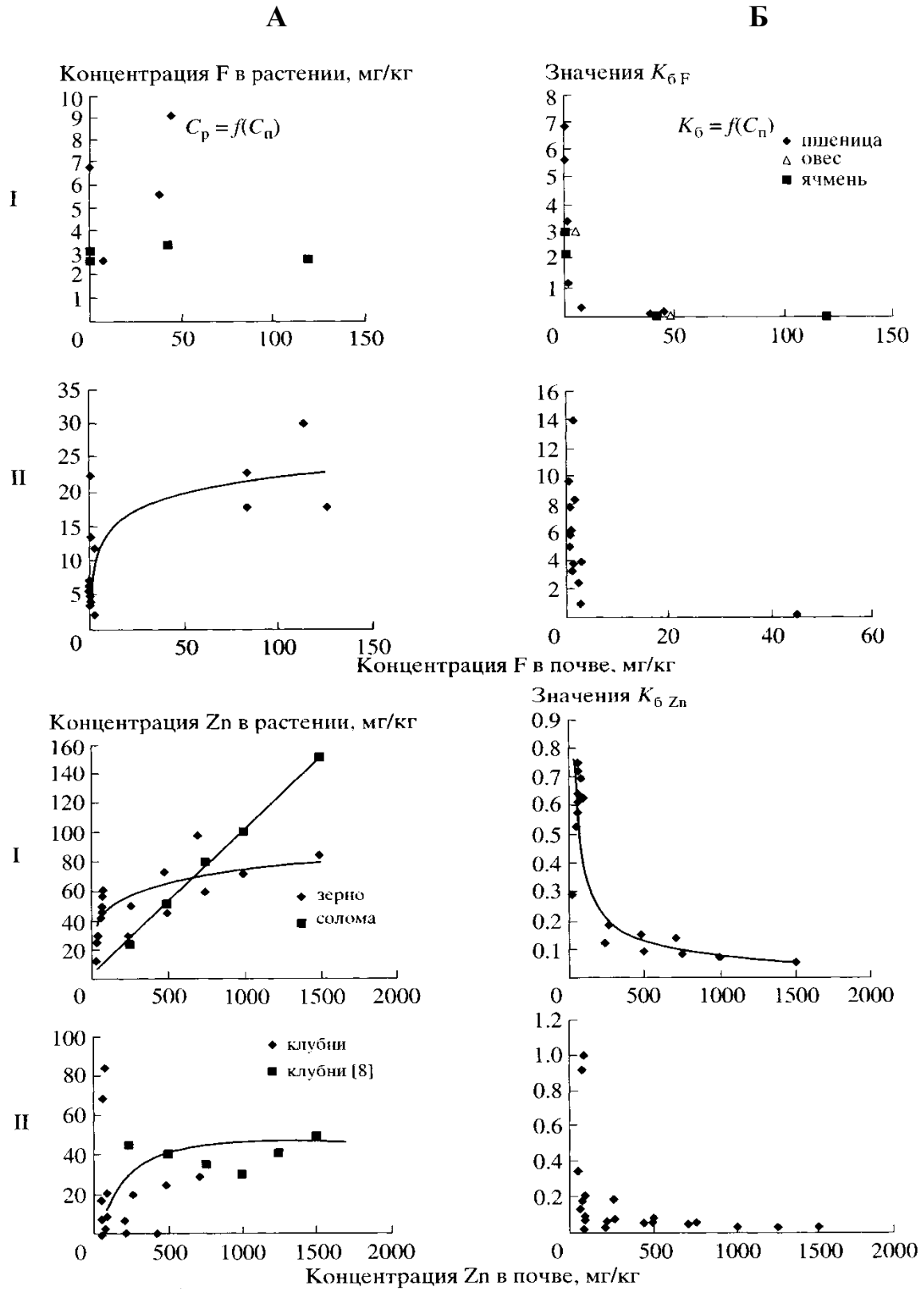


Рисунок 5.5 – Типы зависимостей содержания (ряд А) и коэффициентов поглощения (ряд Б) зерновыми (I) и клубнями картофеля (II) F и Zn от их концентрации в почве

$C_{\infty}$  – предельная концентрация вещества в растении при относительно больших его концентрациях в почве;  $\beta$  – отношение констант скоростей убыли и накопления вещества растением. Параметры  $K_p$ ,  ${}^1K_p$ ,  $C_{\infty}$ , представляющие собой *абсолютные концентрации* вещества в растении при определенных условиях, назвали *концентрационными показателями*.

Аппроксимация зависимостей накопления растением вещества от его концентрации в субстрате в виде функции и ее параметров дает качественную и количественную характеристику процессу. Параметры адсорбционных кривых рассчитывают из линеаризованных форм в логарифмических (5.2) и обратных (5.3) величинах с оценкой их статистической значимости. Из линейных функций определяют погрешности показателей при доверительной вероятности  $P=0,95$ . Для большинства кривых накопления растениями B(a)П, F и Zn получили статистически значимые уравнения (Приложение Ж, табл. Ж 1–3), по которым рассчитали концентрационные показатели (табл. 5.2–5.4).

Анализ показателей для B(a)П (см. табл. 5.2) показывает, что древесные растения накапливают вещество в основном по линейной функции с параметром  $a$ , слабо зависящим от вида и органа растения. Исключение составляют листья тополя и клена с предельным накоплением B(a)П в городских условиях. В случае травянистых растений, зерновых установлено, что те растительные материалы, которые были не отмытые от внешнего загрязнения из атмосферы, имеют концентрационные показатели для B(a)П вида  ${}^1K_p$  и снижаются в ряду растений: травосмесь на непахотной почве, зерно зерновых (ячмень, овес). Отмытые от внешнего загрязнения травы и их органы, клубни картофеля и корнеплоды свеклы накапливают B(a)П по типу выпуклой адсорбционной кривой с показателем  $K_p$ , который уменьшается при переходе от надземных органов к подземным: травы, капуста, клубнекорнеплоды картофеля и свеклы. Для ряда растений кривые описываются параболической функцией Ленгмюра с показателем предельного накопления вещества в растении. Например, предельное накопление B(a)П наблюдается в зерне пшеницы со значением  $C_{\infty}$  не превышающем норму, принятую для зерновых и овощей –  $1 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  [27].

Таблица 5.2 – Концентрационные показатели и коэффициенты поглощения растениями Б(а)П ( $K_{бБП}$ )

Растение и его орган	Концентрационные показатели, $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$	Коэффициенты поглощения $K_{бБП}$ при		
		$K_{б1}$ ( $C_{п=1}$ )	$K_{б10}$ ( $C_{п=10}$ )	$K_{б100}$ ( $C_{п=100}$ )
<i>Древесные растения</i>				
Древесина				
Сосна	н/з <sup>***</sup>	- <sup>**</sup>	$0,15 \pm 0,10$	$0,03 \pm 0,02$
Береза	н/з	-	$0,18 \pm 0,15$	$0,03 \pm 0,02$
Кора				
Сосна	н/з	-	$0,20 \pm 0,15$	$0,04 \pm 0,03$
Береза	**** $a=0,03 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,28$	$0,12 \pm 0,11$	$0,05 \pm 0,04$
Тополь [278]	$a=0,02 \pm 0,01$	-	-	$0,04 \pm 0,03$
Хвоя, листья				
Сосна	$a=0,06 \pm 0,02$	-	$0,27 \pm 0,22$	$0,08 \pm 0,06$
Береза	$a=0,08 \pm 0,02$	-	$0,35 \pm 0,28$	$0,13 \pm 0,10$
Тополь	$C_{\infty}=5,5 \pm 0,8$	-	$0,160 \pm 0,14$	$0,03 \pm 0,02$
Клен	$C_{\infty}=5,9 \pm 0,6$	-	$0,23 \pm 0,14$	$0,05 \pm 0,03$
<i>Травы</i>				
Травосмесь «не отм.»* на непахотной почве	${}^1K_p=1,0 \pm 0,5$	-	$0,2 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,4$
Травосмесь «не отм.» на пахотной почве	$K_p=16 \pm 5$	$16 \pm 12$	$4 \pm 3$	$1,0 \pm 1,1$
Травосмесь «отм.»* на пахотной почве	$K_p=8 \pm 2$	$8 \pm 6$	$1,3 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,3$
<i>Агрокультуры</i>				
Листья картофеля	$C_{\infty}=167 \pm 60$	-	$5,0 \pm 2,5$	$1,0 \pm 0,5$
Капуста (листья) [263]	$K_p=0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,01$
Зерно («не отм.»):				
Ячмень	${}^1K_p=0,006 \pm 0,005$	$0,006 \pm 0,002$	$0,04 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,1$
Овес	${}^1K_p=0,0003 \pm 0,0002$	$0,0002 \pm 0,0001$	$0,03 \pm 0,02$	$4,0 \pm 4,0$
Пшеница	$C_{\infty}=0,7 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,7$	$0,13 \pm 0,11$	$0,02 \pm 0,01$
Клубне-, корнеплоды:				
Картофель [263] (почва до $220 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ )	$K_p=0,10 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,01$	$0,004 \pm 0,003$
Картофель [263] (почва до $350 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ )	$C_{\infty}=0,20 \pm 0,10$	$0,05 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,005$	$0,001 \pm 0,0005$
Свекла [263]	$K_p \approx 0,06 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,15$	$0,05 \pm 0,04$	$0,010 \pm 0,009$
Морковь	$a=0,05 \pm 0,03$	-	-	-

Примечание. Здесь и далее в табл. 5.3 и 5.4.

\* «не отм.» и «отм.» соответственно не отмытые и отмытые от внешнего загрязнения растения;

\*\* прочерк – нет данных;

\*\*\* н/з – статистически незначимо;

\*\*\*\*  $a$  – безразмерный показатель.



Таблица 5.3 – Концентрационные показатели и коэффициенты поглощения растениями фтора ( $K_{\delta F}$ )

Растение и его орган	Концентрационные показатели, мг·кг <sup>-1</sup>	Коэффициенты поглощения $K_{\delta F}$ при		
		$K_{\delta 1}$ ( $C_{\Pi}=1$ )	$K_{\delta 10}$ ( $C_{\Pi}=10$ )	$K_{\delta 100}$ ( $C_{\Pi}=100$ )
<i>Древесные растения</i>				
Древесина				
сосна	н/з*	9 ± 8	1,1 ± 1,0	0,13 ± 0,11
береза	$K_p=16\pm 3$	14 ± 9	5,6 ± 3,9	2,3 ± 1,6
Кора				
сосна	$a^{**}=0,13\pm 0,08$	6 ± 5	1,0 ± 0,9	0,20 ± 0,15
береза	$K_p=316\pm 25$	316 ± 90	65 ± 20	13 ± 4
Хвоя, листья				
сосна	$a=0,30\pm 0,20$	1,0 ± 0,9	0,33 ± 0,25	0,10 ± 0,09
береза	$K_p=14\pm 4$	15 ± 8	2,6 ± 1,6	0,50 ± 0,30
<i>Агрокультуры</i>				
Зерно (овес, ячмень, пшеница)	н/з	4,0 ± 3,0	0,5 ± 0,5	0,06 ± 0,06
Клубне-, корнеплоды:				
Картофель [28, 371]	$K_p=5,0\pm 1,0$	5,0 ± 3,0	1,0 ± 0,7	0,2 ± 0,1
Свекла [28, 371]	$K_p=1,0\pm 0,3$	1,0 ± 0,4	0,3 ± 0,2	0,10 ± 0,07
Морковь [28, 371]	$a=0,4\pm 0,2$	1,0 ± 0,5	0,4 ± 0,3	0,2 ± 0,1

Таблица 5.4 – Концентрационные показатели и коэффициенты поглощения растениями цинка ( $K_{\delta Zn}$ )

Растение и его орган	Концентрационные показатели, мг·кг <sup>-1</sup>	Коэффициенты поглощения $K_{\delta Zn}$ при			
		$K_{\delta 1}$ ( $C_{\Pi}=1$ )	$K_{\delta 10}$ ( $C_{\Pi}=10$ )	$K_{\delta 100}$ ( $C_{\Pi}=100$ )	$K_{\delta 1000}$ ( $C_{\Pi}=1000$ )
<i>Древесные растения</i>					
Кора [278]					
тополь	$K_p=50\pm 3$	55 ± 30	11 ± 7	2,0 ± 1,0	0,4 ± 0,3
Хвоя, листья [370]					
сосна	н/з**	28 ± 15	3,2 ± 1,9	0,4 ± 0,2	-
лиственница	н/з	19 ± 11	1,9 ± 1,1	0,2 ± 0,1	-
береза	н/з	60 ± 15	7,6 ± 1,7	1,0 ± 0,2	-
тополь	н/з	75 ± 50	7,5 ± 5,0	0,8 ± 0,5	-
<i>Агрокультуры</i>					
Стебли картофеля [372]	$a^{***}=0,20\pm 0,10$	-	0,20 ± 0,04	0,23 ± 0,04	0,23 ± 0,04
Солома пшеницы [373]	$a=0,10\pm 0,08$	-	0,10 ± 0,08	0,10 ± 0,08	0,10 ± 0,08
Зерно пшеницы [373–375]	$K_p=13\pm 5$	13 ± 11	2,5 ± 2,7	0,5 ± 0,5	0,10 ± 0,11
Клубне- и корнеплоды:					
Картофель [373, 375, 376]	$K_p=1,1\pm 0,4$	1 ± 0,1	0,5 ± 0,3	0,25 ± 0,15	0,13 ± 0,08
Свекла [372, 377]	$K_p=4,0\pm 1,0$	-	-	-	--
Морковь [372, 377]	$a=0,10\pm 0,09$	-	-	-	-

У клубней картофеля наблюдаются два вида адсорбционных кривых (см. табл. 5.2): изотермы (5.2) и (5.3) соответственно для меньших и больших концентраций Б(а)П в почве. Во втором случае максимальное накопление Б(а)П по показателю  $C_{\infty}$ , который уменьшается в ряду: листья картофеля из загрязненной зоны, листья тополя и клена городской среды, зерно пшеницы, клубни картофеля.

Накопление фтора F древесными растениями зависит от их вида и органа (см. табл. 5.3). В агрокультурах наблюдается предельное накопление элемента в зерне зерновых – его содержание изменяется в малом диапазоне и не описывается статистически значимыми уравнениями. Клубне- и корнеплоды интенсивно накапливают F по зависимостям с показателями вида  $a$  и  $K_p$ .

Результаты накопления Zn в хвое и листьях деревьев не дают статистически значимые зависимости по сравнению с корой тополя (см. табл. 5.4). У агрокультур интенсивность накопления Zn оценивается показателями  $a$  и  $K_p$ , где первые относятся к вегетативным, а вторые – репродуктивным органам пшеницы и картофеля. Корнеплоды моркови накапливают вещества по линейным функциям с показателем  $a$  (см. табл. 5.2–5.4).

Показатели ( ${}^1K_p, K_p, C_{\infty}$ ) и  $a$  отражают интенсивность и характер накопления растением вещества с различным его содержанием в почве и могут быть использованы для точных сравнительных оценок веществ или растений между собой. Так, показатель  $C_{\infty}$  найден для репродуктивных органов,  $a$  – вегетативных, тогда как  $K_p$  определяется диапазоном концентрации вещества в почве. По значениям  $K_p$  и  $a$ , соответствующим клубням картофеля и корнеплодам моркови, образуется ряд активности поглощения: F, Zn, Б(а)П. В корнеплодах свеклы показатели  $K_p$  снижаются в ряду: Zn, F, Б(а)П. Сравнение растений дает максимальные накопления в клубнях картофеля F, а в корнеплодах свеклы – Zn.

### 5.2.2 Коэффициенты поглощения

Зависимости коэффициентов поглощения растениями Б(а)П, F и Zn от их концентрации в почве приведены в виде кривых  $K_{\delta}=f(C_n)$  (см. рис. 5.1–5.5 ряд Б) и их линеаризованных форм  $\lg K_{\delta}=f(\lg C_n)$  (см. Приложение Ж, табл. Ж 1–3).

Для Б(а)П наблюдаются кривые «положительные» и «отрицательные» с соответствующими знаками коэффициентов  $r_{xy}$  (см. Приложение Ж, табл. Ж 1). В первом случае с увеличением концентрации вещества в почве значения  $K_{бП}$  возрастают (см. рис. 5.4. I, III ряд Б). Это относится к травосмеси, зерну овса и ячменя, которые загрязняются в основном из атмосферы и имеют показатели вида  ${}^1K_p$ . Во втором случае коэффициенты  $K_{бП}$  уменьшаются до предельных значений  $K_{б\infty}$  (см. рис. 5.4. II, III, IV ряд Б), которые указывают на снижение степени накопления вещества растениями на загрязненных почвах. Накопление F и Zn имеет только «отрицательные» зависимости (см. рис. 5.2, 5.3, 5.5 ряд Б, см. Приложение Ж табл. Ж 2, 3), где коэффициенты  $K_{б}$  на загрязненных почвах резко уменьшаются до значений, меняющихся в пределах погрешности их определения.

Зависимости коэффициентов  $K_{б}$  от концентрации вещества в почве ставят перед необходимостью выбора таких условий, при которых учитывается влияние данного фактора. Предлагается рассчитывать *коэффициенты поглощения*  $K_{б}$  растением вещества при заданной его концентрации в почве. Ими могут быть значениями концентраций  $C_n$ , равными 1, 10, 100, 1000 (ед. изм.), которые близки интервалу концентраций вещества в почве зависимостей  $\lg K_{б} = f(\lg C_n)$  для Б(а)П, F и Zn (см. табл. 5.2–5.4). Сравниваются коэффициенты одного вида, например, для «положительных», «отрицательных» зависимостей, а также для коэффициентов  $K_{б}$ , найденных при одинаковых значениях  $C_n$ . Анализ коэффициентов показывает, что более чувствительными являются показатели  $K_{б1}$  и  $K_{б10}$ , которые имеют максимальные интенсивности поглощения растениями вещества при его низких концентрациях в почве. Коэффициент поглощения вида  $K_{б1}$  совпадает с концентрационным показателем  $K_p$ , (или  ${}^1K_p$ ). Для исследуемых веществ и растений данные показатели различаются между собой в пределах погрешности их определения (см. табл. 5.2–5.4). Коэффициенты для больших концентраций вещества в почве вида  $K_{б100}$ ,  $K_{б1000}$  и  $K_{б\infty}$ , обычно изменяются в пределах погрешности их определения и поэтому менее точные для сравнительных оценок.

Чувствительные коэффициенты  $K_{бП}$ ,  $K_{бF}$ ,  $K_{бZn}$  дают следующие ряды по интенсивности поглощения веществ для зерна зерновых: Zn, F, Б(а)П, а для

клубнеплодов: F, Zn, Б(а)П. Предельные коэффициенты  $K_{\delta\infty}$  показывают степень накопления вещества в растении относительно сильно загрязненных почв, т. е. по ним можно количественно судить о потенциале растений очищать почву.

### 5.2.3 Количественные показатели и алгоритм их определения

Изучение функциональных зависимостей  $C_p=f(C_n)$  и  $K_{\delta}=f(C_n)$  и их параметров на примере Б(а)П, F и Zn показывает, что с увеличением в почве содержания вещества интенсивность его накопления растением уменьшается по значениям абсолютных концентрационных показателей и по относительным коэффициентам поглощения. Накопление растениями Б(а)П обычно характеризуется рядом концентрационных показателей от  $a$  к  $K_p$  и  $C_{\infty}$ , которые соответствуют закономерному снижению интенсивности поглощения вещества до его предельной концентрации в загрязненных средах. Также уменьшаются коэффициенты поглощения  $K_{\delta}$  за исключением постоянного накопления веществ многолетней и не отмытой от внешних частиц растительности с показателем  $^1K_p$  в условиях интенсивного загрязнения из атмосферы. Во всех случаях накопление веществ снижается от надземных к подземным органам и частям растений.

Анализ показателей концентрационных и поглощения  $K_{\delta}$  указывает на важность первых для изучения характера и интенсивности накопления вещества растением, а вторых – для определения степени поглощения веществ растениями относительно загрязненных почв. Концентрационные показатели разнообразны, что ограничивает их возможности для сравнений. Относительные коэффициенты  $K_{\delta}$ , напротив, удобны в сравнительных оценках веществ и/или растений между собой. Показатели характеризуются чувствительностью, информативностью, точностью, возможностью изучения механизма поглощения растениями веществ и находятся по следующему алгоритму:

- 1) определяют концентрации вещества в сопряженных почве и растениях для разных содержаний вещества в почве (субстрате);
- 2) рассчитывают значения коэффициентов поглощения  $K_{\delta}=C_p / C_n$ ;
- 3) аппроксимируют зависимости  $C_p=f(C_n)$  и  $K_{\delta}=f(C_n)$  функциями, обычно

преобразованными в линейные;

- 4) оценивают статистическую значимость линейных уравнений;
- 5) рассчитывают концентрационные показатели и коэффициенты поглощения при заданных концентрациях вещества в почве  $K_b$  по уравнениям;
- 6) оценивают погрешности определения показателей.

Показатели применили при изучении распределения ПАУ и сопутствующих веществ в системе «почва (вода) – растение» в зависимости от разных факторов.

### 5.3 Вид и сорт растений

В растения вещества поступают из атмосферы и из почвы в газовой фазе и с водными растворами. Также из атмосферы на растительные ткани механически попадают частицы и аэрозоли, содержащие ПАУ. Анализ растительных материалов не отмытых и отмытых от частиц показывает содержания «внешнего» Б(а)П в диапазоне 4–83 % от суммарного количества. Такие широкие вариации концентраций определяются наличием источника выбросов и его мощностью.

На примере деревьев разных видов (см. п. 4.3.5) показано, что в лесной экосистеме вблизи промышленных выбросов алюминиевого завода, в городской сети автомагистралей содержание Б(а)П в древесине ствола, коре, хвое, листьях возрастает по градиенту загрязнения атмосферы и почв. Особенно это отражают не отмытые от пылевых частиц объекты, которые могут быть индикаторами источников загрязнения атмосферы. В отмытых тканях растений концентрации Б(а)П меньше зависят от загрязнения среды и вида растения. Накопление соединения в растительных тканях изучено с помощью показателей  $K_{бП}$ , рассчитанных для природных содержаний Б(а)П в почве от 0,1 до 36  $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Из данных табл. 5.5. видно, что накопление Б(а)П слабо зависит от вида и сорта растения – отсутствуют значимые различия между содержаниями вещества в растениях разных видов одной группы и сортами растений одного вида.

Между группами растений с разными видами и сортами различия были, что позволяет рассчитать средние коэффициенты  $K_{бП}$  для каждой группы растений (табл. 5.6).

Таблица 5.5 – Содержание Б(а)П в растениях разных видов и сортов, произрастающих на фоновых и незагрязненных территориях (n – число проб)

Растения и их органы	Концентрация, мкг·кг <sup>-1</sup> сухой массы		Коэффициент биологического поглощения, $K_{ббп}$
	среднее	диапазон	
<i>Древесно-кустарниковые</i>			
Береза <i>Betula pendula</i> (листья)	6,5	2,3–10,7 (n = 28)	0,7
Тополь <i>Populus</i> sp. (листья)	3,1	1,9–7,3 (n = 15)	0,3
Ива <i>Betula verrucosa</i> (листья)	3,7	1,4–7,2 (n = 5)	0,4
<i>Агрокультуры</i> [263–265]			
Морковь <i>Daucus Carota</i> (корнеплоды сортов «Шантанэ», «Столовая» и др.)	3,0	1,8–4,6 (n = 5)	0,15
Картофель <i>Potato tubers</i> (клубнеплоды сортов «Столовый», «Даниловский»)	2,2	0,8–4,2 (n = 7)	0,11
Свекла <i>Beta vulgaris</i> (корнеплоды сортов «Бордо», «Столовая» и др.)	1,6	0,6–3,4 (n = 5)	0,08
Лук <i>Allium</i> сера (листья сортов «Каба», «Шалот» и др.)	1,6	0,4–3,2 (n = 8)	0,08
Пшеница (зерно) сортов:			
Яровая сорт «Саратовская 29»	0,75	0,15–1,2 (n = 4)	0,04
Яровая сорт «Эритроспермум 841»	0,89	0,18–1,7 (n = 4)	0,05
Озимая	0,75	0,08–1,3 (n = 4)	0,04

*Надземная травянистая растительность* имеет самые большие коэффициенты  $K_{ббп}$ , особенно для многолетних растительных материалов по сравнению с однолетними травами. Растительная подстилка, ветошь накапливают вещество из атмосферы по механизму выпадения частиц и аэрозолей, сорбции на поверхности кутикулы растений за длительный период времени. К ним близки мхи и лишайники – типичные накопители загрязняющих веществ.

*Древесно-кустарниковые растения* разных видов сравнили по накоплению Б(а)П хвоей и листьями соответствующими деревьями. Хвоя сосны, по разным данным, накапливает Б(а)П в диапазоне 0,2–8,7 мкг·кг<sup>-1</sup>. Средняя концентрация Б(а)П в хвое сосны, произрастающей на природных территориях Европы, значительно оказывается больше таковой из Азиатского региона ( $t=3,44 > t(0,01; 14)=2,98$ ). Чувствительность хвои сосны проявляется на региональном [198] и глобальном уровне [194–197], что выделяет ее как индикатор загрязнения атмосферы ПАУ.

Таблица 5.6 – Поглощение Б(а)П растениями на природных и незагрязненных территориях [2, 37, 38, 182, 188, 191–198, 264–267, 281–283, 378] (n – число проб)

Растения и их органы	Средние коэффициенты поглощения, $K_{б\text{П}}$	Относительная интенсивность
<i>Травянистая растительность</i>		
Лесная подстилка	19,8 (n=14)	990
Мхи	8,7 (n=14)	435
Лишайники	2,6 (n=14)	130
Травы	0,9 (n=38)	45
<i>Древесно-кустарниковая растительность</i>		
Хвоя сосны	10,4 (n=17)	520
Листья-опад деревьев разных видов	3,3 (n=10)	165
Листья деревьев разных видов	0,5 (n=59)	25
<i>Агрокультуры</i>		
Травы злаковые	5,9 (n=8)	295
Ягоды	1,7 (n=8)	85
Травы шпинат, петрушка, киндза и др.	0,2 (n=7)	10
Виноград	0,2 (n=9)	10
Капуста	0,08 (n=16)	4
Зерно зерновых (пшеница, рожь, ячмень, рис)	<b>0,02 (n=135)</b>	<b>1</b>
Семена масленичных культур (кукуруза, подсолнечник, хлопчатник)	0,04 (n=36)	2
Клубне- и корнеплоды:		
Картофель	0,04 (n=31)	2
Свекла	0,09 (n=17)	4,5
Морковь	0,1 (n=10)	5

В хвое сосны содержание Б(а)П значимо больше, чем в листьях деревьев (см. табл. 5.6). Коэффициенты поглощения Б(а)П листьями разных видов деревьев изменяются в малом диапазоне значений  $K_{б\text{П}}$  (0,3–0,8). Хотя имеются значимые расхождения накопления Б(а)П между листьями березы и тополя ( $t=3,05 > t(0,01;41)=2,70$ ).

Из полученных коэффициентов поглощения Б(а)П трудно сделать вывод о видовой специфичности листьев деревьев, так как показатели слабо изменяются ( $K_{б\text{П}}$ ): разные виды деревьев (0,8), береза (0,7), ива (0,4), тополь (0,3). Самые высокие значения  $K_{б\text{П}}$  (3,3) были в листьях-опале разных видов деревьев, которые находятся в контакте с атмосферой длительное время, как и надземные органы

травянистой растительности. Из сравнения показателей сделан вывод о слабой видовой специфичности листьев деревьев относительно Б(а)П, где механизм накопления может быть не специфической сорбцией вещества из атмосферы.

*Надземные органы агрокультурных растений* накапливают Б(а)П из атмосферы с интенсивностью, близкой к надземным органам трав.

*Зерно зерновых и семена масленичных* – это те органы растений, которые защищены от атмосферных выпадений шелухой и кожурой, и накопление Б(а)П в них в большей степени может отражать поглощение вещества из почвы. Многочисленные результаты показали, что зерно разных видов зерновых из относительно чистых регионов содержит Б(а)П в диапазоне концентраций – от 0,1 до 0,5 мкг·кг<sup>-1</sup> с низкими значениями  $K_{бБП}$  – от 0,01 до 0,04. Различия между разными зерновыми незначимы ( $t=2,30 < t(0,01; 20)=2,85$ ), поэтому определили среднее значение для большой выборки проб (см. табл. 5.6).

Семена масленичных культур содержат Б(а)П от 0,36 до 0,75 мкг·кг<sup>-1</sup> с коэффициентами  $K_{бБП}$  – от 0,02 до 0,08. Между средними концентрациями Б(а)П в зерне всех зерновых и в семенах масленичных культур расхождение значимое ( $t=4,48 > t(0,01; 169)=2,62$ ) с большим в 1,8 раза накоплением вещества в семенах масленичных. Это объясняется возможностью накопления гидрофобного Б(а)П в липидных компонентах масленичных семян. Низкие содержания вещества в зерне и семенах агрокультур отличает их от надземных органов других видов растений и предполагает преимущественное поглощение Б(а)П с водными растворами из почвы, а также в результате его превращения в растении.

*Клубне- и корнеплоды агрокультурных растений* – подземные органы, которые имеют низкие показатели  $K_{бБП}$  0,03–0,1, близкие семенам масленичных и зерну зерновых культур. Средние содержания Б(а)П в клубнях картофеля и в репродуктивных органах зерновых и масленичных статистически не различимы ( $t=2,30 < t(0,01; 65)=2,66$ ). В корнеплодах свеклы и моркови средние содержания Б(а)П больше, чем в клубнях картофеля. Между результатами для картофеля и свеклы были статистически значимые расхождения ( $t= 5,78 > t(0,01; 46) = 2,70$ ).



Так как внутри каждой группы растений отсутствует или проявляется слабая зависимость накопления Б(а)П от вида растения и его сорта, то рассчитаны средние значения коэффициентов  $K_{бБП}$ , по которым определено накопление Б(а)П относительно наименьшего значения  $K_{бБП}$  – зерна всех видов зерновых. В полученном ряду интенсивностей поглощения Б(а)П наибольшие коэффициенты  $K_{бБП}$  были у лесной подстилки, далее в хвое сосны, у мхов, трав агрокультур, в листьях-опале деревьев, лишайниках, т. е. в тех органах растений, которые больше контактируют с атмосферой и могут быть чувствительными тест-объектами мониторинга источников загрязнения ПАУ.

Из полученных результатов следует, что интенсивность накопления Б(а)П зависит не так от вида и сорта растения, как от его контакта с загрязненной средой, в частности с атмосферой. Надземные органы растений содержат Б(а)П больше по сравнению с подземными частями, т.е. интенсивность накопления из атмосферы преобладает над поглощением растением вещества из почвы. Поэтому более подробно рассмотрели накопление Б(а)П в органах и частях растений.

#### **5.4 Орган и часть растений**

На примере хвойных и лиственных деревьев определили, что с ростом техногенной нагрузки накопление Б(а)П увеличивается в ряду органов: древесина ствола, кора, хвоя и листья (см. табл. 4.36). Коэффициенты поглощения  $K_{бБП10}$  Б(а)П в хвое и листьях деревьев были вдвое больше, чем в древесине ствола. Активнее соединение накапливается в коре тополя по сравнению с листьями, что в работе [278] объясняют не только загрязнением атмосферы, но и высоким содержанием в коре липидов по сравнению с другими органами [188].

Коэффициенты поглощения Б(а)П органами разных видов деревьев  $K_{бБП10}$  варьируют в диапазоне значений от 0,12 до 0,35. Анализ их указывает на два основных пути поступления – внешняя сорбция Б(а)П из загрязненной атмосферы на развитую поверхность воскового слоя кутикулы хвои, листьев и коры, и внутренняя – менее интенсивное поглощение растением вещества из почвы с водными растворами. Данная зависимость сохраняется в промышленной зоне, где

наблюдается резкое уменьшение коэффициентов ( $K_{бБП210}$ ) в ряду органов для картофеля: листья не отмытые (0,8) и отмытые (0,4), клубнеплоды с кожурой (0,03) и без нее (0,002); и в ряду для моркови: корнеплоды моркови с кожурой (0,12) и без нее (0,03) (см. рис. 4.10). Закономерности отсутствуют у масленичных культур, в которых накопление Б(а)П в очищенных семенах были в 3–5 раза больше, чем во внешней шелухе. Гидрофобный Б(а)П накапливается в органах с повышенным содержанием липидов, что подтверждают высокие накопления вещества в таких продуктах переработки семян как масла (80–93 % от исходного) по сравнению с жмыхом, лузгой, шелухой [379]. Роль липидов в органах растений при накоплении гидрофобных ПАУ отмечена в работе [188] – их высокие концентрации были в коре клена сахарного (*Acer saccharum*) и сосны белой (*Pinus strobus*), содержащих больше липидов по сравнению с листьями, семенами, хвоей.

Несмотря на то, что концентрации Б(а)П в органах растений имеют высокие коэффициенты вариации (20–60 % и более), различия накопления вещества в органе растения, контактирующего с атмосферой или с почвой, значимые. Примерами являются результаты экспериментов с разной степенью загрязнения атмосферы. Так, концентрационные показатели накопления Б(а)П листьями растений, произрастающими в загрязненных и чистой атмосферах с близкими содержаниями вещества соответственно в почвах и модельных водных растворах, закономерно снижаются с уменьшением степени загрязнения среды. Из концентрационных кривых для Б(а)П и листьев разных растений найденные показатели предельного накопления  $C_{\infty}$  и  $\beta$  закономерно уменьшаются в ряду: зона промвыбросов, автомагистраль, лаборатория (табл. 5.7). В модельных условиях выращивания тыквы и возможности поступления вещества преимущественно из водных растворов через корни показатели предельного накопления минимальные. Поглощение Б(а)П листьями растений соответствует механизму предельного накопления при высоких концентрациях вещества в субстрате. При этом значения  $C_{\infty}$  ( $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) для Б(а)П в листьях тополя, клена, и тыквы соответствуют концентрациям вещества, близким к растворимым в воде (см. табл. 1.2).

Таблица 5.7 – Показатели предельного накопления Б(а)П листьями растений в условиях разной степени загрязнения атмосферы и почвы

Растение	Место Произрастания	Концентрация Б(а)П в почве, растворе	Показатели накопления	
			$C_{\infty}$ , мкг·кг <sup>-1</sup>	$\beta$
Картофель (Potato tubers)	1,5–2 км от алюминиевого завода	30–400 мкг·кг <sup>-1</sup>	167±55	48±35
Клен (Acer negundo L.)	5–10 м от Автомагистрали	20–100 мкг·кг <sup>-1</sup>	5,9±0,6	22±2
Тополь (Populus balsamifera)	5–10 м от Автомагистрали	20–100 мкг·кг <sup>-1</sup>	5,5±0,8	20±2
Тыква [270] (Cucurbita sativus)	Модельный эксперимент	0,25–250 мкг·дм <sup>-3</sup>	0,9±0,7 (мкг·дм <sup>-3</sup> )	3±2

Полученные результаты указывают на возможность более интенсивного накопления паров и аэрозолей Б(а)П на поверхности кутикулы растительной ткани надземными органами (листья) из загрязненной атмосферы по сравнению с менее интенсивным внутренним путем поступления вещества в растение с водными растворами из почвы. При этом, если из сильно загрязненной атмосферы Б(а)П накапливается в растении в концентрациях больше растворимых в воде, то при поглощении вещества с водными растворами предельные накопления близки к концентрациям растворимым в воде.

В другой серии экспериментов отсутствовало загрязнение из атмосферы растений, которые выращивали в питательных растворах или на почвах с разными добавками ПАУ в субстрат. В этом случае не было больших накоплений веществ в надземных органах по сравнению с подземными – корнями (табл. 5.8). По значениям показателей вида  $\alpha$  интенсивности накопления радиоактивно меченых Б(а)П и Б(а)А корнями соответственно тыквы и люцерны из водных растворов были близкими. Накопление веществ листьями растений, как и в первой серии опытов, оценивалось предельными показателями  $C_{\infty}$ , значения которых не превышают растворимые в воде концентрации и коррелирует с растворимостью разных ПАУ (см. табл. 1.2). В опыте с добавками Б(а)П в подзолистую почву корни травянистого растения *Tradescantia* (clon 02) после месяца роста с большей

Таблица 5.8 – Показатели накопления ПАУ корнями и листьями растений в условиях разного содержания веществ в субстрате модельного эксперимента

ПАУ	Растение		Субстрат (экспозиция)	Концентрация в субстрате	Концентрационный показатель
	вид	орган			
3,4- <sup>14</sup> C- Б(а)П	Тыква (Cucurbitasativus) [270]	Корни Листья	Раствор Кнопка (220 часов)	$C_{БП}$ , мкг· дм <sup>-3</sup> 0,25...250	$a = 1,0 \pm 0,2$ $C_{\infty} = 0,9 \pm 0,7$ мкг· дм <sup>-3</sup>
9- <sup>14</sup> C- Б(а)А	Люцерна (Medicagoglutinosa) [271]	Корни Листья	Раствор Кнопка (120 часов)	$C_{БА}$ , мкг· дм <sup>-3</sup> 0,30...300	$a = 0,9 \pm 0,1$ $C_{\infty} = 3,6 \pm 2,5$ мкг· дм <sup>-3</sup>
Б(а)П	Травянистое растение (Tradescantia, clon 02 из семейства CommelinaceaeR. Вг. Клон 02) [233]	Корни Листья	Почва подзолистая (30 дней)	$C_{БП}$ , мкг· кг <sup>-1</sup> 0,5...1,2 1,2...6,3 0,5...6,3  0,5...1,2 1,2...6,3 0,5...6,3	$a = 6,7 \pm 6,2$ $a = 1,5 \pm 0,2$ $K_p = 5 \pm 1$  $a = 10,4 \pm 9,0$ $a = 2,3 \pm 2,0$ $K_p = 7 \pm 1$

линейной скоростью накапливают вещество в диапазоне низких концентраций в субстрате с дальнейшим снижением скорости поглощения. Во всем исследуемом диапазоне растворимых в воде концентраций Б(а)П концентрационные кривые описываются уравнением Фрейндлиха (5.2), из которых показатели  $K_p$  между корнями и листьями не отличаются. Отсутствие предельных концентраций Б(а)П в листьях растения объясняется низкими концентрациями вещества в почве. Интенсивное поглощение корнями ПАУ (см. табл. 5.8) можно объяснить поступлением веществ не только с растворами, но и адсорбцией их на поверхности растительных тканей. Т.е. изменение интенсивности накопления корнями и листьями растений ПАУ происходит для концентраций близких к растворимости в воде (рис. 5.6, 5.7). При низких концентрациях в среде вещества активно поглощаются корнями с дальнейшим насыщением, а для листьев, наоборот, снижаются с увеличением концентрации. Коэффициенты резко изменяются на границе концентраций веществ, близких растворимым в воде.

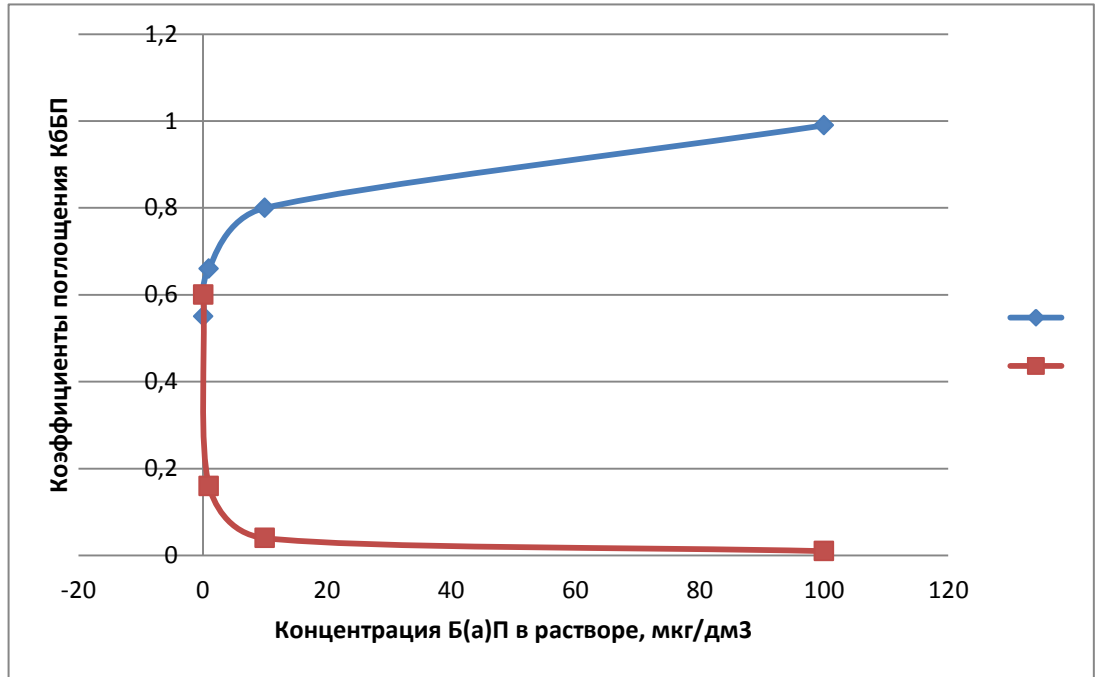


Рисунок 5.6 – Зависимости поглощения Б(а)П корнями (ряд 1) и листьями (ряд 2) проростков тыквы (*Cucurbita sativus*) от концентрации вещества в модельных растворах Кнопа через 220 часов контакта [270]

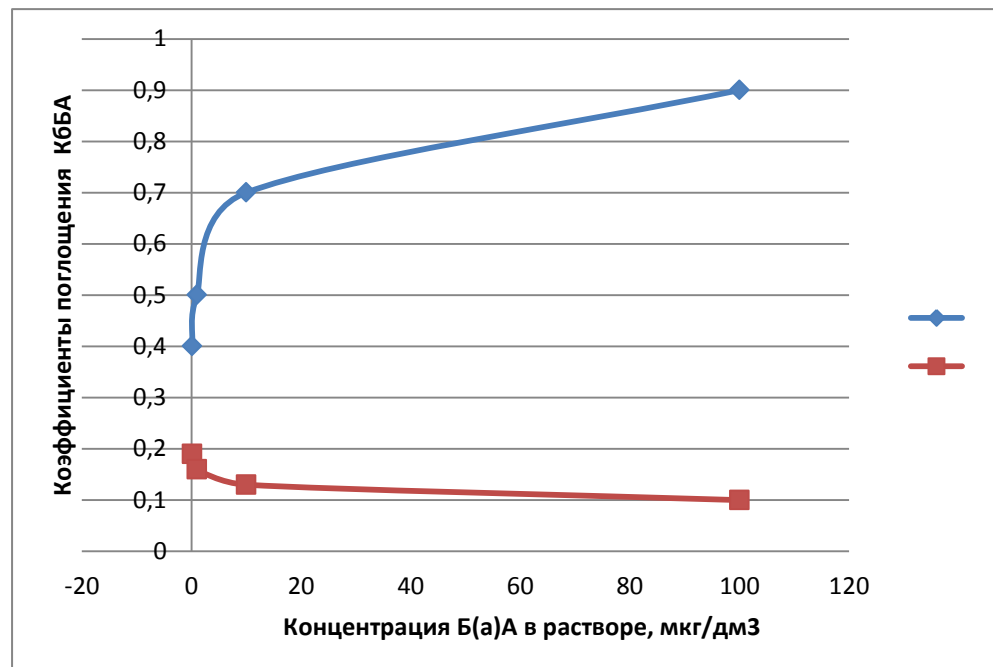


Рисунок 5.7 – Зависимости поглощения Б(а)А корнями (ряд 1) и листьями (ряд 2) люцерны (*Medicago glutinosa*) от концентрации вещества в модельных растворах Кнопа через 120 часов контакта [271]

Наибольшие коэффициенты  $K_{обП}$  у листьев тыквы при концентрациях Б(а)П в воде 0,1 и 1 мкг·дм<sup>-3</sup>. Листья люцерны накапливают Б(а)А в диапазоне бо'льших концентраций: 10 и 100 мкг·дм<sup>-3</sup>. Этот результат коррелирует с растворимостью соединений в воде (см. табл. 1.2), т. е. распределение ПАУ от корней в листья зависит от концентрации и растворимости вещества в воде. Это подтверждает также наличие предельных показателей  $S_{\infty}$  и коэффициентов поглощения  $K_{б\infty}$ .

В модельном опыте с травянистым растением, выращенным на почве с разными добавками Б(а)П, коэффициенты  $K_{обП}$  для корней и листьев возрастают в диапазоне низких содержаний вещества в почве. Далее интенсивность падает, не достигая предельного накопления, так как попадает в интервал низких концентраций Б(а)П в субстрате (рис. 5.8).

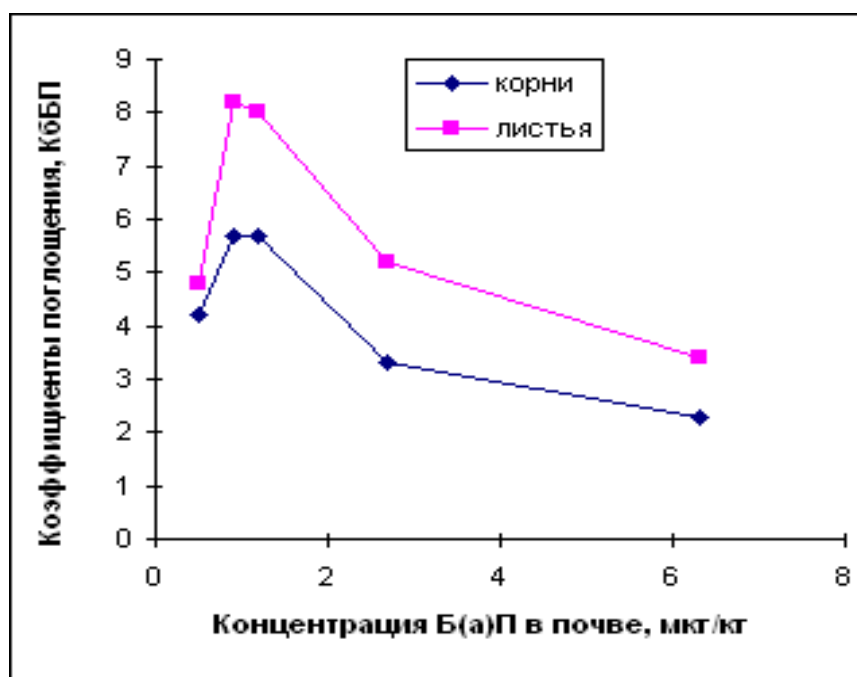


Рисунок 5.8 – Зависимости поглощения Б(а)П корнями и листьями травянистого растения (*Tradescantia*, клон 02 из семейства Commelinaceae R. Br. Клон 02) от концентрации вещества в модельных почвах через 30 дней контакта [233]

Полученные показатели в модельных экспериментах (см. табл. 5.7, см. рис. 5.6–5.8) указывают, во-первых, на зависимость поглощения растением вещества от его содержания в субстрате и растворимости в воде – с наибольшей

интенсивностью накапливаются соединения в диапазоне низких концентраций, близких растворимым в воде. Во-вторых, накопление веществ надземными (листья) и подземными (корни) органами растений в отсутствие их загрязнения из атмосферы сопоставимые, что подтверждает активное поступление ПАУ на наружные органы растений из загрязненной атмосферы.

Изучение распределения меченого  $B(a)P-^3H$  между разными частями проростков пшеницы яровой в условиях вегетационного опыта в работе [267] с помощью коэффициентов  $K_{б\text{ БП}}$  показывает уменьшение накопления вещества в надземной массе в следующем ряду: стебли, корни, колосья. Это соответствует результатам низких содержаний  $B(a)P$  в зерне зерновых культур (см. табл. 5.4, 5.5). В указанном ряду органов снижается содержание воды: в стеблях – 85 %, в семенах – до 15 % от общей массы. Меченый  $B(a)P-^3H$  обнаружен в прикорневой, переходной и верхней частях стебля овса. Интенсивность в прикорневой части стебля в 1,5 раза выше, чем в других частях. Происходит включение  $B(a)P-^3H$  в такую наиболее вегетативную часть органа, как прикорневая. Результаты с мечеными ПАУ доказывают поступление их не только из атмосферы на растительные органы, но и через корни в прикорневую систему стебля и далее в листья по транспортным путям.

Полученные концентрационные показатели и коэффициенты поглощения ПАУ разными органами растений ( $K_{б\text{ ПАУ}}$ ) показывают, что соединения больше накапливаются в надземных, вегетативных, с повышенным содержанием воды и липидов органах и частях растений, чем в подземных и репродуктивных. Механизм распределения ПАУ в органах растений определяется рядом факторов: 1) путями поступления вещества в надземные и/или подземные органы растения соответственно из загрязненной атмосферы и/или почвы; 2) растворимостью ПАУ в воде, которая транспортирует соединение в зависимости от его концентрации, содержания воды в органе, что создает механизм предельного накопления соединения особенно в органах, не контактирующих с загрязненными средами; 3) наличием липидов в органе растения как депо для гидрофобных ПАУ; 4) зависимость накопления растениями ПАУ от их превращения.

## 5.5 Превращение в растениях

Высшие растения способны не только поглощать и накапливать ПАУ, но и включать соединения в метаболизм клетки. Доказательством была идентификация радиоактивности меченых в разных положениях по углероду  $^{14}\text{C}$  продуктов превращения ПАУ в органах проростков растений, выращиваемых в стерильных условиях усвоения веществ корнями и/или листьями [270–274]. Во всех опытах определен продукт глубокого расщепления бензольного кольца – углекислый газ  $^{14}\text{CO}_2$  в количестве до 10 % от суммарной радиоактивности вещества в зависимости от экспозиции. Меченый углерод  $^{14}\text{C}$  обнаруживается во фракциях низкомолекулярных веществ, где степень включения атома в продукты превращения ПАУ зависит от органа растения, от вещества и его концентрации, условий эксперимента. Например, радиоактивный атом  $^{14}\text{C}$ -Б(а)П находят во фракциях органических кислот, в составе алифатических и ароматических аминокислот, в биополимерах.

По результатам работ [270, 271] оценили интенсивность превращения ПАУ в зависимости от их концентрации в субстрате по выделению  $^{14}\text{CO}_2$ , используя коэффициент в виде отношения содержания газа  $^{14}\text{CO}_2$  к введенному количеству вещества  $K_{\text{бCO}_2} = [^{14}\text{CO}_2] / [\text{ПАУ}]$ . Из функций  $\lg K_{\text{CO}_2} = f(\lg C_n)$  при заданных концентрациях вещества в субстрате ( $C_n$ ) рассчитаны коэффициенты образования  $^{14}\text{CO}_2$ . Из полученных кривых, представленных на рис. 5.9, видно, что с увеличением концентрации ПАУ в растворе доля образования  $^{14}\text{CO}_2$  резко снижается и не зависит от вида растения. Максимальные коэффициенты  $K_{\text{б CO}_2}$  находятся в диапазоне концентраций веществ растворимых в воде.

Интенсивно Б(а)П превращается гомогенатами растений, особенно корнями [273]. Среди субклеточных органелл гороха наибольшая окислительная способность была у фракций пластид, митохондрий и микросом. Сделан вывод о возможности растений включать ПАУ как органический субстрат и источник атомов и энергии в общий клеточный метаболизм, сформировавшийся в ходе эволюции растений, всегда контактирующих с природными ПАУ.



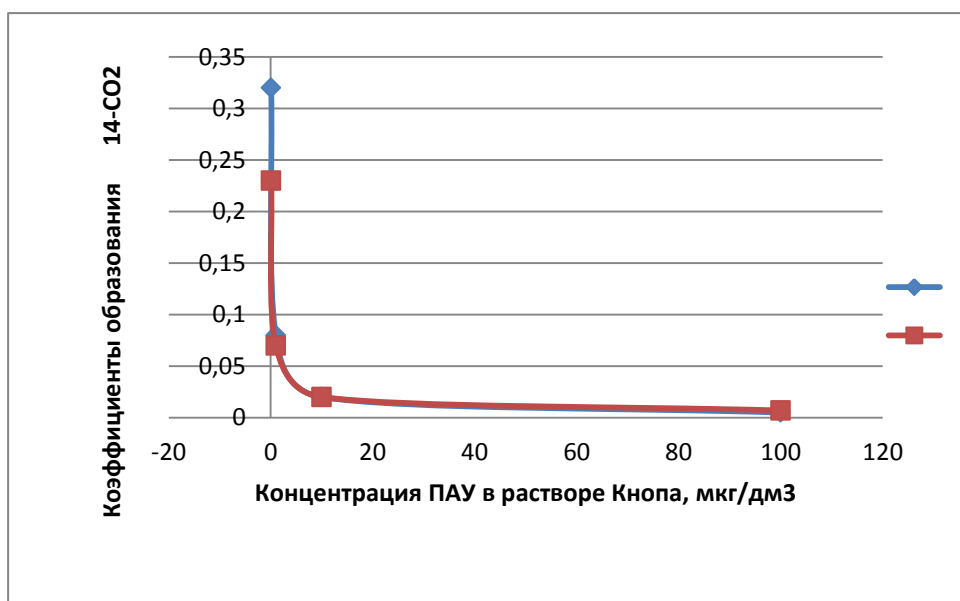


Рисунок 5.9 – Зависимости коэффициентов образования  $^{14}\text{CO}_2$  в проростках тыквы (*Cucurbita sativus*) и люцерны (*Medicago glutinosa*) от концентрации соответственно 3,4- $^{14}\text{C}$ -Б(а)П (ряд 1) и 9- $^{14}\text{C}$ -Б(а)А (ряд 2) в растворах [270, 271]

Преобразование ПАУ в растениях возможно при ферментативном окислении. В опытах с 7,10- $^{14}\text{C}$ -Б(а)П и суммарным белковым препаратом, выделенным из корней стерильно выращенной тыквы, найдены продукты окисления – фенолы (до 12 % от суммарной радиоактивности), дигидродиолы (до 27 %), хиноны (до 42 %), не идентифицированные вещества (до 19 %) в виде продуктов конъюгации и не прореагировавший Б(а)П [274]. Для доказательства ферментативного окисления Б(а)П изучали зависимость реакции от pH среды, ингибиторов ферментов (монофторацетат и диэтилдитиокарбамат), кофакторов реакции – фенолы, аскорбиновая кислота, ионы двухвалентных металлов. Было показано, что ферментативное окисление осуществляется металлоферментами, содержащими в активном центре ионы меди, а в боковом SH-группы, кофакторами реакции являются фенольные соединения. Такими ферментами могут быть оксидоредуктазы. Установление участия растительных препаратов с активностью металлсодержащих ферментов в превращении ПАУ не дает точной идентификации фермента, а также количественной оценки процесса. Поэтому исследовали растительные ферментные препараты высших наземных растений и

водных с контролируемыми активностями. Возможность ферментативного окисления Б(а)П нами изучена в модельных водных растворах в присутствии растительных пероксидазы хрена (*Armoracia lapathifolia*) [380], полифенолоксидазы картофеля (*PotatoTubers*) и водоросли (*Nitella sp.*) [275].

Пероксидазы (К.Ф.1.11.1.7) известны во всех зеленых растениях. Они имеют изоформы, участвующие в биохимических процессах, включая активацию на стрессовые химические воздействия. В растениях пероксидаза локализована во всех тканях: в клеточной стенке, вакуолях, мембранах эндоплазматического ретикулума и плазмалеммы, пластидах. Пероксидазы катализируют многие свободно-радикальные реакции. В растениях основная часть эндо- и экзогенных органических веществ окисляется пероксидазами, обеспечивающими широкую субстратную специфичность. Пероксидаза катализирует реакцию, в которой для окисления субстрата участвует активная форма кислорода, содержащаяся в перекиси водорода. Основная реакция окисления – гидроксильное [381].

Фенолоксидазы (К.Ф.1.14.18.1) широко представлены в растениях, относятся к медьсодержащим ферментам, катализирующим дегидрогеназные и монооксигеназные реакции. Кроме окисления фенолов, фенолоксидаза превращает разные органические токсичные вещества. Механизм действия фермента объясняют реакциями соокисления чужеродного соединения с эндогенными фенолами. Окисляясь ферментом до хинона и семихинона с высокими окислительно-восстановительными потенциалами, последние образуют активные формы кислорода типа супероксидного анион-радикала ( $O_2^{\cdot-}$ ), гидроксильного радикала (ОН $\cdot$ ), окисляющие разные вещества.

Использовали пероксидазу хрена ( $H_2O_2$ -оксидоредуктаза) фирмы «Reanal» (Венгрия) с активностью по о-дианизидину  $350 \text{ ед} \cdot \text{см}^{-3}$  (RZ 0.6). Препараты в виде ацетоновых и белковых с о-дифенолоксидазной (о-ДФО) активностью получали из тканей картофеля и таллом водорослей. В водных растворах ферментных препаратов изучали кинетику убыли Б(а)П концентраций  $0,025\text{--}0,5 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ , которые превышают ПДК в воде и сопоставимы с нижним пределом растворимых в воде концентраций [280]. Показано, что скорость расходования Б(а)П в

присутствии растительных ферментных препаратов зависит от их активности и превышает скорость контроля – без и с инактивированными препаратами. Из кинетических кривых с учетом молекулярной массы фермента картофеля (120000 [270]) по уравнению Михаэлиса-Ментен для случая избытка фермента  $[E]_0 \gg [S]_0$  [382] рассчитаны кинетические параметры (табл. 5.9), а среди продуктов окисления идентифицированы изомерные Б(а)П-хиноны, 6,6<sup>1</sup>-дibenз(а)пирен.

Таблица 5.9 – Параметры окисления Б(а)П в водных растворах в условиях избытка ферментных препаратов  $[E]_0 \gg [S]_0$  (фосфатный 0,02 М буфер, рН 6,75;  $C_{\text{БП}} \approx (0,015-0,050 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3})$ ; пероксидаза 0,05–0,20 г·дм<sup>-3</sup>; препараты с о-ДФО активностью 5–25 г·дм<sup>-3</sup>; ацетоновый препарат водоросли нителлы 0,5–2,5 г·дм<sup>-3</sup>)

Ферментный Препарат	$k_{\text{кат.}}$ , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_M$ , $\mu\text{М}$	Коэффициент корреляции	$k_{\text{кат.}} / K_M$ , $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Ацетоновый препарат с о-ДФО активностью (водоросли нителлы)	1,03±0,33	-	0,980±0,030 (5; 0,02)	-
Белковый препарат с о-ДФО активностью (из картофеля и водоросли нителлы)	1,00±0,14	0,33±0,06	0,991±0,028 (9; 0,001)	$2,9 \cdot 10^3$
Пероксидаза/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (из хрена)	5,00±2,10	2,33±1,15	0,991±0,065 (5; 0,02)	$2,1 \cdot 10^3$

Для пероксидазы с иницированием ее H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1 %) изучена кинетика расходования Б(а)П разных концентраций в водных растворах, что позволило определить константу реакции 1-го порядка  $k_{\text{эфф.}} = (5,52 \pm 0,60) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  в сравнении с контролем  $k_{\text{эфф.}} = (1,85 \pm 0,50) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . По результатам кинетики с учетом молекулярной массы пероксидазы (40000 [380]) рассчитаны параметры уравнения Михаэлиса-Ментен (см. табл. 5.9). Константа окисления  $k_{\text{кат.}}$  Б(а)П системой пероксидаза/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> больше, чем фенолоксидазы, что согласуется с меньшей избирательностью пероксидаз. Сопоставление каталитических констант скорости реакции  $k_{\text{кат.}}$  указывает на близкие значения их для белкового и ацетонового препаратов с о-ДФО активностью. Низкие константы Михаэлиса  $K_M$  порядка  $\mu\text{М}$  свидетельствуют о прочном связывании арена и ферментного белка.

Анализ бимолекулярных констант реакции субстрата с ферментом, показывает, что ферменты относятся к малоэффективным относительно окисления Б(а)П, так как  $k_{кат}/K_M < 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [382]. Вместе с тем, сравнение их  $(2,1-2,9) \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  бимолекулярной константой контрольного (без препарата) окисления Б(а)П, рассчитанной с учетом концентрации кислорода  $k_2=k_1/[O_2]=1,85 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , указывает на наличие каталитического эффекта у растительных оксидоредуктаз. Активность ферментов подтверждают такие факты, как зависимость скорости окисления вещества от навески и активности препаратов, ингибирование реакции инактивированными препаратами, конкурентный характер снижения скорости окисления Б(а)П в присутствии фенолов-субстратов, описание результатов уравнением Михаэлиса-Ментен для условий избытка фермента, идентификация продуктов окисления (хиноны, димерный 6,6<sup>1</sup>-дibenз(а)пирен) [275, 380].

В более поздних исследованиях [381] подтверждается возможность каталитического окисления Б(а)П растительными пероксидазами. В этих работах изучена кинетика связывания и превращения Б(а)П, а среди продуктов окисления идентифицированы хиноны, димеры и оксипроизводные.

По оценкам исследований [270–274] часть ПАУ и продуктов их окисления связываются с эндогенными веществами клетки по механизму конъюгации в виде глюкозидирования гидроксильных групп фенолов, карбоксильных групп органических кислот, с полисахаридами, пептидами, белками. Другая часть соединений без изменения накапливается в липидных фракциях, в вакуолях. Соотношение между накоплением и превращением ПАУ в растениях определяются в основном концентрацией соединений в водных растворах.

## **5.6 Природа вещества**

### ***5.6.1 Полициклические ароматические углеводороды***

Распределение в системе «почва – растение» ПАУ в зависимости от их физико-химических свойств изучено на примере надземных органов растений, произрастающих в зоне загрязнения. Поглощение соединений количественно оценили коэффициентами  $K_{б\text{ ПАУ}}$ , найденными при заданных  $C_n$  (табл. 5.10).

Таблица 5.10 – Коэффициенты поглощения ПАУ листьями растений

ПАУ	Коэффициенты поглощения, $K_{бПАУ}$ при $C_n$ (мкг·кг <sup>-1</sup> )				
	$K_б(C_n \sim \text{фон})$	$K_{б1}(C_n = 1)$	$K_{б10}(C_n = 10)$	$K_{б100}(C_n = 100)$	$K_{б100}(C_n = 100)$
	злаковые	травосмесь злаковая			картофель
Фен	7,6	2510±25	63±5	1,6±1,0	89±50
Флу	26	1585±40	50±6	1,6±0,6	43±26
П	13	400±60	25±8	1,6±1,0	26±10
Б(а)А	11	50±3	3,2±1,6	0,2±0,1	1,5±0,8
Хр	7	20±10	2,5±1,5	0,3±0,2	5,9±3,6
Б(в)Флу	5,0	25±10	3,2±2,0	0,4±0,2	2,7±1,4
Б(к)Флу	не опред.	250±4	5,0±0,6	0,1±0,08	1,3±0,6
Б(а)П	5,4	63±40	3,2±2,0	0,2±0,2	1,2±0,8
БПер	не опред.	40±16	1,6±1,2	0,1±0,1	не определен
ИП	не опред.	63±8	3,2±2,0	0,2±0,2	0,7±0,5

Для травосмеси коэффициенты всех ПАУ уменьшаются на порядки величин в ряду  $K_{б1}$ ,  $K_{б10}$ ,  $K_{б100}$ , что указывает на снижение степени поглощения растением вещества иззагрязненной почвы. Максимальные коэффициенты поглощения наблюдаются у 3,4-ядерных ПАУ. Аналогичный результат по значениям  $K_{б100}$  и у листьев картофеля, возделываемого на сильно загрязненных почвах вблизи алюминиевого завода. Коэффициенты поглощения 5,6-ядерных ПАУ самые низкие и менее дифференцированные. Сравнение растений по показателям  $K_{б100}$  указывает на большее накопление ПАУ листьями картофеля, чем травами.

Используя разные показатели накопления ПАУ листьями агрокультурных растений, рассчитали зависимости их от известных физико-химических параметров соединений (см. табл. 1.2). Точность линейных связей оценивается по значениям коэффициентов корреляции, приведенным в табл. 5.11.

Накопление растениями ПАУ прямо зависит от их растворимости в воде и, соответственно, имеет обратную связь с гидрофобностью. Эти зависимости соответствуют выводам, сделанным выше по значениям концентрационных показателей для Б(а)П и Б(а)А в листьях растений предельного накопления ( $C_\infty$ ), которые согласуются с растворимостью соединений в воде. Положительные связи между накоплением растениями ПАУ и их парциальным давлением паров отражают возможность усвоения веществ растениями из газовой фазы.

Таблица 5.11 – Коэффициенты корреляции ( $r_{xy}$ ), характеризующие связь накопления растениями соединений ПАУ от их физико-химических свойств

Параметр ПАУ	Экспериментальные $r_{xy}$ и табличные $r_{xy}$ ( $\alpha$ ; $f$ ) значения						
	травосмесь злаковая				листья картофеля		
	$K_{\delta 1}^*$	$K_{\delta 10}$	$\bar{K}_{\delta}$	$\bar{C}_p$	$K_{\delta 100}$	$\bar{K}_{\delta}$	$\bar{C}_p$
Растворимость в воде, $\text{мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,907** $r_{xy}(0,01;8)$ = 0,765	0,840 $r_{xy}(0,01;8)$ = 0,765	н/з***	н/з	0,933 $r_{xy}(0,01;7)$ = 0,798	0,739 $r_{xy}(0,05;7)$ = 0,666	н/з
Гидрофобность, $\lg K_p^c$	-0,685 $r_{xy}(0,05;8)$ = -0,632	-0,728 $r_{xy}(0,05;8)$ = -0,632	н/з	-0,704 $r_{xy}(0,05;8)$ = -0,632	-0,756 $r_{xy}(0,05;7)$ = -0,666	-0,825 $r_{xy}(0,01;7)$ = -0,798	-0,776 $r_{xy}(0,05;7)$ = -0,666
Давление паров, мм рт.ст. $\lg P_{\text{снад тв.}}$	0,765 $r_{xy}(0,05;8)$ = 0,632	0,768 $r_{xy}(0,05;8)$ = 0,632	н/з	0,677 $r_{xy}(0,05;8)$ = 0,632	0,737 $r_{xy}(0,05;7)$ = 0,666	0,824 $r_{xy}(0,01;7)$ = 0,798	0,773 $r_{xy}(0,05;7)$ = 0,666
Давление паров, мм рт.ст. $\lg P_1$ над ж.	н/з	0,736 $r_{xy}(0,05;6)$ = 0,707	н/з	0,740 $r_{xy}(0,05;6)$ = 0,707	0,756 $r_{xy}(0,05;5)$ = 0,754	0,845 $r_{xy}(0,05;5)$ = 0,754	0,805 $r_{xy}(0,05;5)$ = 0,754
Поляризуемость, $\alpha \times 10^{24}$ , $\text{см}^3$	-0,864 $r_{xy}(0,05;4)$ = -0,811	-0,904 $r_{xy}(0,05;4)$ = -0,811	н/з	н/з	-0,905 $r_{xy}(0,05;4)$ = -0,811	-0,903 $r_{xy}(0,05;4)$ = -0,811	-0,892 $r_{xy}(0,05;4)$ = -0,811
Потенциал ионизации, эВ $I_q$ (газ)	-0,992 $r_{xy}(0,01;2)$ = -0,990	-0,952 $r_{xy}(0,05;2)$ = -0,950	н/з	н/з	-0,965 $r_{xy}(0,05;2)$ = -0,950	н/з	н/з

Примечание. \*  $K_{\delta 1}$ ,  $K_{\delta 10}$  и  $K_{\delta 100}$  – коэффициенты поглощения растениями ПАУ при  $C_n$ , равных соответственно 1, 10, 100  $\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;  $\bar{C}_p$  и  $\bar{K}_{\delta}$  – средние значения концентрации в растении и коэффициенты поглощения ПАУ; \*\* коэффициенты корреляции экспериментальные  $r_{xy}$  и их табличные значения ( $r_{xy}$ ;  $\alpha$ ;  $f$ ) при уровне значимости  $\alpha$  и числе степеней свободы  $f = m - 2$ , где  $m$  – число ПАУ; \*\*\* н/з – статистически незначимые коэффициенты при  $r_{xy} < r_{xy}(0,05, f)$ .

Аналогичные корреляции ( $r_{xy}=0,613-0,919$ ,  $\alpha < 0,05$ ) между концентрациями ПАУ и их растворимостью в воде, гидрофобностью, летучестью найдены для хвои сосны, произрастающей на разных расстояниях от источников выбросов алюминиевого завода по данным работы [321].

Согласно обоим механизмам поглощения ПАУ – через водные растворы из почвы и из загрязненной атмосферы – в растениях больше накапливаются гидрофильные и летучие 3,4-ядерные соединения, что подтверждают многочисленные результаты определения их в разных видах и органах растений [2, 181, 188, 198, 230, 233].

Отрицательные корреляции наблюдаются между показателями накопления растениями ПАУ и их поляризуемостью, потенциалами ионизации молекул. Эти свойства соединений связаны с реакционной способностью, т.е. с увеличением химической активности ПАУ уменьшается их накопление растением.

Статистическая значимость линейных зависимостей между показателями накопления растениями ПАУ и их физико-химическими свойствами (см. табл. 5.11) показывает более точные корреляции для коэффициентов  $K_{б\text{ПАУ}}$ , которые учитывают концентрации вещества в почве. Точность для других показателей накопления ПАУ меньше или отсутствует. Так, в случае трав злаков средние значения  $K_{б\text{ПАУ}}$  не дают ни одной статистически значимой связи. Средние концентрации ПАУ в растении коррелируют не со всеми параметрами соединений и, как правило, по точности уступают зависимостям с предлагаемыми показателями. Прямые связи их с физико-химическими параметрами ПАУ подтверждают выводы о роли растворимости (гидрофобности) вещества, их нахождения в атмосфере или почве, возможности превращения.

Предложенный методический подход к оцениванию распределения в системе «почва – растение» ПАУ применили для биогенных и токсичных элементов с целью получения сравнительных характеристик.

### **5.6.2 Фтор, мышьяк и тяжелые металлы**

Из полученных и литературных данных рассчитаны концентрационные показатели и коэффициенты поглощения растениями ПАУ и разных элементов. Их ряды активности в системе «почва – растение» приведены в табл. 5.12.

По значениям показателей  $a$ ,  $K_{б1}$ ,  $K_{б10}$  для фоновых концентраций веществ в почве, древесные растения поглощают с большей интенсивностью элементы, чем Б(а)П. Для загрязненных почв кривые накопления веществ листьями тополя аппроксимируются уравнением Ленгмюра (5.3) с наименьшим предельным накоплением Б(а)П. Самые высокие коэффициенты поглощения  $K_{б100}$  веществ хвоей и листьями деревьев, произрастающими на загрязненных территориях, у биогенных и подвижных элементов Mn, Zn, Cu и F по сравнению с Б(а)П, Pb и Cd.

Таблица 5.12 – Ряды интенсивности поглощения растениями ПАУ и элементов

Виды и органы растений	Показатель накопления *	Ряд значений показателя поглощения
<i>Травосмеси</i> (листья)	$K_{61}$	Ni (24) > Cu (16) ~ <b>Б(а)П</b> (16)
	$K_{610}$	Ni (6,8) > Cu (5,0) > <b>Б(а)П</b> (1,3) > Pb (0,38)
<i>Древесные растения</i> Сосна, лиственница, береза, тополь (хвоя, листья)	<b>a</b>	Cu (0,32–0,63) ** ~ F(0,31–0,60) > Pb (0,17–0,19) > Cd (0,08–0,12) > <b>Б(а)П</b> (0,06–0,08)
	$K_{610}$	Zn (3,2–7,6) > Ni (3,0–4,9) > F (0,3–2,6) > Cu (0,31–10,45) > <b>Б(а)П</b> (0,16–0,35) > Pb (0,04–0,19) > Cd (0,013–0,05)
Тополь (кора)	$K_{6100}$	Mn (0,39–4,79) > Zn (0,19–1,05) > F (0,10–0,46) > Cu (0,05–0,14) > <b>Б(а)П</b> (0,03–0,13) > Pb (0,009–0,038) > Cd (0,00004–0,0065)
	$K_{610}$	Zn <sup>B ***</sup> (11) > Pb (0,7) > <b>Б(а)П</b> (0,2) ≈ Cd (0,2) > Hg (0,010)
Тополь (листья)	$C_{\infty}$ , мкг/кг	Cu (11 000) > Pb (1300) > <b>Б(а)П</b> (5,5)
<i>Агрокультуры</i> Капуста (листья)	$K_{61}$	<b>Б(а)П</b> (~0,4) > Cd (0,035) > As (0,004)
	$K_{610}$	Фен (63) > Флу (50) > П (25) > Ni (6,8) > Cu (5,0) ≈ Б(к)Флу (5,0) > Zn <sup>II ***</sup> (4,3) > <b>Б(а)П</b> (3,2) ≈ Б(а)А (3,2) ≈ Б(в)Флу (3,2) > Хр (2,5) > БПер (1,6) > Pb (0,38)
Пшеница, ячмень (зерно)	$K_{61}$	Zn <sup>II</sup> (19) > Zn <sup>B</sup> (13) > F (4,0) > <b>Б(а)П</b> (1,0)
	$K_{610}$	Zn <sup>II</sup> (3,2–3,6) > Zn <sup>B</sup> (1,1–2,5) > F (0,5) > <b>Б(а)П</b> (0,13) ≈ Pb (0,12)
Картофель, свекла (клубне- и корнеплоды)	$K_{61}$	Zn <sup>II</sup> (13–15) > F (1–5) > Zn <sup>B</sup> (1,0) ≈ Cu (1,0) > Ni (0,5) >> <b>Б(а)П</b> (0,10–0,25) > Cd (0,05) > As (0,0006)
	$K_{610}$	Cu (9) > Zn <sup>II</sup> (1,9–2,8) > Zn <sup>B</sup> (0,4–1,1) > F (0,3–1,0) > Ni (0,07) > <b>Б(а)П</b> (0,02–0,05) > Pb (0,005)

Примечание. \* Содержание Б(а)П и элементов в растении выражали на сухое вещество.

\*\* Диапазон значений показателя относится к растениям разных видов и органов.

\*\*\* Индексы «В» и «П» соответствуют валовым и подвижным формам металлов.

Найденные закономерности сохраняются для агрокультурных растений по коэффициентам вида  $K_{61}$  и  $K_{610}$ . Максимальные накопления у биогенных Zn, особенно подвижных его форм в почве, и Cu, а также Ni.

Исключение составляют надземные листья капусты, которые интенсивнее накапливают Б(а)П. В большинстве подземных органов корне- и клубнеплодов накопление Б(а)П превышает таковое токсичных элементов Pb, Cd, As. Это касается также и токсического элемента Hg, накопление которого в коре тополя [278] самое низкое по значениям коэффициентов  $K_{610}$ .



Из полученных показателей активности накопления в растениях Б(а)П находится между сильно поглощаемыми и слабо захватываемыми элементами в ряду: биогенные (Mn, Zn, Cu), подвижные (F, Ni), Б(а)П, токсичные (As, Pb, Cd, Hg). Показатели многих 3,4-ядерных ПАУ близки к биогенным элементам.

### **5.7 Концентрационные эффекты фитоактивности Б(а)П**

Фитоактивность ПАУ обычно изучают в модельных экспериментах с разными видами растений, концентрациями и структурой вещества в составе почв или растворов [74, 182, 233, 299, 301, 313, 384–388]. В натуральных условиях на растения воздействует комплекс веществ, среди которых ПАУ редко определяют. Известные их эффекты стимулирования и/или ингибирования физиолого-биохимических процессов у растений сильно варьируют. Задача данной части работы – установление зависимости фитоактивности Б(а)П от его концентрации в составе растений, почв, препаратов гуматов и промышленных выбросов.

#### ***5.7.1 Бенз(а)пирен в составе растений***

Активность Б(а)П в растениях изучали на примере древесины стволов хвойных и лиственных деревьев соответственно сосны обыкновенной и березы повислой. Образцы деревьев произрастают на разном удалении от выбросов источников алюминиевого завода и характеризуются накоплением вещества по мере приближения к источнику (см. табл. 4.36).

У деревьев, произрастающих в загрязненной зоне, в центре поперечного разреза стволов визуально наблюдается ложное ядро бурого цвета. Такая окраска может быть обусловлена реакциями окисления органических соединений, в частности фенолов, активированными оксидоредуктазами. Активация ферментов обнаружена в виде увеличения пероксидазной активности в двухлетней хвое сосны в зависимости от содержания Б(а)П ( $r_{xy} = 0,868$ ;  $\alpha < 0,01$ ). Следует отметить, что доля Б(а)П в составе идентифицированных ПАУ в выбросах алюминиевого завода равна 1–2 % от суммарного. Это предполагает возможность накопления в древесине других ПАУ, которые могут активировать ферменты и окисляться.

В зависимости от содержания Б(а)П в древесине стволов деревьев нами изучено изменение в ней массы таких макрокомпонентов как лигнин, целлюлоза и экстрактивные вещества [389]. В древесине сосны и березы Б(а)П концентраций  $1-5 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  не оказывает однозначно выраженного влияния на содержание лигнина и целлюлозы. Но в модельных экспериментах культивирования на исходной древесине лигнин- и целлюлозоразрушающих грибов (*Trametes hirsute* и *Fomitopsis pinicola* соответственно) наблюдаются слабые тенденции уменьшения и увеличения содержания лигнина соответственно у сосны и березы с ростом концентрации Б(а)П в исходной древесине. Если содержание лигнина в древесине сосны снижается в образцах из загрязненных районов по сравнению с фоновыми на 1–8 % по абсолютной величине, то в древесине березы наблюдается увеличение на 1–4 % (погрешность определения 0,10 %). Масса целлюлозы имеет тенденцию уменьшаться в древесине обоих деревьев в присутствии лигнин-разрушающего гриба в отличие от целлюлозоразрушающего, однозначно не влияющего на макрокомпоненты. Так, масса целлюлозы в древесине сосны, разрушаемой лигнинразрушающим грибом, уменьшается на 2–3 %, а под действием целлюлозоразрушающего гриба для концентраций Б(а)П  $1-3 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$  наблюдается слабый эффект стимулирования ( $r_{xy} = 0,977$ ,  $\alpha < 0,05$ ) с последующей его стабилизацией. Для обоих грибов отмечена тенденция снижения массы целлюлозы в загрязненной древесине сосны. Масса целлюлозы при разрушении древесины березы под действием лигнинразрушающего гриба линейно возрастает в диапазоне низких содержаний Б(а)П ( $r_{xy} = 0,999$ ,  $\alpha < 0,02$ ) с дальнейшим уменьшением. Действие Б(а)П в опыте с целлюлозоразрушающим грибом не проявляется. В целом, масса лигнина и целлюлозы в древесине деревьев, разрушаемой обоими видами грибов, незначительно зависят от содержания Б(а)П с тенденциями ингибирования для сосны и стимулирования для березы.

Более выражено Б(а)П влияет на образование в растениях экстрактивных веществ, представляющих собой низкомолекулярные полярные кислые и нейтральные органические соединения (фенолы, терпены, органические кислоты). Эти вещества участвуют в ростовых и защитных функциях растений при

ферментативных реакциях, а их синтез стимулируется разными химическими стрессорами. С накоплением Б(а)П в древесине деревьев изменяется масса экстрактивных веществ, интенсивность образования которых зависит от концентрации вещества, вида дерева, наличия и вида дереворазрушающих грибов.

В случае сосны (рис. 5.10) масса экстрактивных веществ в древесине имеет слабую тенденцию увеличиваться в диапазоне концентраций Б(а)П 1–3 мкг·кг<sup>-1</sup> в условиях без и в присутствии лигнинразрушающего гриба с дальнейшим снижением эффекта. С целлюлозоразрушающим грибом во всем диапазоне концентраций Б(а)П масса экстрактивных веществ имеет тренд снижаться.

В случае березы (рис. 5.11) во всех условиях экспериментов масса экстрактивных веществ линейно увеличивается с содержанием Б(а)П в древесине ( $r_{xy}=0,983-0,995$ ,  $\alpha < 0,05$ ), особенно в присутствии целлюлозоразрушающего гриба. Лигнинразрушающий гриб вызывает увеличение экстрактивных веществ в меньшей степени, поскольку вначале он усваивает более низкомолекулярные экстрактивные вещества, и только потом разрушает высокомолекулярные лигнин и целлюлозу. Однозначный эффект стимулирования синтеза экстрактивных веществ в древесине березы может быть чувствительным биохимическим индикатором для оценивания стрессовой нагрузки ПАУ на древесные растения.

Разное влияние Б(а)П на макрокомпоненты хвойных и лиственных деревьев сохраняется по потере массы древесины под действием грибов, которые используют древесину в качестве питательного субстрата (рис. 5.12; 5.13).

Степень и характер потери массы древесины зависят от концентрации Б(а)П в исходном объекте, вида гриба и дерева. Наибольшие потери наблюдаются у целлюлозоразрушающего гриба и сосны. Зависимости для двух видов деревьев и грибов показывают, что в случае сосны (см. рис. 5.12), несмотря на разную потерю массы древесины под действием разных видов грибов, характер влияния Б(а)П один – ингибирование процесса в диапазоне концентраций 1–3 мкг·кг<sup>-1</sup> с дальнейшей стабилизацией. Противоположный эффект – стимулирование потери массы древесины, наблюдается для березы и обоих видов грибов (см. рис. 5.13) с линейной зависимостью для лигнинразрушающего гриба ( $r_{xy}=0,961$ ,  $\alpha < 0,05$ ).

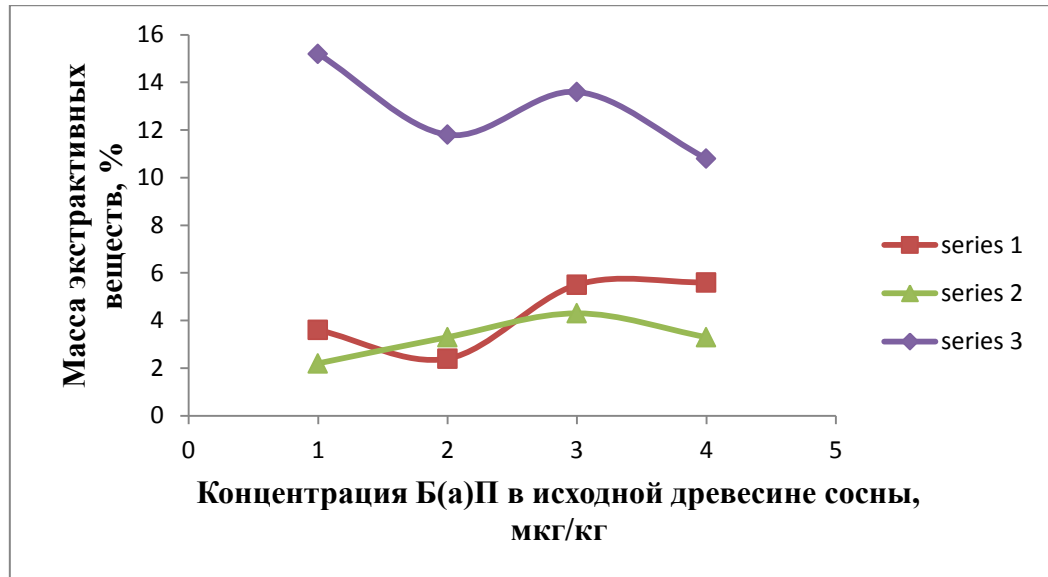


Рисунок 5.10 – Влияние Б(а)П на образование экстрактивных веществ, выделенных из древесины сосны без (ряд 1) и при культивировании на ней лигнин- (ряд 2) и целлюлозоразрушающих (ряд 3) грибов

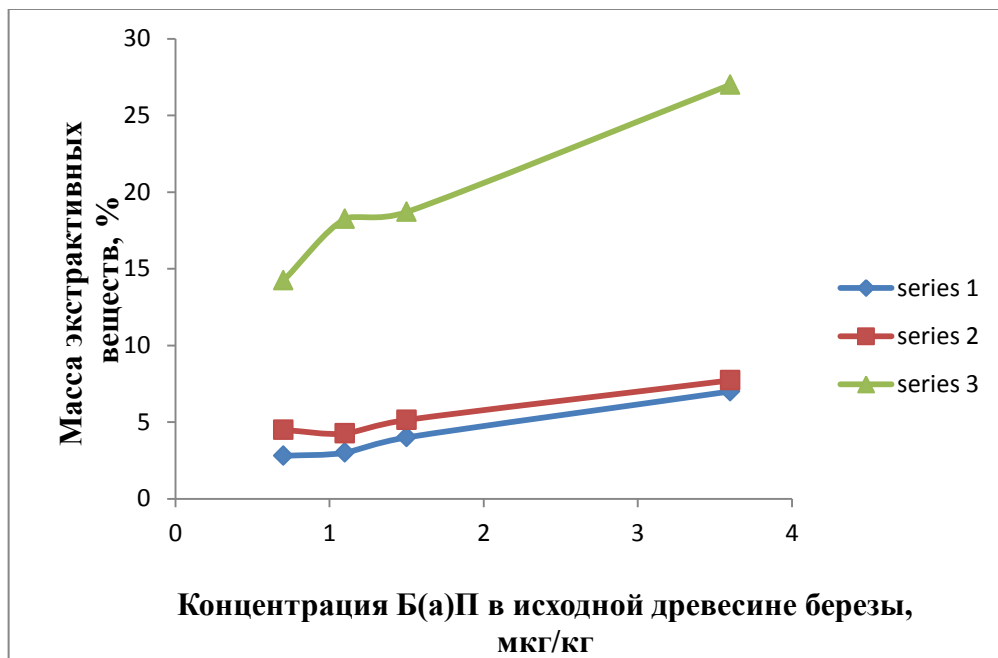


Рисунок 5.11 – Влияние Б(а)П на образование экстрактивных веществ, выделенных из древесины березы без (ряд 1) и при культивировании на ней лигнин- (ряд 2) и целлюлозоразрушающих (ряд 3) грибов

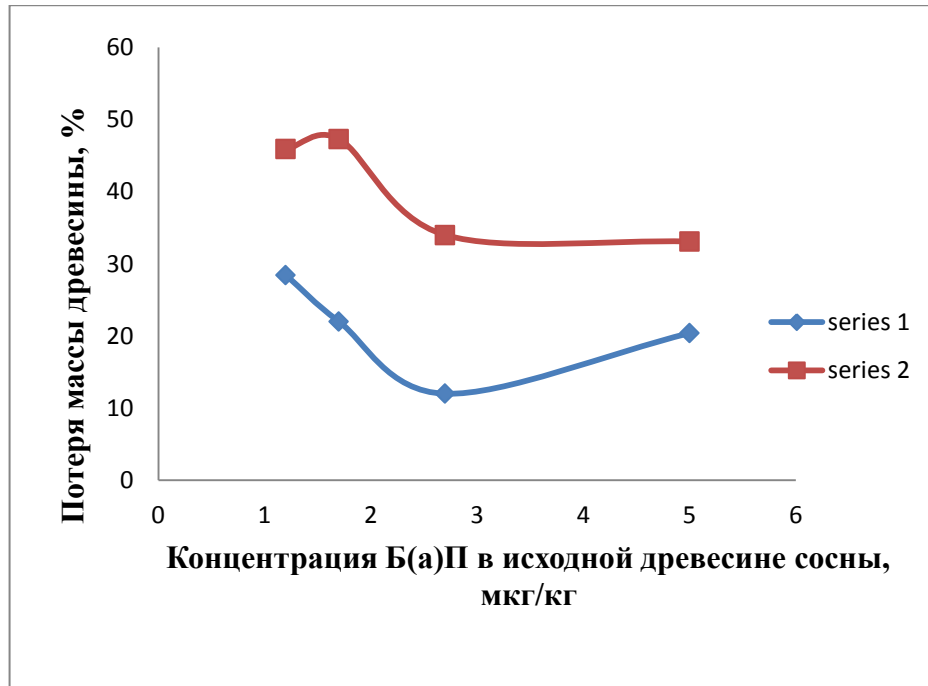


Рисунок 5.12 – Влияние Б(а)П на потерю массы древесины сосны при культивировании на ней лигнинразрушающего (series 1 – *Trametes hirsuta*) и целлюлозоразрушающего (series 2 – *Fomitopsis pinicola*) грибов

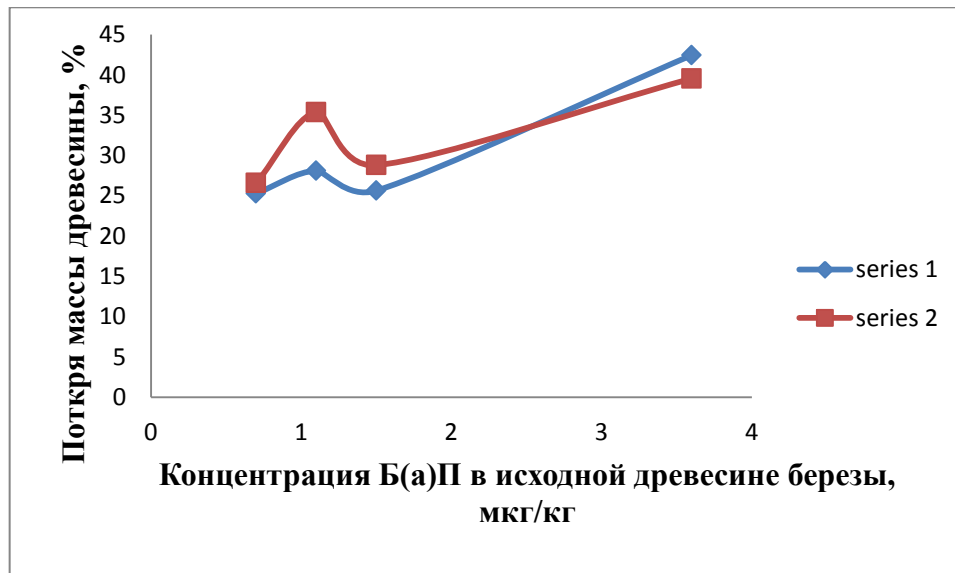


Рисунок 5.13 – Влияние Б(а)П на потерю массы древесины березы при культивировании на ней лигнинразрушающего (series 1 – *Trametes hirsuta*) и целлюлозоразрушающего (series 2 – *Fomitopsis pinicola*) грибов

Разные реакции сосны и березы на Б(а)П хорошо согласуются с известными результатами для хвойных и лиственных деревьев, произрастающими в городских зонах с разной степенью нагрузки автомобильных выбросов (рис. 5.14).

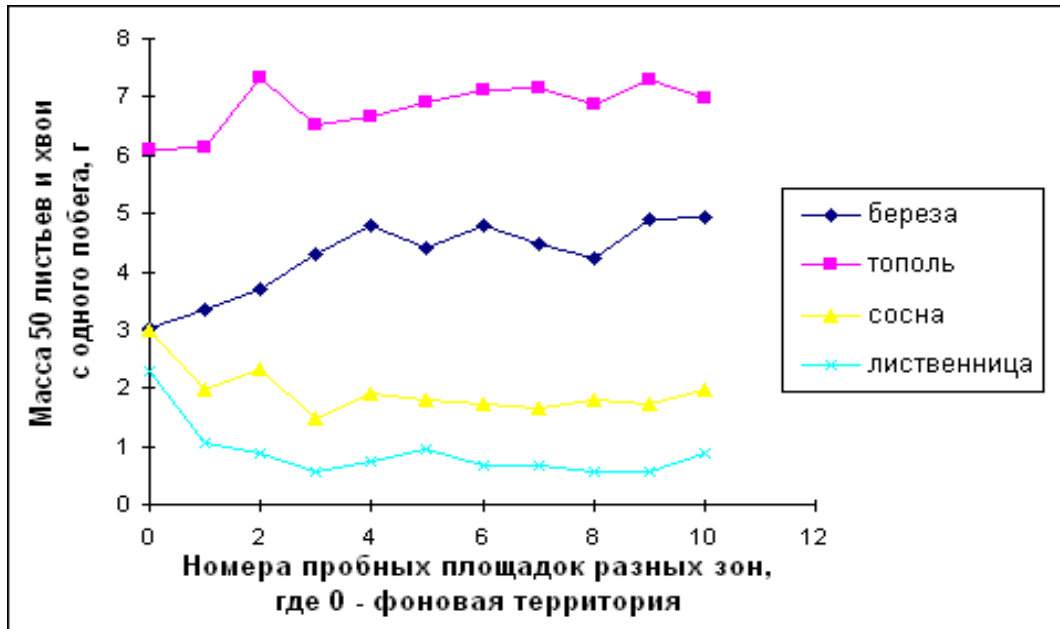


Рисунок 5.14 – Изменение массы листьев и хвои деревьев в парковых и лесопарковых зонах урбоэкосистемы г. Иркутска относительно фона [370]

Если листья березы и тополя (*Populus sp.*) имеют прирост массы, площади одного листа по сравнению с не загрязненными объектами, то для хвои сосны и лиственницы (*Larix sibirica Ledeb*) наблюдаются до 1,5–4 раз уменьшение массы, длины хвои и побегов, количества пар хвоинок на побеге относительно фона.

### 5.7.2 Бенз(а)пирен в составе почв

Обнаруженные эффекты ингибирования биохимических процессов у сосны в зависимости от концентрации Б(а)П согласуются с результатами исследований деревьев, произрастающих на территориях разной степени канцерогенной нагрузки. В работе [390] наблюдается уменьшение физиолого-биохимических показателей хвои и побегов сосны *Pinus sylvestris L.* по мере приближения к алюминиевому заводу и, соответственно, увеличению Б(а)П в почве (табл. 5.13).

Таблица 5.13 – Биометрические и биохимические показатели двухлетних хвои и побегов сосны *Pinussylvestris*L. в районах разной удаленности от алюминиевого завода и загрязнения почвенного покрова [390]

Расстояние от завода, км	Содержание Б(а)П в почве, мкг·кг <sup>-1</sup>	Масса одной хвоинки, мг	Поверхность одного побега, см <sup>2</sup>	Сухая масса побега, г	Число пар хвои на побеге, шт	Углекислотный газообмен хвои и побегов			
						мг CO <sub>2</sub> · г <sup>-1</sup> · ч <sup>-1</sup> сух. хвоя		мг CO <sub>2</sub> · ч <sup>-1</sup> на побег	
						фотосинтез	дыхание	фотосинтез	дыхание
25	1,8–10	21,8	106,90±2,39	11,90±4,36	237,2±19,8	5,62±1,10	0,73±0,19	66,88	8,68
12	7,5–15	16,8	44,40±12,11	4,70±1,20	140,0±23,4	3,15±1,14	0,82±0,12	14,42	4,36
7	8,0–20	17,2	33,46±5,63	3,88±0,39	112,8±15,7	2,67±1,25	0,92±0,30	10,35	3,57
8	23–30	11,0	39,34±15,28	2,80±0,47	127,1±26,4	2,73±0,43	1,08±0,61	5,95	2,35
3,5	110–500	11,9	22,01±6,84	2,18±0,30	92,0±10,0	2,38±0,40	0,69±0,35	5,19	1,50

В травянистых растениях, аналогично лиственным деревьям, наблюдается [391] стимулирование морфологических и биохимических реакций в зависимости от содержания Б(а)П в почве (табл. 5.14).

Таблица 5.14 – Изменение морфологических и биохимических признаков подорожника *Plantago media* L. в районах вблизи алюминиевого завода [391]

Расстояние от завода, км	Содержание Б(а)П в почве (0–20 см), мкг·кг <sup>-1</sup>	Показатель				
		число листьев	число генеративных побегов	листовая поверхность, см <sup>2</sup>	биомасса листа, г	Масса дубильных веществ, %
20	1,8–10	6	1	109	0,65	1,0
7	8,0–20	9	2	115	0,95	7,5
3	100–500	8	3	154	1,25	3,5

Увеличение образования дубильных веществ в травянистых растениях, а также экстрактивных веществ в древесине березы без и при культивировании на ней грибов (см. рис. 5.11), обусловлены синтезом фенольных соединений, участвующих в процессе роста растений и выполняющих защитные функции. Зависимости реакций растений от концентрации в почве или растении Б(а)П характеризуют его как биологически активное вещество. В природно-антропогенных экосистемах с разными нагрузками Б(а)П проявляются эффекты стимулирования многих физиолого-биохимических реакций для лиственных деревьев. В хвойных деревьях при значительных концентрациях Б(а)П в почве, атмосфере преобладают процессы ингибирования. Высокая чувствительность хвойных деревьев к химическим стрессорам установлена для многих загрязненных территорий [392–397]. Так, в зоне выбросов алюминиевых заводов наблюдается уменьшение прироста хвойных деревьев, усыхание их в результате нарушения комплекса физиологических процессов. На расстоянии 0,5–1,0 км от завода такие виды как сосна обыкновенная, лиственница и ель сибирские гиблы, в то время как у лиственных деревьев березы повислой, тополя бальзамического, ивы козьей, вяза приземистой, сирени венгерской наблюдается только уменьшение площади листа на 30–55 % от контроля.



### 5.7.3 Бенз(а)пирен в составе гуматов и удобрений на их основе

Фитоактивность Б(а)П для агрокультурных растений проявляется на примере применения препаратов гуматов, вносимых в малых дозах в почву для стимулирования роста и урожайности растений [366, 367]. Известно, что гуматы, выделяемые из гуминовых кислот природных органических биокосных образований (почвы, уголь, нефть, сланцы), обогащены ароматическими структурами [398, 399]. В исследованных нами образцах препаратов гуматов и удобрений на их основе марок «Иркутские гуматы», полученных из окисленных бурых углей Черемховского угольного бассейна, концентрации Б(а)П варьируют от 0,3 до 50 мкг·кг<sup>-1</sup> (см. табл. 5.1). С учетом использования препаратов в дозах не более 0,01–0,5 %, все они безопасны для почв.

В гуматах Б(а)П может быть продуктом деструкции сложных ароматических структур природных органических веществ и/или их гидрофобных связей с эндогенными и экзогенными ПАУ. Между концентрациями Б(а)П и солями гуминовых кислот (гуматы) в исследуемых препаратах наблюдается прямая связь ( $r_{xy}=0,952$ ,  $\alpha < 0,05$ ).

Возможную роль Б(а)П в действии гуматов на растения определили по зависимостям «концентрация (доза) Б(а)П в препарате – эффект». Следует отметить, что получение, лабораторные и полевые испытания «Иркутских гуматов» проводятся с 60-х годов прошлого века. Изучают действие гуматов на разные агрокультуры (пшеница, ячмень, картофель, горох) [366, 367]. В экспериментах наблюдается ускорение роста растений, прибавка урожайности. Особенностью исследований является опытный подбор условий практического применения гуматов, достаточно жесткие процедуры дозирования препаратов и обработки растений, включающие технологию получения удобрений, их испытания в разных условиях подкормки в виде растворов, обработки семян, внесения в почвы. Такие трудоемкие подходы обусловлены незнанием механизма действия гуматов, возможно, в результате его неоднозначности.

Одним из способов [366] была обработка клубней картофеля сорта «Волжанин» водными растворами с содержанием 0,1–0,4 % препарата «ГУМАТ»

при выходе семян с ленты транспортера сортировочной линии. Обработку семян проводят в день посадки с расходом жидкости 9–10 дм<sup>3</sup> на одну тонну клубней, что соответствует норме семенного материала на один га. После обработки клубни высаживают в гребни полевых опытов. Результаты испытаний показали прибавку урожая от 20 до 60 % относительно контроля для водных растворов удобрения с содержанием Б(а)П от 50 до 150 нг·дм<sup>-3</sup> соответственно со стабилизацией эффекта при концентрации 200 нг·дм<sup>-3</sup>.

При испытании разного содержания одной марки препарата, зависимости эффектов от концентрации Б(а)П аналогичны тем, которые отмечены и для концентрации гуматов, так как вещества прямо связаны между собой. Примером такой зависимости является способ некорневой обработки растений (опрыскивание раствором верхней части растения) моркови сорта «Нантская» водными растворами с разным содержанием препарата (рис. 5.15 ).

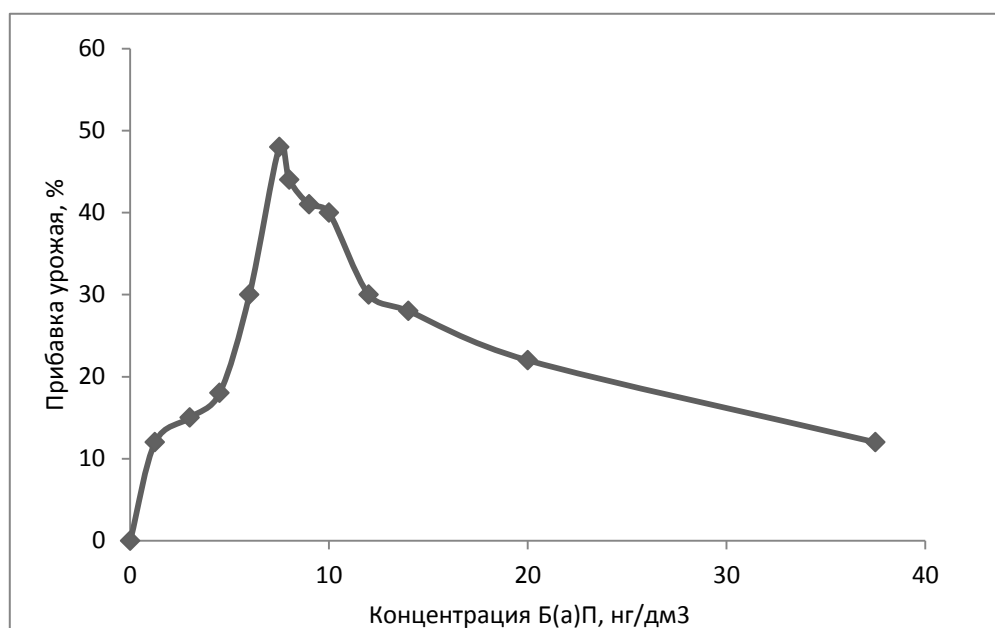


Рисунок 5.15 – Влияние концентраций препарата «ГУМАТ» и Б(а)П в его составе на урожайность моркови сорта «Нантская» при внекорневой подкормке (опрыскивание), % от контроля [366, 367]

Особенностью этих зависимостей является наличие такого диапазона концентраций Б(а)П, который обеспечивает максимальный эффект на растения. С

увеличением содержания препарата и Б(а)П в нем влияниеех на растение стабилизируется или даже снижается. Обнаруженные эффекты сохраняются для разных препаратов, отличающихся между собой содержанием Б(а)П. При некорневой (опрыскивание) одноразовой подкормке картофеля сорта «Невский» водными растворами разных концентраций и видов препаратов прирост урожайности клубней зависит от концентрации Б(а)П (табл. 5.15).

Таблица 5.15 – Влияние Б(а)П в составе разных препаратов на урожайность картофеля сорта «Невский» при некорневой подкормке растений

Препарат и его содержание	Концентрация Б(а)П, нг·дм <sup>-3</sup>	Урожайность, ц·га <sup>-1</sup>	Прибавка, %
Без «ГУМАТА» (контроль)	Отсутствует	244	0
0,03 % раствор «ГУМАТ-80»	0,9	279	14
0,03 % раствор «ГУМАТ+7» («ГУМЭЛ»)	7,5	292	20
0,03 % раствор «ГУМАТ+7»	7,5	300	23
0,5 % раствор «БУЛЬБА»	10	324	33

В приведенном примере, несмотря на испытания удобрений различного химического состава, сохраняется прямая зависимость урожайности картофеля от содержания Б(а)П в растворах препаратов. При этом не проявляется эффекта стабилизации, что можно объяснить низкими концентрациями вещества, соответствующиерастворимым в воде.

Аналогичная зависимость выявлена в прибавке урожая картофеля сорта «Иртыш» при обработке растений разными препаратами в период интенсивного нарастания вегетативной массы (фаза бутонизация – цветения). С увеличением концентрации Б(а)П до 10 нг·дм<sup>-3</sup> при обработке наблюдается рост урожая с последующим снижением эффекта (табл. 5.16).

Приведенные результаты показывают влияние Б(а)П в составе препаратов и удобрений «Иркутские гуматы» на стимулирование роста и/или увеличение урожая разных агрокультур. Отмечается следующая закономерность: наличие диапазона концентраций Б(а)П, в котором при низких содержаниях вещества эффект увеличивается, а при высоких – стабилизируется и/или снижается.

Таблица 5.16 – Влияние Б(а)П на урожайность картофеля сорта «Иртыш» при некорневом способе обработки раствором верхней части растения в фазе бутонизации-цветения [366, 367]

Удобрение	Концентрация препарата	Концентрация Б(а)П, нг·дм <sup>-3</sup>	Урожайность, ц·га <sup>-1</sup>	Прибавка, %
Без опрыскивания (контроль)	Отсутствует	Отсутствует	94	0
Опрыскивание водой (контроль)	Отсутствует	Отсутствует	107	0
«ГУМАТ +7»	0,03 %, раствор, 0,5 дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	3,75	150	40
«Бульба»	0,5 %, раствор, 1,0 дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	7,5	158	48
«ГУМЭЛ»	0,03 %, раствор, 1,0 дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	10	156	46
«ГУМАТ»	0,03 %, раствор, 4,0 дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	60	154	44

С учетом способа обработки агрокультурных растений определены оптимальные диапазоны концентраций Б(а)П в составе разных препаратов, приведенные в табл. 5.17.

Таблица 5.17 – Эффективные концентрации Б(а)П в составе гуматосодержащих препаратов для разных способов обработки агрокультурных растений

Способ обработки Растений	Препарат (С <sub>БП</sub> , мкг·кг <sup>-1</sup> )	Концентрации Б(а)П, нг·дм <sup>-3</sup>	
		весь диапазон	оптимальный
<i>Предпосевная обработка</i> клубни картофеля сорта «Волжанин»	«ГУМАТ» (50 ± 20)	от 50 до 200	от 150 до 200
<i>Некорневая подкормка</i> (опрыскивание верхней части растения) Морковь сорта «Нантская» Картофель сорта «Невский» Картофель сорта «Иртыш»	«ГУМАТ» (50 ± 20) «ГУМАТ+7» (25 ± 9) «ГУМАТ-80» (3,0 ± 1,5) «БУЛЬБА» (2,0 ± 1,0)	от 1,3 до 37,5 от 0,9 до 10 от 3,75 до 60	от 3,0 до 10,0
<i>Корневая подкормка (гидропонная)</i> Пшеница (рост корней) Горох (рост корней) Рост растительных клеток	«ГУМАТ» (50 ± 20)	от 0,05 до 0,5 от 0,05 до 0,5 от 0,05 до 0,5	от 0,1 до 0,3

Самые высокие концентрации Б(а)П были у предпосевного способа обработки семян, меньшие – для некорневой (опрыскивание), и самые низкие для корневой (гидропонной) подкормки растений.

Из всего диапазона действующих концентраций Б(а)П выделили оптимальные, которые могут быть рекомендованы для практики. Расчет необходимого для применения препарата в том или ином способе обработки растений, которая обеспечивает эффективно действующие концентрации Б(а)П в рабочем растворе, проводят по формуле  $C_{\text{гум}} = C_{\text{БПопт}} / C_{\text{БПгум}}$ , где  $C_{\text{гум}}$  – количество готового к применению препарата, г·дм<sup>-3</sup>;  $C_{\text{БПопт}}$  – рекомендуемая оптимальная концентрация Б(а)П в препарате, нг·дм<sup>-3</sup> (см. табл. 5.17);  $C_{\text{БПгум}}$  – концентрация Б(а)П в препарате, мкг·г<sup>-1</sup>. Из рассчитанных количеств препарата готовят рабочий водный раствор и проводят им обработку растений выбранным способом в течение 2–6 часов с момента приготовления растворов.

Полученные результаты по влиянию Б(а)П в составе гуматов и в разных условиях эксперимента на ростовые функции растений позволяют предположить один из механизмов биологической активности гуматов – участие Б(а)П как стимулятора и/или ингибитора роста растений в зависимости от концентрации. На основе этого нами предложен способ [400] повышения биохимической активности растений в нескольких вариантах, учитывающих разную обработку культур. Также предложен способ [400] определения биологической активности и тестирования гуматосодержащих препаратов и удобрений на их основе путем определения Б(а)П и выбора оптимальных биологически активных концентраций в составе препаратов с учетом условий обработки растений. Новый способ менее трудоемкий, более экспрессный, точный и экономичный.

#### ***5.7.4 Бенз(а)пирен в составе техногенных объектов***

Стимулирование и/или ингибирование разных физиолого-биохимических реакций растений наблюдается в зонах воздействия промышленно-транспортных источников канцерогенных ПАУ и Б(а)П (табл. 5.18 и табл. 5.19).

Таблица 5.18 – Техногенные воздействия на разные растения

Растение	Источник выделения и возможные загрязнители	Функциональные реакции растения
Пихта сибирская ( <i>Abies sibirica</i> L.) [393]	Промышленные выбросы. Сера в хвое: 0,14 % (контроль) и 0,197–0,290 % (зона дигрессии)	Стимулирование и ингибирование синтеза хлорофилла а, полифенолов, аминокислот, органических кислот, углеводов, дубильных веществ, активности пероксидазы соответственно в контрольных и загрязненных зонах.
Сосна обыкновенная ( <i>Pinus sylvestris</i> L.) [389, 390, 394–397, 401]	Выбросы металлургических заводов (производства никеля, алюминия и др.) фтора, Б(а)П, ПАУ с зоной дигрессии от 3 до 30 км	Стимулирование в чистой зоне: 1) дыхания хвои и побегов; 2) всхожести семян; 3) прироста по диаметру; 4) синтеза пигментов и небелкового азота. Ингибирование в зоне загрязнения: 1) дыхания, фотосинтеза хвои и побегов; 2) массы, площади хвои и побегов; 3) прироста древесины; 4) прорастания семян и количества всходов; 5) синтеза сахаров, пигментов, небелкового азота.
Травянистые растения [391]	Выбросы алюминиевого завода с потенциальным содержанием фтора, ПАУ и др.	Стимулирование и ингибирование синтеза дубильных веществ в удаленных (20 км) и приближенных (3 км) зонах соответственно. В зоне загрязнения увеличение числа листьев, побегов, листовой поверхности и биомассы.
Агрокультуры: пшеница, овес [402]	Автотранспортные выбросы с потенциальным содержанием ПАУ	Стимулирование всхожести и прорастания зерна пшеницы, изменение синтеза протеинов и витаминов, снижение урожая овса из придорожных семян на 30–35 %.
Агрокультуры: пшеница яровая, ячмень, гречиха [403]	Нефтепродукты в почве от 0 до 10 % с потенциальным содержанием ПАУ	Стимулирование синтеза хлорофиллов, флавоноидов, аскорбиновой кислоты, рибофлавина, активности пероксидазы, фенолоксидазы, содержания в диапазоне низких концентраций нефти. Ингибирование роста стеблей, листьев, корней, продуктивности для почв с высокими содержаниями нефти.
Сорные травы [404]: Пырей  Звездчатка Куриное просо	Нефтепродукты в почве: 0,5–4 % 6–25 % 1 % 8 %	Стимулирование роста корней до 120 % Ингибирование массы и длины корней Ингибирование длины корней на 30 % Ингибирование корней на 50 %

Таблица 5.19 – Концентрационные эффекты фитоактивности Б(а)П

Концентрация БАП, нг·дм <sup>-3</sup> (нг·кг <sup>-1</sup> )	Растение и способ его обработки	Физиологические эффекты	
		стимулирование	ингибирование
0,1–0,5 (в составе гумата)	Пшеница, горох и их клетки в модельном опыте [366, 367, 400]	Прирост корней и клеток (мм) на 5–55 % от контроля	-
1; 3; 10; 20 и 50 (в составе гумата)	Картофель, морковь некорневая подкормка [366, 367, 400]	Прибавка урожая от 10 до 15, 35, 45 и 50 % соответственно	-
50–200 (в составе гумата)	Картофель обработка семян [366, 367, 400]	Прибавка урожая от 10 до 60 % от контроля	-
100–10 000 (в модельном растворе)	Побеги сирени в растворе [388]	Повышение перокси- дазной (на 137,5 %) и полифенолоксидазной (на 31,3 %) активности	-
1000–3000 (в древесине)	Сосна обыкновенная ( <i>Pinus sylvestris</i> )[389]	Повышение экстрак- тивных веществ	-
1000–3600 (в древесине)	Береза повислая ( <i>Betula pendula</i> )[389]	Повышение экстрак- тивных веществ	-
1000–5000 (в хвое)	Сосна обыкновенная ( <i>Pinus sylvestris</i> ) [389]	Повышение перокси- дазной активности	-
10000 (модельный раствор)	Клетки культуры [182] ( <i>Dioscorea deltoidea</i> )	Увеличение массы до 2 раз от контроля	-
10000–20000 (модельный раствор)	Табак, рожь, редис, кольраби [382]	Ускорение роста	-
10000–20000 (внесение в почву)	<i>Tradescantia</i> (clon 02) [233]	Рост биомассы корней	Появление гигантских клеток
10000–40000 (внесение в почву)	<i>Tradescantia</i> (clon 02) [233]	-	Угнетение клеточно- го деления, мутации
30000–40000 (внесение в почву)	<i>Tradescantia</i> (clon 02) [233]	-	Ингибирование рос- та биомассы корней
100 000 (в растворе)	Проростки ели ( <i>Picea abies</i> ) [384]	-	Уменьшение длины гипокотиле и корня на 30–50%
500 000–50 000 000 (в растворе)	Семядольные хвоинки сосны ( <i>Picea abies</i> ) [387]	-	Снижение интенсивности фотосинтеза
10 000 000 (в растворе с ДМСО)	Корни лука ( <i>Allium cepa</i> ) [386]	-	Ингибирование митотической актив- ности, формы корней
200 000 000 (модельный опыт)	Кукуруза ( <i>Zea mays</i> ), корни-проростки [405]	Стимулирование и ингибирование синтеза белков в зависимости от фенола	

Систематизация результатов модельных и натуральных исследований эффектов Б(а)П на функции древесных, травянистых, агрокультурных растений показывает, что интенсивность влияния определяется концентрацией вещества, которую в первом приближении можно разделить на три диапазона.

Первый – *природный или физиологический* диапазон с растворимыми в воде концентрациями Б(а)П  $0,1-2 \cdot 10^2$  нг·дм<sup>-3</sup>, которые стимулируют многие физиологические реакции, не вызывая отклонений от нормы.

Второй – *переходный* диапазон концентраций Б(а)П  $2 \cdot 10^2-2 \cdot 10^4$  нг·дм<sup>-3</sup>, при которых активация метаболических процессов сменяется стабилизацией и даже ингибированием многих реакций. Эти концентрации близки к растворимым в воде, природным и ПДК вещества в почве.

Третий – *техногенный ингибирующий* или угнетающий диапазон высоких концентраций Б(а)П  $2 \cdot 10^4-2 \cdot 10^8$  нг·дм<sup>-3</sup>, которые превышают растворимые в воде и ПДК в почве, характеризуются предельным накоплением вещества в растении, ингибированием роста, синтеза, фотосинтеза, генетическими и клеточными изменениями до угнетения и гибели растений.

Зависимости стимулирования или ингибирования физиолого-биохимических реакций растений от концентрации Б(а)П в составе разных объектов могут быть соответственно природными метаболическими или защитными функциями организмов на влияние соединения биогенного и техногенного образования. С увеличением концентрации Б(а)П нарушаются процессы фотосинтеза, соотношения хлорофиллов «а» и «б», дыхания, активности ферментов, изменяется состав пигментов, уменьшается содержание углеводов, белков, аминокислот, тормозится синтез АТФ, разрушаются цитоплазматические мембраны с повреждением листьев и хвои (хлороз, некроз) с преждевременной дефолиацией.

Таким образом, в техногенных средах при высоких концентрациях Б(а)П нарушается метаболизм в растениях, стимулируется катаболизм белков, что приводит к снижению биологической продуктивности растений, необратимым изменениям жизнедеятельности фитоценозов.



## 5.8. Биогеохимическая активность Б(а)П

Система «среда обитания – растение» является основной для функционирования биосферы и биотического круговорота веществ. При установлении связи между средой и растениями, физиологической роли веществ и участия их в биогеохимических циклах, выявления организмов концентраторов и индикаторов определяют разные показатели (см. п. 5.1.2). Если для химических элементов они хорошо изучены [23, 234, 369, 406], то для органических веществ отсутствуют. Среди распространенных и биологически активных выделяются ПАУ, вопрос о роли которых «в жизни природы остается открытым» [182]. С целью установления биогенности и технофильности Б(а)П оценили его биогеохимические показатели в сравнении с разными элементами.

### 5.8.1 Природные (фоновые) содержания

Мерой сродства организма к элементам принят показатель биофильности, коэффициент которого ( $K_{БФ}$ ) равен отношению среднего содержания элемента в живом веществе ( $K_{ЖВ}$ ) к кларку этого элемента в литосфере ( $K_{Л}$ ):  $K_{БФ} = K_{ЖВ} / K_{Л}$ . Живое вещество представляет собой совокупность организмов с определенной массой, составом, энергией. Доминирующую долю массы живого вещества Земли образуют высшие растения Мировой суши, в основном деревья, так как масса живого вещества океана в сотни раз меньше, а масса животных не превышает 1 % от фитомассы [406]. Растительность суши состоит из 60 % воды, 38 % органического вещества и 2 % зольных элементов в сырой массе. При пересчете на сухую массу живое вещество представляет собой на 95 % органическое вещество и 5 % зольные элементы. Содержание элементов в живом веществе определяют на сырую и/или сухую массу, а также в золе растений и используют в качестве кларков биосферы для определения биофильности элементов относительно их кларков в литосфере [23, 369].

Аналогично элементам, оценили сродство растений к Б(а)П. Рассчитали средневзвешанные его содержания в литосфере (табл. 5.20) и в растениях как живом веществе (табл. 5.21) в основном по литературным данным.

Таблица 5.20 - Бенз(а)пирен в природных (фоновых) горных породах и почвах

Объекты и место отбора	Период наблюдений	Концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup> сух в-ва (n – число проб)	Литера- тура
<b>Горные породы (твердая земная кора, литосфера)</b>			
Кристаллическая порода на глубине около 5000 м	1975 г.	0,5 (n=1)	[4]
Вулканические пепел, лавы, грязи, котлы на п-ве Камчатка	1975-1978 гг.	2,1 (0,5–5,0) (n=11) 7,0 (5,4–8,0) (n=3) 1,5 (0,1–7,4) (n=11)	[4, 182]
Глубинные базальты Монголии	1982 г.	3,1 (0,08–12,0) (n=4)	[4, 39]
Породы и руды оловорудных месторождений Приморья	1985 г.	10,5 (0,03–0,5) (n=4)	[4, 39]
Минералы-спутники алмазов, осадочные породы Якутии	1989 г.	0,16 (0,006–45,7) (n=14)	[4, 39]
Порода алмазной свиты среднего карбона (угли) Донбасса	1985-1990 гг.	4,5 (0,12–48,4) (n=24)	[4, 39]
<b>Почвы разных типов и генетических горизонтов</b>			
Европа (Франция, ФРГ, Норвегия, Исландия, ЧССР)	1962-1972 гг.	32 (0,01–170) (n=13)	[37, 38]
Европа и Северная Америка (Болгария, Венгрия, ГДР, США)	1979-1992 гг.	14,5 (0,4–61,1) (n=18)	[2, 74]
Европа СССР (Прибалтика, Украина, РСФСР)	1971-1978 гг.	4,2 (0,01–22,4) (n=16)	[2, 4]
Эстонская ССР (с.-х. фон )	1972-1985 гг.	3,3 (0,3–7,8) (n=17)	[2, 4]
Азия СССР (Казахстан, Узбекистан, Таджикистан)	1971-1975 гг.	2,8 (0,1 – 9,3) (n=10)	[2]
Европа – Азия СССР. БЗ: Березинский, Баргузинский, Боровое, Приокско-террасный, Центрально-лесной, Кавказский, Астраханский, Сары-Челекский)	1983-1990 гг.	2,7 (0,05 – 43,5) (n=93)	[2, 4]
Разновозрастные почвы (100-1000 лет) Приэльбрусья	1985-1989 гг.	0,3 (0,1 – 0,5) (n=7)	[4, 9]
Почвы возраста до 10 тыс. лет, вечномерзлые, Чукотка	1975-1978 гг.	4,1 (3,0-5,3) (n=46)	[182]
Почвы возраста от 8 до 2500 тыс. лет, вечномерзлые, за полярным кругом	1975-1978 гг.	1,6 (0,4 – 5,9) (n=50)	[182]
Почва, торфяники п-ва Камчатка - вблизи вулканов	1975-1978 гг.	1,3 (0,3 – 5,0) (n=30) 6,3 (5,4 – 7,1) (n=4) 12,9 (11,2 – 14,6) (n=2)	[2, 182]
- Южная часть полуострова	2007-2008 гг.	0,2 (не обн. – 0,5) (n=59) 1,3 (0,5 – 5,0) (n=288) 5,6 (5,5 – 5,7) (n=2)	
Природный фон в литосфере в горной породе в почвах	1962-2008 гг.	3,0 (не обн. – 170) (n=727) 4,6 (0,006 – 48,4) (n=72) 2,8 (не обн. – 170) (n=655)	

Таблица 5.21 - Бенз(а)пирен в растениях природных (фоновых) территорий

Объекты и место отбора	Период наблюдений	Концентрация Б(а)П, мкг·кг <sup>-1</sup> сухого вещества (n – число проб)	Литера- тура
<b>Мхи, лишайники, травы, древесно-кустарниковые растения разных видов и органов</b>			
Биосферные заповедники СССР: Астраханский, Баргузинский, Березинский, Боровое, Кавказский, Центрально-лесной, Приокско-террасный и др.)	1979-1985 гг.	10,5 (0,1 – 91) (n=53)	[2]
Фоновые районы СССР	1979 г.	7,7 (1,1 – 16,4) (n=8)	[38]
Фоновые станции ГДР, Венгрии, ЧССР	1984 г.	19,4 (1,0 – 65,3) (n=12)	[2]
П-в Камчатка, о-в Кунашир	1975г.	2,3 (сл. – 5,0) (n=16) 7,2 (5,3-9,8) (n=5) 14,3 (11,7-16,4) (n=3)	[182]
Листья тополя	1975 г.	3,1 (n=15)	[267]
Листья березы	1975 г.	6,5 (n=28)	[267]
Листья Ивы	1979-1980 гг.	3,7 (1,4 – 7,2) (n=5)	[38]
Листья деревьев биосферных заповедников СССР, ФРГ, ГДР	1979-1985 гг.	5,0 (1,4 – 16) (n=59)	[2, 38]
Хвоя, листья, кора, древесина сосны и березы Южный Байкал	2003-2005 гг.	2,8 (0,6 – 4,1) (n=20)	[389]
Хвоя сосны, Южный Байкал	2005-2008 гг.	0,8 (0,2 – 1,8) (n=9)	[321]
<b>Сельскохозяйственные культуры</b>			
Зерновые и их семена, стебли и корни (зеленые)	1975-1978 гг.	6,7 (0,7 – 19,7) (n=9)	[182]
Овощи, масленичные, фрукты, зерновые разных сортов	1972-1975 гг.	1,9 (0,08 – 6,6) (n=143)	[182]
Зерновые, масленичные			
ФРГ, ГДР (фоновые)	1965-1971 гг.	0,65 (n=5)	[265]
СССР (фоновые)	1972-1975 гг.	0,15 (0,01 – 0,56) n=(125)	[37–39,
Эстонская ССР (клубни картофеля)	1972-1973 гг.	0,21 (0,03-0,40) (n=9)	74, 265]
Капуста, с.-х. районы СССР, ГДР, ФРГ	1972-1975 гг.	0,8 (n=16)	[2, 182]
Природный фон в биосфере (все объекты)	1965-2008 гг.	3,6 (не обн. – 91) (n=540)	
надземные органы растений		6,7 (не обн. – 91) (n=233)	
надземные и подземные органы с.-х. культур		1,2 (0,01 – 19,7) (n=307)	

Средневзвешанные содержания Б(а)П в природных литосфере и в живом веществе сопоставимы между собой и близки общепринятым фонам в почве и растениях (см. табл. 1.4). Содержания Б(а)П в растительном материале подтверждают ранее найденное различие концентраций Б(а)П в надземных органах разных видов растений и в подземных органах агрокультур, которое по полученным данным составляет до пяти раз. Оно обусловлено разными интенсивностями поступления вещества соответственно из атмосферы и почв. При этом в растениях практически всегда находят Б(а)П, экзо- и/или эндогенное происхождение которого дискутируется, но факт его присутствия позволяет говорить о природном фоне Б(а)П в живом веществе.

### **5.8.2 Показатели биогенности**

Найденные средневзвешанные природные содержания Б(а)П в литосфере и живом веществе использовали для расчета коэффициента биофильности в сравнении с некоторыми химическими элементами (табл. 5.22).

Таблица 5.22 – Биофильность Б(а)П и элементов в природных средах

Бенз(а)пирен и элементы	Фон (кларк) литосферы, мкг·г <sup>-1</sup>	Фон (кларк) живого вещества, мкг·г <sup>-1</sup> сух. в-ва	Коэффициент биофильности
<b>Б(а)П</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0036</b>	<b>1,20</b>
C	170	463000	2723
N	20	19000	950
H	1000	67000	67
O	460000	396000	0,86
S	3000	4800	1,60
B	70	25	0,36
P	1000	2000	2
Zn	87	50	0,57
Ca	29600	15000	0,51
Mn	900	240	0,27
Cu	65	10	0,15
Pb	9	2,5	0,28
As	1,9	0,12	0,06
Cr	120	1,8	0,015
V	190	1,5	0,008
F	600	3,5	0,006

Примечание. Кларки элементов в литосфере приведены для континентальной земной коры (без осадочной оболочки), в живом веществе – для растений Суши на сух. вещ-во по работе [406].

По степени биофильности элементы классифицируют на четыре группы [23]. Первая – с величинами коэффициентов более 1,0 включает самые биофильные незаменимые элементы для организмов (C, N, H, Cl, S, P). Вторая группа имеет коэффициенты в диапазоне от 0,1 до 1,0, куда входят высоко биофильные (O, B, J, Se, Zn, Mo, Ca, K, Mn, Cu, Mg и др.). Третья (0,01–0,1) и четвертая (0,001–0,01) группы включают соответственно незаменимые биогенные и токсичные элементы. Значение коэффициента  $K_{БФ}$  Б(а)П высокое в сравнении с токсичными элементами (Pb, As, Cr, V, F), близкое ко второй группе биофильности элементов и к линии биофильности элементов в логарифмическом масштабе кларков земной коры и живого вещества, равной  $10^0$ , где расположены высоко биофильные физиологически незаменимые в организме элементы O, S, Cl, P, Zn, B по данным в работе [23].

Показателем, оценивающим избирательность поглощения веществ организмом, является биотичность, коэффициент которой ( $K_{БТ}$ ) равен отношению содержания элемента в сухом веществе организма ( $C_{ЖВ}$ ) к кларку в живом веществе ( $K_{ЖВ}$ ):  $K_{БТ} = C_{ЖВ} / K_{ЖВ}$ . Для трех групп растений и содержаний в них Б(а)П и элементов [234, 407–409] рассчитаны  $K_{БТ}$  (табл. 5.23). По всем группам растений самые высокие значения коэффициентов у Б(а)П. Это можно объяснить тем, что их расчеты сделаны по концентрациям веществ на сухую массу растений, в которой преобладает органическое вещество с большим сродством к органической молекуле Б(а)П. Значения  $K_{БТ}$  Б(а)П находятся в пределах одного порядка величин с биогенными элементами, одинаково снижающимися в ряду растений: травы и кустарники, деревья, агрокультуры.

С учетом избирательного поглощения растениями элементов, содержание их в сухом живом веществе и в золе значительно отличается от среднего содержания в Земной коре. Поэтому для оценивания интенсивности поглощения элементов растениями Б.Б. Польшов и А.И. Перельман [23] предложили коэффициент биологического поглощения ( $A_x$  или  $K_{\delta}$ ), который равен отношению содержания элемента в зольном растительном остатке ( $C_{pz}$ ) к его количеству в почве ( $C_n$ ):  $K_{\delta} = C_{pz} / C_n$ .

Таблица 5.23 – Биотичность Б(а)П и элементов в растениях природных экосистем

Элементы	Содержание Б(а)П (мкг·кг <sup>-1</sup> ) и элементов (мг·кг <sup>-1</sup> ) на сухое вещество			Коэффициент биотичности (относительно живого вещества)		
	хвоя, листья деревьев	кустарник и травы	агро-культуры	хвоя, листья деревьев	Кустарник и травы	агро-культуры
Б(а)П	5,3* (3,1–6,5)	9,9 (0,1–91)	1,2 (0,01–19,6)	1,5	2,8	0,33
Mn	354 (81–778)	387 (61–1116)	13,9 (1,7–37,6)	1,5	1,6	0,058
Cu	5,4 (2,2–16,5)	7,4 (2,8–14,5)	3,5 (0,8–7,5)	0,54	0,74	0,35
Zn	26,2 (2,7–135)	-	16,9 (3,6–31,8)	0,52	-	0,34
Ni	2,8 (0,5–6,5)	3,7 (1,5–8,2)	0,37 (0,05–0,84)	1,38	1,85	0,19
V	0,8 (0,3–2,0)	1,2 (0,7–1,9)	1,4 (0,9–1,7)	0,53	0,80	0,93
Pb	0,8 (0,5–1,7)	1,4 (0,6–3,7)	0,025 (0,003–0,1)	0,32	0,56	0,01
Cr	1,6 (0,3–12,6)	-	0,14 (0,08–0,35)	0,90	-	0,08

Примечание. \* Среднее арифметическое (мин. – макс.). Прочерк «-» – нет данных.

Современные оценки распределения элементов в растениях среднего состава золы живого вещества и состава почв позволяют определить средние значения  $K_{\delta}$ . В зависимости от величины интенсивности поглощения элементов растениями от кларка литосферы предложены ряды биологического накопления с разными коэффициентами [234]: более 100 – (I) энергичное накопление (J, Br, Cl, S); 10–100 – (II) интенсивное и среднее накопление (B, P, As, Zn, Mo, Ag, Au); 0,7–10 – (III) слабое накопление и сильный захват (Mn, Ba, Cu, Pb, Ni, K, Mg); менее 0,7 – (IV) средний, слабый и очень слабый захват (V, Cr, Be, Fe, F). Коэффициенты  $K_{\delta}$  тесно связаны с физиологической активностью элементов в растениях – незаменимая роль элементов B, S, Zn, P, Mn, Ca, Cu, K характеризуются высокими значениями  $K_{\delta}$ .

Сродство молекулы Б(а)П и элементов к органическому веществу и золе растений разные. Поэтому расчеты коэффициентов  $K_{\delta}$  для сравнительных оценок поглощаемых компонентов провели в двух вариантах – в золе и в сухом веществе растений для кларка в почве. Концентрации Б(а)П в сухой массе и химических

элементов в золе растений пересчитывали соответственно на золу и сухую массу из состава сухого вещества – 95 % органического и 5 % минерального (зола). Коэффициенты поглощения Б(а)П, рассчитанные на золу растений, имели интенсивное и среднее накопление (II), а на сухое вещество растений – слабое накопление и сильный захват (III), что было сопоставимо с самыми интенсивными незаменимыми и биофильными элементами (табл. 5.24).

Таблица 5.24 – Состав, коэффициенты поглощения ( $K_b$ ), активность Б(а)П и химических элементов в природной системе «почва – растение» [23, 234, 369]

Элементы, вещество (активность)	Среднее содержание, мкг·г <sup>-1</sup>			Коэффициент, $K_b$		Интенсивность	
	почва	в золе растений	на сухое вещество	в золе	на сухое вещество	в золе	на сухое вещество
Б(а)П (стимулятор роста)	0,0028	0,0720	0,0036	26	1,28	II	III
В (незаменим)	10	420	21	42	2,1	II	III
Zn (незаменим)	50	900	45	18	0,9	II	III
J (незаменим)	5	50	2,5	10	0,5	II	IV
Mn (незаменим)	850	7500	380	8,8	0,45	III	IV
As (активен)	5	30	1,5	6,0	0,3	III	IV
Pb (активен)	10	10	0,5	1,0	0,05	III	IV
F (активен)	200	30	1,5	0,15	0,0075	IV	IV
Cr (токсичен)	200	28	1,4	0,14	0,007	IV	IV
Hg (токсичен)	0,03	0,009	0,00045	0,30	0,015	IV	IV

Коэффициенты биологического поглощения оценивают потенциальную биогеохимическую подвижность элементов. Более объективную оценку дает сравнение сухого вещества растений и подвижных, доступных для них форм веществ и элементов, извлекаемых из почв водными растворами. Данную интенсивность процесса характеризуют коэффициентом биогеохимической подвижности  $V_x$  [234, 369], который равен отношению содержания элемента в

сухом веществе растений к концентрации подвижных и доступных для растений форм, например, солевых и органоминеральных водных растворов. Показатель характеризует подвижные доступные формы элементов растениям.

В случае Б(а)П его поступление в растение зависит от растворимости в воде, которая по разным оценкам варьирует в диапазоне от 0,11 до 10 мкг·дм<sup>-3</sup> (или мкг·кг<sup>-1</sup>) (см. табл. 1.4). Для средней растворимости Б(а)П в воде коэффициент  $Vx=3,6 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1} / 4,6 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1} = 0,8$  показывает высокую долю доступности вещества растениям. Для содержания Б(а)П в сырой массе растений коэффициент  $Vx=1,4 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1} / 4,6 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1} = 0,3$ . Таким образом, для сухой и сырой массы растений биогеохимическая подвижность Б(а)П может составлять значительные доли поступления вещества с водными растворами.

Биогеохимические показатели Б(а)П типа коэффициентов биофильности, биотичности, биологического поглощения и биогеохимической подвижности сопоставимы с таковыми биогенных элементов. Биогенность Б(а)П дополняется его физиологической активностью, проявившейся в стимулировании роста растений для растворимых в воде концентраций (см. п. 5.7). Количественные оценки биогенности Б(а)П для растений показывают возможную его роль в эволюции фитоценозов, которые постоянно контактируют с природными ПАУ.

В техногенных экосистемах наблюдают негативные реакции растений в виде ингибирования многих физиолого-биохимических процессов. В работах [182, 243, 244] полагают, что ПАУ – возможный фактор риска изменений, происходящих при формировании экогенеза и нарушения экосистем.

### ***5.8.3 Технофильность и экологический риск***

Известные массы земной коры, почвы, живого вещества [23, 369, 406] и найденные в них фоновые содержания Б(а)П позволяют оценить его валовые количества в объектах биосферы (табл. 5.25). Масса Б(а)П в живом веществе и его годовой продукции одного порядка величин с техногенным образованием, которое неравномерно распределено по территориям [319] и требует оценки влияния техногенеза на устойчивость системы «среда обитания – растение».



Таблица 5.25 – Бенз(а)пирен в абиогенных и биогенных объектах биосферы

Объект Биосферы	Масса объекта, т	Фон Б(а)П, вес. % сух. в-ва	Масса Б(а)П в объекте, т
Земная кора	$2,86 \cdot 10^{19}$ [23]	$4,6 \cdot 10^{-7}$ %	$1,32 \cdot 10^{11}$
Почва	$1,65 \cdot 10^{14}$ [369]	$2,8 \cdot 10^{-7}$ %	$4,62 \cdot 10^5$
Живое вещество	$7,38 \cdot 10^{11}$ [406]	$3,6 \cdot 10^{-7}$ %	$2,60 \cdot 10^3$
Продукция растений	$0,6 \cdot 10^{11}$ т/год [406]	$3,6 \cdot 10^{-7}$ %	$0,22 \cdot 10^3$ т/год
Техногенное образование	-	-	$5,044 \cdot 10^3$ т/год [68]

Интенсивность техногенеза оценивают показателями технофильности и деструктивной активности. Первый отражает долю добычи и/или использования элемента относительно его кларка в земной коре, а коэффициент технофильности ( $K_T$ ) равен отношению ежегодной добычи элемента ( $\text{т} \cdot \text{год}^{-1}$ ) к его кларку в литосфере (%). В случае Б(а)П учитывается антропогенная масса вещества в сравнении с природной. Используя техногенное образование Б(а)П в мире (см. табл. 5.25), определили коэффициент, который оказался сравним с самыми технофильными элементами ( $K_T$ ): С ( $1 \cdot 10^{11}$ ), Сl ( $3 \cdot 10^{10}$ ), **Б(а)П** ( $1 \cdot 10^{10}$ ), Рb ( $2 \cdot 10^9$ ), Hg ( $1 \cdot 10^9$ ), Zn ( $4 \cdot 10^8$ ), Mn ( $6 \cdot 10^7$ ), F ( $2 \cdot 10^7$ ), Mg ( $1 \cdot 10^6$ ), V ( $8 \cdot 10^5$ ) [23]. Показатель деструктивной активности ( $D$ ) характеризует способность организмов использовать для своей жизнедеятельности элементы относительно образующихся в процессе техногенеза. Его находят как отношение техногенного количества, извлекаемого или образующегося, к количеству, которое затрачивается на создание продукции. Чем больше извлекается или создается техногенного элемента относительно потребляемого количества живыми организмами, тем соответственно больше коэффициент и опасность элемента для живого. По оценкам работы [410] деструктивная активность элементов снижается в следующем ряду: Hg ( $n \cdot 10^4$ ); Cd, F ( $n \cdot 10^3$ ); Pb, As, U ( $n \cdot 10^2$ ); Se, Be, В, Sn ( $n \cdot 10$ ). Для большинства биогенных незаменимых элементов глобальный показатель деструктивной активности меньше единицы. Коэффициент  $D$  для Б(а)П найден как отношение его ежегодного техногенного образования к количеству, содержащемуся в годовой продукции растений Мировой суши с учетом

биопродукции и фона в живом веществе (см. табл. 5.25). Деструктивная активность Б(а)П равна 23, что превышает таковые многих биогенных элементов.

Таким образом, в условиях техногенеза Б(а)П характеризуется высокой технофильностью и деструктивной активностью, которые возрастают в зонах локальных и региональных геохимических аномалий. Степень данной опасности попытались оценить по величине экологического риска для системы «почва – растение», которая влияет на устойчивость экосистем. В качестве критерия потенциального экологического риска взяли зависимости «доза (концентрация) – эффект» и определили из них фактор канцерогенного потенциала (SF) [16]. Он соответствует степени увеличения эффекта воздействия от дозы и выражается в единицах (доза)<sup>-1</sup>. В агроэкосистеме «почва – растение» был найден не только стимулирующий эффект Б(а)П в составе препаратов гуматов на растительные культуры, но и ингибирующий с увеличением концентрации вещества в почве [368]. Из линейных зависимостей доли снижения роста урожайности растений (относительно максимального прироста) от концентрации Б(а)П в водных растворах рассчитаны факторы наклона SF, которые оказались разными для условий корневой (из почвы) и внекорневой (опрыскивание раствором) подкормки растений и равными соответственно 2,04 и 0,023 (нг·дм<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup>. Потенциальный риск Б(а)П определен умножением фактора канцерогенного потенциала (SF) на среднюю дозу (D) воздействия: R=SF·D. Дозами были концентрации Б(а)П в почве и атмосфере с пересчетом их на водные растворы. Для почв надо знать поступление из них вещества в водные растворы, в которых концентрацию Б(а)П ( $C_{БП\ H_2O}$ ) рассчитывают по формуле  $C_{БП\ H_2O} = C_{БП\ почва} / K$ , где  $C_{БП\ почва}$  – концентрация Б(а)П в почве, нг·кг<sup>-1</sup>;  $K$  – коэффициент распределения вещества в системе н-октанол:вода ( $K = C_{БПокт} / C_{H_2O}$ ), равный  $1,1 \cdot 10^6$  (см. табл. 1.4). Экстраполяция содержания Б(а)П в почве  $C_{БПпочва}$  с таковой в н-октаноле ( $C_{окт.}$ ) допустима вследствие высокого сродства соединения к органическим веществам почв.

При некорневой подкормке, в которой вещество поступает в растение путем его опрыскивания водным раствором, учитывают загрязнение атмосферы.

Допустили, что из нее вещество может поступать в растение в виде водных (дождевых) потоков. Концентрации Б(а)П в атмосфере  $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$  выражали в единицах  $\text{нг}\cdot\text{дм}^{-3}$ . С помощью данного подхода и известных средних концентраций Б(а)П в почвах и атмосфере рассчитали концентрации канцерогена в водных растворах и использовали их как дозы воздействия с последующим расчетом величин риска ингибирования роста растений в агроэкосистемах в зависимости от загрязнения объектов среды. Сравнение полученных значений рисков для условий корневой и некорневой подкормки растений показало (табл. 5.26), что риски ингибирования роста агрокультур из загрязненных почв на три порядка выше, чем из атмосферы.

Таблица 5.26 – Риск ингибирования роста агрокультурных растений от максимального прироста под действием Б(а)П в загрязненных средах

Экосистема (фон, ПДК)	Концентрация Б(а)П в объекте		Концентрация Б(а)П в воде из объекта		Риск снижения роста растений в условиях	
	почва, $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$	атмосфера, $\text{нг}\cdot\text{м}^{-3}$	почва, $\text{нг}\cdot\text{дм}^{-3}$	атмосфера, $\text{нг}\cdot\text{дм}^{-3}$	для почвы	для атмосферы
Природная (фон)	1,8	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0001	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Агроэкосистема (фон) (ПДК) (5 ПДК)	7,0 20,0 100	1,0	$6,4 \cdot 10^{-3}$ $18 \cdot 10^{-3}$ $91 \cdot 10^{-3}$	0,001	$13 \cdot 10^{-3}$ $37 \cdot 10^{-3}$ $182 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-6}$
Урбоэкосистема (10 ПДК)	200	10	$182 \cdot 10^{-3}$	0,010	$364 \cdot 10^{-3}$	$230 \cdot 10^{-6}$
Техносфера (25 ПДК)	500	25	$455 \cdot 10^{-3}$	0,025	$910 \cdot 10^{-3}$	$575 \cdot 10^{-6}$

Значения рисков для фоновых почв и атмосферы являются приемлемыми, относительно которых оценивается степень изменения техногенных экосистем.

### 5.9 Система «вода – гидробионты»

Распределение ПАУ в системе «вода – гидробионты» изучали на эндемичных байкальских видах: водоросль нителла (*Nitella sp.*) и пресноводная губка (*Lubomirskia baicalensis*). Губка представляет собой симбиоз животного, микроводорослей и микроорганизмов, которые не разделяли между собой.

Для проведения модельных экспериментов отработали методику приготовления растворимых в воде концентраций ПАУ ( $\text{мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ ): нафталин ( $\sim 100$ ), антрацен ( $\sim 10$ ), пирен ( $\sim 100$ ), Б(а)П ( $\sim 0,1-1$ ) путем введения по каплям раствора вещества в этаноле объемом  $1-10 \text{ см}^3$  в воду соответственно объемом  $1-10 \text{ дм}^3$  при постоянном перемешивании. Кинетику расходования вещества в водном растворе изучали без (контроль) и в присутствии гидробионтов. Из воды объемом  $50-200 \text{ см}^3$  и тканей организмов экстрагировали ПАУ н-гексаном, который после упаривания анализировали методами НТЛ и ВЭЖХ.

В системе «вода – гидробионты» для растворимых в воде концентраций ПАУ наблюдается взаимное влияние между соединениями и организмами. В модельных условиях гидрофиты как отдельно (водоросли нителла), так и в составе симбиотических сообществ (губка пресноводная байкальская) распределяют вещества в компонентах модельной системы.

Из водных растворов ПАУ расходуются с наибольшими скоростями в начальный период, обычно  $0,5-6$  часов (рис. 5.16–5.19). При этом скорость убыли, например, Б(а)П в присутствии гидробионтов превышает таковую без них, оцененную в условиях автоокисления (контроль) величиной  $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [411]. Уменьшение содержания ПАУ в воде с гидробионтами составляет  $90-95 \%$  от исходного количества в течение  $1-7$  суток. Интенсивность убыли веществ прямо зависит от их гидрофобности (растворимости) (см. рис. 5.19), биомассы гидробионта, его вида. В контрольных опытах более растворимые в воде нафталин, антрацен, пирен практически не расходуются по сравнению с Б(а)П. К контролю близкие результаты с инактивированными организмами (см. рис. 5.17). Способность гидробионтов извлекать ПАУ из воды является одним из механизмов самоочищения вод от канцерогенных соединений.

Удаленные из воды ПАУ обнаруживаются в тканях гидробионтов, которые в процессе своей жизнедеятельности их поглощают, накапливают и могут включать в окислительный метаболизм.

На примере системы «вода – водоросли *Nitella sp.*» по окончании опыта через  $7$  суток проведена оценка баланса Б(а)П в компонентах системы.

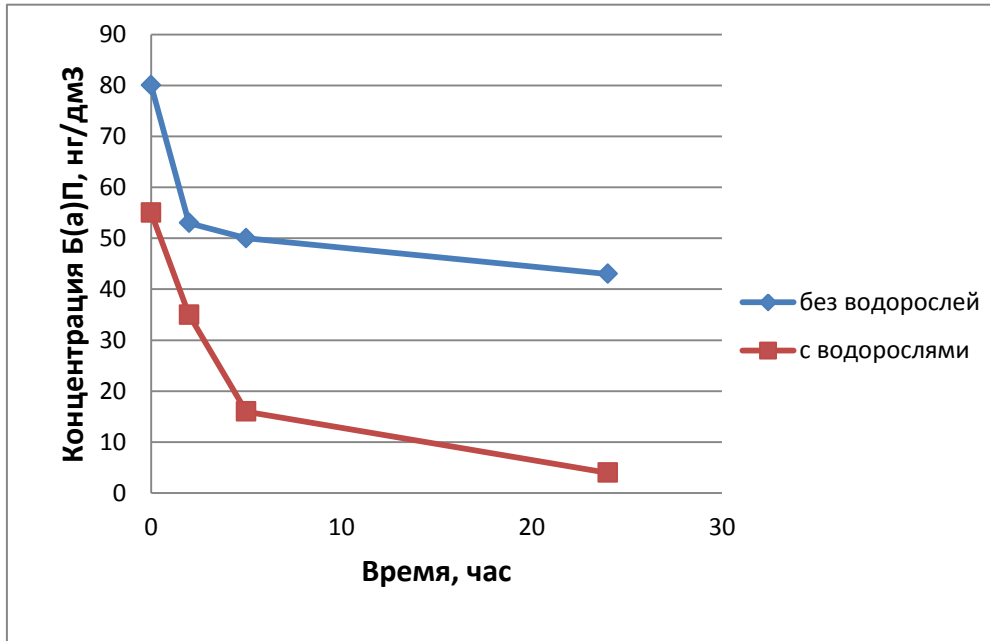


Рисунок 5.16 – Кинетические кривые расщедования Б(а)П в водном растворе без и в присутствии водорослей *Nitella* sp. ( $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ )

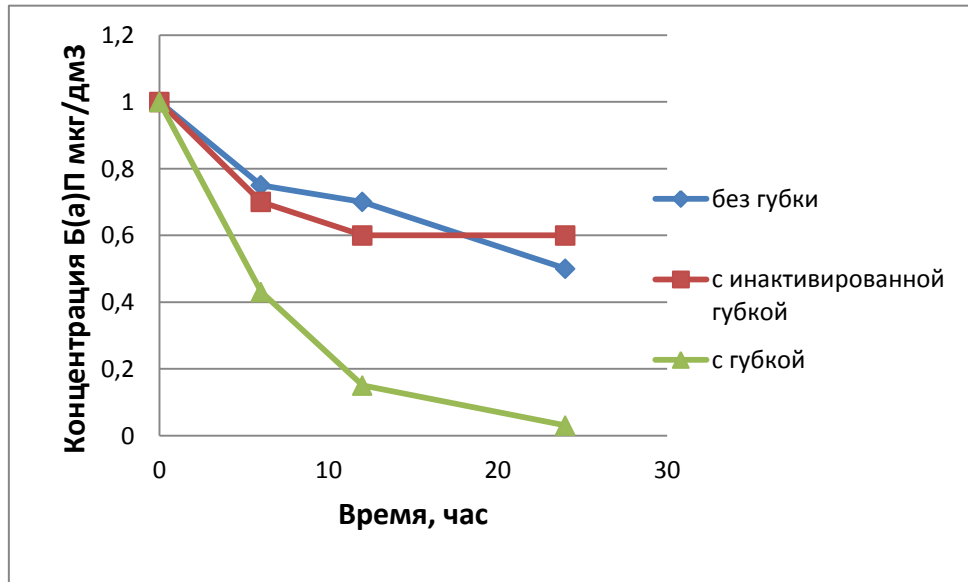


Рисунок 5.17 – Кинетические кривые расщедования Б(а)П в водном растворе без и в присутствии инактивированной и жизнедеятельной пресноводной губки *Lubomirskia baicalensis* ( $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ )

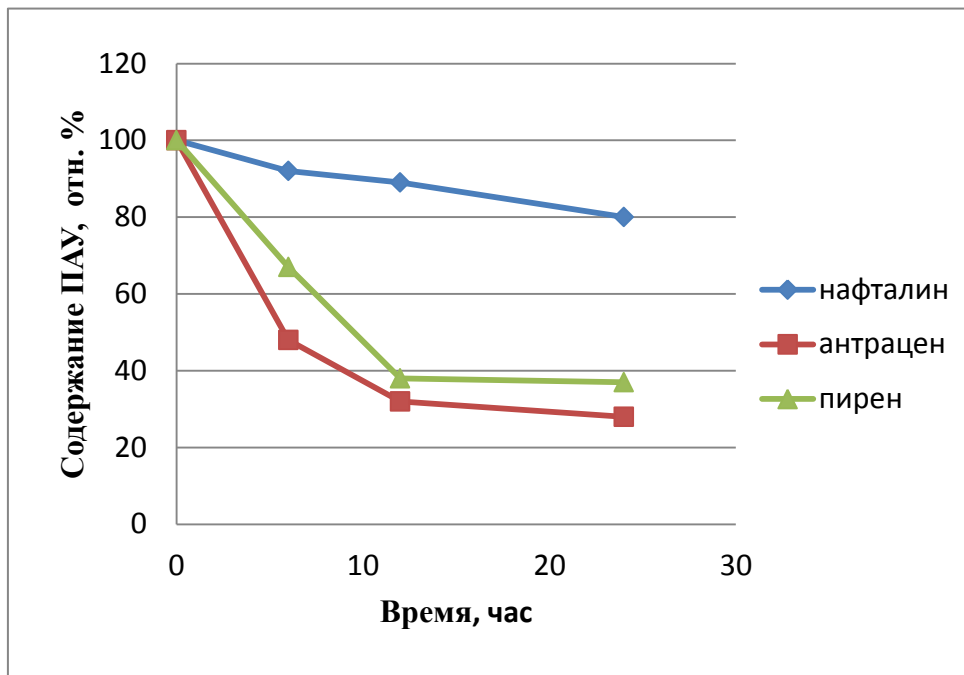


Рисунок 5.18 – Кинетические кривые расщедования нафталина ( $130 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ ), антрацена ( $15 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ ), пирена ( $15 \text{ мкг} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) в водном растворе в присутствии пресноводной губки *Lubomirskia baicalensis* ( $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ )

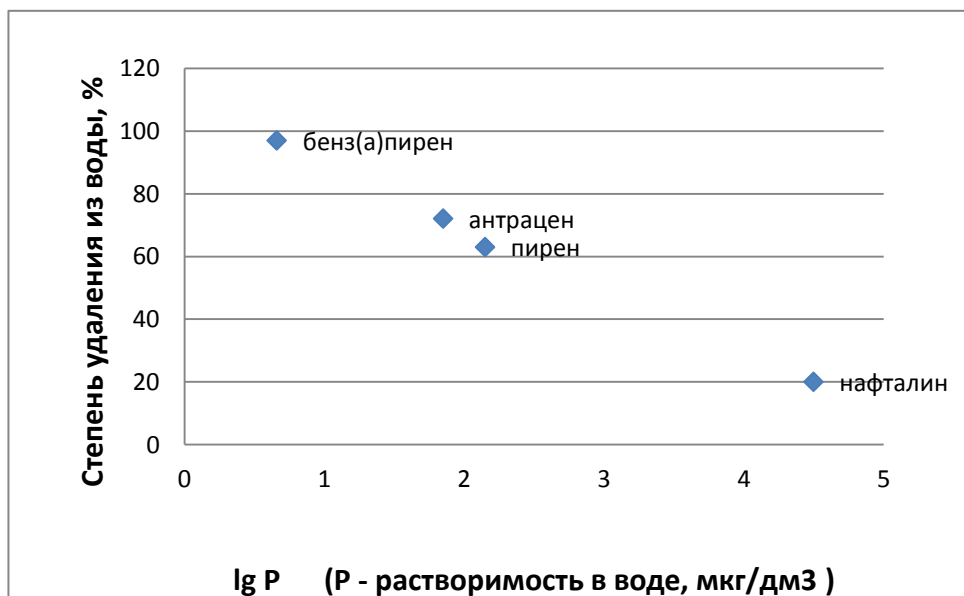


Рисунок 5.19 – Зависимость удаления из воды ПАУ за 24 часа контакта с пресноводной губкой *Lubomirskia baicalensis* ( $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) от растворимости соединения ( $r_{xy} = -0,998$ ;  $\alpha < 0,01$ )

Показано, что от введенного количества Б(а)П ( $165 \pm 30$  нг) до 17 % ( $30 \pm 8$  нг) накапливается в биомассе водорослей, около 5 % ( $8 \pm 3$  нг) остается в растворе после опыта. Таким образом, около 80 % от исходного количества вещества превращается под действием физико-химических и биологических факторов. В водном растворе с водорослью определены продукты окисления Б(а)П-хиноны. Вероятное превращение ферментативное окисление. Кинетику его изучали (см. п. 5.5) в модельных водных растворах на примере белкового препарата с о-ДФО активностью, выделенного из *Nitella* sp. Роль оксидоредуктаз водорослей в превращении Б(а)П подтверждают исследования разных видов гидрофитов Балтийского моря [3, 205] в модельных экспериментах с избирательным ингибированием активности ферментов водных растений.

В тканях байкальской губки ПАУ, особенно Б(а)П, прочно удерживаются, накапливаясь с эффектами насыщения и превращения физико-химического и, возможно, биохимического. С инактивированной губкой расходование Б(а)П из воды было близко к контролю с небольшим накоплением вещества на поверхности организма. В целом, удаление Б(а)П из воды под действием пресноводной губки превосходит таковое контрольного опыта (табл. 5.27).

Таблица 5.27 – Баланс Б(а)П в модельной системе «вода – губка *Lubomirskia baicalensis*» ( $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  сырой массы) жизнедеятельная (I), инактивированная (II)

Время контакта, Час	Содержание бенз(а)пирена, мкг					
	Вода		Губка		убыль из системы	
	I	II	I	II	I	II
0	$3 \pm 1$	$3 \pm 1$	0	0	0	0
6	$1,3 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,2$	-	$1,1 \pm 0,3$	-
12	$0,5 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,3$
24	$0,10 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,8$	$0,4 \pm 0,2$

Изучение влияния ПАУ на байкальскую губку показало изменение в ней общего состава жирных кислот. Их определяли в хлороформно-гексановых экстрактах в виде метиловых эфиров методом хроматографии [206]. В смеси растворимых в воде концентраций ПАУ (нафталин, антрацен, пирен, Б(а)П) не

отмечено изменения суммарного содержания жирных кислот. Но относительно контроля наблюдаются достоверные увеличения до 2–4 раз в составе общего пула липидов содержания полиненасыщенных кислот, таких как C20:6, C20:5, C22:6 и C26:3. Способность губки *Lubomirskiabaikalensis* к накоплению гидрофобных ПАУ, специфическому изменению качественного состава жирных кислот выделяют ее как перспективный биоиндикатор при мониторинге водных экосистем.

### 5.10 Выводы

1. Предложены методические подходы к оцениванию распределения в системе «среда обитания – растение» вещества в зависимости от его концентрации в субстрате: 1) аппроксимация кривых накопления растением вещества ( $C_p$ ) от его концентрации в среде ( $C_n$ ) по линейным и адсорбционным Фрейндлиха и Лэнгмюра функциям  $C_p=f(C_n)$ , из которых определяют *концентрационные показатели* ( $a$ ,  $^1K_p$ ,  $K_p$ ,  $C_\infty$ ); 2) определение *коэффициентов поглощения* ( $K_\delta=C_p/C_n$ ) в виде чувствительных и предельных значений при заданных соответственно низких и высоких концентрациях вещества в среде из функций  $K_\delta=f(C_n)$ . Показатели повышают точность сравнительных оценок, дают надежную информацию о механизме распределения вещества, о потенциале растений в самоочищении среды.

2. Определены концентрационные показатели и коэффициенты  $K_{\delta БП}$  Б(а)П для древесных, травянистых и агрокультурных растений в природных и техногенных системах «атмосфера – почва – вода – растение». Показано, что по градиенту загрязнения среды высокие значения показателей Б(а)П типа  $a$  и  $K_{\delta БП}$  сменяются менее интенсивными  $K_p$  и  $K_{\delta БП}$  и далее предельными  $C_\infty$  и  $K_{\delta \infty}$ . Значения  $C_\infty$  Б(а)П уменьшаются от надземных органов растений (0,9–167  $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) к подземным и репродуктивным (0,2–0,7  $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ), соответствующим концентрациям растворимым в воде. Аналогичная закономерность уменьшения интенсивности накопления Б(а)П разными видами растений и их органами установлена по коэффициентам  $K_{\delta БП}$ : надземные органы



многолетних и однолетних растений (0,9–19,8), хвоя хвойных (0,6–10,4) и листья лиственных (0,5–3,3) деревьев, надземные органы (0,08–5,9) и корнеклубнеплоды агрокультур (0,04–0,1), семена масленичных и зерно зерновых (0,02–0,04). По значениям  $K_{блп}$  Б(а)П относится к «интенсивно накапливаемому» в надземных и «слабого захвата» в подземных органах растений согласно принятой шкале активности для химических элементов.

Накопление Б(а)П в надземных органах растений, длительно загрязняющихся из атмосферы и содержащих не удаленные с поверхности тканей частицы, произрастающих на загрязненных непахотных почвах и относящихся к вегетативным органам по сравнению с подземными и репродуктивными зависит от *абиотических факторов*: 1) интенсивности поступления Б(а)П в надземные и подземные органы растения в соответствии с его высокой гидрофобностью и низкой растворимостью в воде, определяющих поступление вещества из атмосферы и почвы; 2) концентрации Б(а)П, которая формирует механизм предельного накопления, близкого к растворимости вещества в воде, особенно, в органах не контактирующих с загрязненными средами и высоким содержанием липидов; 3) превращения Б(а)П, которое регулирует его накопление в растении. Установлено окисление растворимых в воде (25–500 нг·дм<sup>-3</sup>) концентраций Б(а)П растительными фенолоксидазой и пероксидазой с константами  $k_{кат}/K_M$  (2,1–2,9)·10<sup>3</sup> М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, превышающими константу автоокисления вещества в воде (1,8 М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>).

3. Определены коэффициенты поглощения надземными органами растений ПАУ ( $K_{блпAU}$ ) в зависимости от экологических факторов. Показано, что, абиотическими факторами, определяющими интенсивность поглощения ПАУ, являются их концентрация в среде обитания и физико-химические свойства. Найдены прямые зависимости коэффициентов  $K_{блпAU}$  от парциального давления паров (летучесть), растворимости в воде и обратные связи от гидрофобности, реакционной способности ПАУ. Влияние биотических факторов вида, сорта растений выражено слабее относительно абиотических.

4. Проведена сравнительная оценка интенсивности распределения ПАУ и элементов в природных и техногенных системах «почва – растение». Показано, что по значениям показателей  $(a, C_{\infty})$  и коэффициентов поглощения  $K_0$  биогеохимическая активность Б(а)П уступает биофильным Mn, Zn, Cu, Ni и подвижным F элементам, но превышает токсичные As, Pb, Cd, Hg. С биофильными элементами сопоставимы поглощения растениями 3,4-ядерных ПАУ, имеющих высокие парциальные давления паров и растворимость в воде.

5. Установлена фитоактивность Б(а)П в составе разных объектов.

Показано, что с накоплением растворимых в воде концентраций Б(а)П в растениях стимулируется пероксидазная активность (хвоя сосны), синтез экстрактивных полярных низкомолекулярных (древесина сосны и березы) и дубильных (травы) веществ, которые выполняют ростовые и защитные функции. Влияние Б(а)П в составе древесины на ее деструкцию под действием лигнин- и целлюлозоразрушающих грибов (соответственно грибы белой *Trametes hirsute* и бурой гнили *Fomitopsis pinicola*) в модельных экспериментах имеет по показателям содержания лигнина и целлюлозы, потери массы древесины и образованию экстрактивных веществ разные эффекты – ингибирование для сосны и стимулирование для березы. Аналогичные биохимические и морфофизиологические изменения проявляются в хвойных и лиственных деревьях на загрязненных почвах.

Установлено влияние Б(а)П в составе гуматосодержащих препаратов на рост агрокультурных растений и их урожайность в зависимости от концентрации и способа обработки растений. С увеличением содержания Б(а)П воздействие стимулирование сменяется стабилизацией и/или ингибированием. Диапазон активно действующих концентраций Б(а)П  $150\text{--}200 \text{ нг}\cdot\text{дм}^{-3}$  найден для предпосевного способа обработки семян, меньший  $3\text{--}10 \text{ нг}\cdot\text{дм}^{-3}$  – для некорневой (опрыскивание), и самый низкий  $0,1\text{--}0,3 \text{ нг}\cdot\text{дм}^{-3}$  – для корневой (гидропонной) подкормки растений. Предложены один из возможных механизмов активности гуматов как стимуляторов роста растений и эффективный способ тестирования препаратов по определению в них Б(а)П.

Систематизированы физиолого-биохимические реакции растений в зависимости от концентрации Б(а)П с выделением трех диапазонов действия: физиологический природный стимулирующий ( $0,1-2 \cdot 10^2$  нг·дм<sup>-3</sup>), переходный ( $2 \cdot 10^2-2 \cdot 10^4$  нг·дм<sup>-3</sup>) и техногенный ингибирующий ( $2 \cdot 10^4-2 \cdot 10^8$  нг·дм<sup>-3</sup>).

6. Оценены природные (фоновые) содержания Б(а)П в литосфере и живом веществе, равные соответственно 3,0 и 3,6 мкг·кг<sup>-1</sup> на сухое вещество, с помощью которых рассчитаны коэффициенты биофильности (1,2), биотичности (0,33–2,8), поглощения уровня «слабого накопления и сильного захвата» (1,28), подвижности (0,3–0,8). Значения биогеохимических показателей и активность в стимулировании роста растений определяют Б(а)П как биологически активное органическое вещество в природной системе «среда обитания – растение».

Коэффициенты технофильности ( $1 \cdot 10^{10}$ ) и деструктивной активности (23) в сравнении с химическими элементами характеризуют Б(а)П как высоко технофильное соединение с большой деструктивной активностью в техногенных средах. При переходе от природных к техногенным системам активация физиолого-биохимических процессов у растений под действием Б(а)П сменяется ингибированием, что создает экологический риск для биологической продуктивности фитоценозов, особенно агроэкосистем «почва – растение» в зонах канцерогенных геохимических аномалий.

7. Изучено распределение ПАУ в системе «вода – гидробионты». Показано, что в присутствии харовых водорослей *Nitella* sp. и пресноводной байкальской губки *Lubomirskia baikalensis* убыль из водных растворов Б(а)П превышает его физико-химическое окисление с константой  $1,85 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Распределение растворимых в воде концентраций ПАУ представляет собой их активное поглощение, накопление, биохимическое (ферментативное) окисление гидрофитами в зависимости от вида растения, природы соединения. Установлено, что ПАУ в тканях байкальской губки изменяют в ней липидный состав с увеличением содержания полиненасыщенных жирных кислот. Взаимные влияния ПАУ и гидрофитов указывают на участие их в процессах самоочищения вод, а также возможность использования как биомониторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате междисциплинарных исследований решена научная проблема в области системной, факториальной и прикладной экологии онкогенов – физико-химические и биологические аспекты оценки распределения канцерогенных ПАУ в экосистемах. Для решения проблемы создано эколого-аналитическое обеспечение, которое включает методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах, оценки погрешностей отбора проб при экологическом контроле, биогеохимические показатели распределения веществ в основной системе функционирования биосферы «среда обитания – растение» в зависимости от степени антропогенной нагрузки. Дана комплексная оценка техногенной, геохимической и гигиенической канцерогенной опасности ПАУ для экосистем Южного Прибайкалья. В продолжение развитых в диссертации методологии и подходов возможны исследования разных органических и неорганических веществ.

Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Получены и интерпретированы математические модели зависимости интенсивности линии спектра низкотемпературной люминесценции Б(а)П ( $I_{403}$ ) и фона ( $I_{395}$ – $I_{440}$ ) от состава природных ОВ и сопутствующих ПАУ, позволившие оптимизировать условия определения и обосновать критерии необходимости удаления мешающих примесей. На основе этих данных и усовершенствованных алгоритмов оценивания случайной и систематической составляющих погрешности результатов анализа невоспроизводимых по составу проб объектов контроля разработаны и аттестованы методики количественного химического анализа природных (атмосферный воздух, воды, почвы и донные отложения, растительные материалы) и техногенных (газопылевые выбросы, сточные воды) объектов.

2. Установлено, что основной вклад в погрешность ( $V_K$ ) результатов контроля содержания вещества в природных и техногенных объектах чаще вносит погрешность отбора проб ( $V_{ОП}$ ). Предложены алгоритмы ее оценивания с

помощью планирования эксперимента по схеме двухфакторного дисперсионного анализа, учитывающего неравномерность распределения аналита ( $V_{HP}$ ) в контролируемом объекте. На примере контроля содержания Б(а)П и ПАУ в газопылевых выбросах от организованных источников загрязнения оценены компоненты погрешности отбора проб  $V_{OP}$  и зависимости ее от факторов их формирования. Показано, что погрешности, связанные с анализом  $V_{AH}$  (7–16 %) и работой аппаратуры отбора  $V_{IP}$  (3–5 %) проб, статистически малы по сравнению с погрешностью  $V_{OP}$  (74–123 %), наблюдаемой в периодических технологических процессах с неравномерным распределением аналита в потоке во времени выбросов. Даны рекомендации по выбору оптимальных условий отбора проб.

3. Проведена оценка антропогенной канцерогенной опасности ПАУ в составе выбросов и сбросов от источников технологических процессов сжигания и переработки органических материалов. Показано, что по сравнению с «большой» теплоэнергетикой, производствами строительных материалов и нефтехимии, автотранспортом доминирующую нагрузку по Б(а)П (до 90 % от суммы) формируют получение алюминия электролизом с самообжигающимися анодами из каменноугольных пеков и слоевой способ сжигания твердых видов топлива в теплоисточниках «малой» мощности (котельные и домовые печи). В них основная доля по массе (до 95 % от суммы) приходится на 3,4-ядерные ПАУ, а по канцерогенной активности (до 99 % от суммы) на 5,6-ядерные, особенно Б(а)П (до 90 % от суммы). Массовые выбросы, содержание в саже, канцерогенная активность ПАУ варьируют до нескольких порядков величин с максимальными значениями для слоевого способа сжигания твердых видов топлива, из которых для дров и углей Восточной Сибири определены удельные и валовые выбросы 11 ПАУ, СО и сажи. Очистка от ПАУ отсутствует.

4. Определены региональные геохимические содержания Б(а)П в природных атмосферном воздухе, снеговом и почвенно-растительном покрове, поверхностных водах и донных отложениях региона Южного Прибайкалья, которые не превышают нижних уровней фона, принятого в РФ. Проведена геохимическая и гигиеническая оценка канцерогенной опасности Б(а)П и ПАУ

для экосистем Южного Прибайкалья локального и регионального масштабов. Установлено, что в промышленно-аграрных центрах приземная атмосфера, воды и их депонирующие среды содержат Б(а)П в тысячи и десятки раз больше соответственно регионального фона и гигиенических норм ПДК.

5. Установлены закономерности распределения состава, канцерогенной активности ПАУ в системе «источник – среда обитания – растение». Показано, что распределение Б(а)П в почвенно-растительном покрове определяет *большую* степень загрязнения почв и растений ( $> 5$  ПДК) для района с производством алюминия. В районах с нефтехимическим, химическим, промышленно-транспортным воздействием в среднем *умеренное*. Компьютерное изолинейное картирование пространственного распределения Б(а)П в почвенном покрове региона выявляет зоны с разной степенью загрязнения, соответственно высокой неравномерности (45–165 %). В интегральное загрязнение агропочв и растений относительно геохимического фона Б(а)П вносит максимальный вклад по сравнению с элементами F, As, Zn, Pb, Ni, V, Mn, Fe. Относительно гигиенических норм загрязнение формируют специфические компоненты от источников производств и автотранспорта. Характер вертикального распределения Б(а)П и ПАУ в почвах определяется их назначением, типом и удаленностью от источника, обработкой почв и их водным режимом, органо-аккумулятивной дифференциацией. Распределение Б(а)П в растениях разных видов имеет тренд уменьшения концентраций от надземных органов растений к подземным и репродуктивным.

Дана комплексная оценка состояния экосистем, расположенных в 1–30 км зоне воздействия выбросов алюминиевого завода, с выявлением ареала геохимической канцерогенной аномалии и экологического неблагополучия по гигиеническим нормам. Во всех техногенных и природных объектах преобладают 3,4-ядерные пирен, флуорантен и фенантрен. В системе «источник – депонирующие среды» близкие к выбросам составы ПАУ у снегового покрова и однолетней надземной растительности. Менее соответствуют составы ПАУ между источником и почвами, и не согласуются у объектов длительного

загрязнения (непахотные почвы и многолетние травы, растительная ветошь, дернина) с доминирующим накоплением канцерогенных 5,6-ядерных ПАУ. В системе «сточная вода – вода водоема – донные осадки» содержание Б(а)П в сбросах обуславливает степень загрязнения объектов водоема. В природных объектах и источниках их загрязнения канцерогенную активность формируют 5,6-ядерные ПАУ с максимальным вкладом Б(а)П. Его концентрации прямо связаны с содержанием и активностью ПАУ, что обосновывает выбор Б(а)П как индикатора группы ПАУ при их контроле на сильно загрязненных территориях.

6. Разработаны методические подходы к оцениванию накопления растением ( $C_p$ ) вещества в зависимости от его концентрации ( $C_n$ ) в субстрате (почва, вода) в виде *концентрационных показателей* и *коэффициентов поглощения* при заданных  $C_n$  ( $K_{\sigma}$ ), которые получают соответственно из функций  $C_p=f(C_n)$  и  $K_{\sigma}=f(C_n)$ . С помощью данных показателей установлены закономерности распределения ПАУ в системе «среда обитания – растение» в зависимости от экологических факторов. Показано, что интенсивность поглощения, накопления и превращения ПАУ растениями в большей степени определяется абиотическими факторами в форме биодоступных концентраций соединений, связанных с их физико-химическими свойствами. Они создают механизм предельного накопления и превращения ПАУ для природных содержаний со слабым потенциалом наземных растений вовлекать канцерогены в биотический круговорот в техногенных средах. Биотические факторы проявляются в разных показателях распределения ПАУ не так от вида и сорта растения как от его органа расположения, состава и времени загрязнения. Максимальные накопления Б(а)П и ПАУ наблюдаются в надземных органах на непахотных почвах, в вегетативных частях растений с повышенным содержанием липидов и воды по сравнению с подземными и репродуктивными органами. По значениям показателей  $K_{\sigma}$  Б(а)П уступает биофильным Mn, Zn, Cu, Ni и подвижным F элементам, 3-4-х ядерным ПАУ, но превышает токсичные As, Pb, Cd, Hg.

В системе «вода – гидрофиты» растения имеют высокий потенциал вовлекать в биотический круговорот ПАУ с поглощением, накоплением и превращением их растворимых в воде концентраций.

7. Установлены зависимости эффектов фитоактивности Б(а)П от его концентрации в составе растений, почв, гуматов, промышленных выбросов. Показано, что стимулирование и/или ингибирование физиолого-биохимических реакций растений определяются абиотическими (доза) и биотическими (вид растения) факторами. Стимулирование роста, продуктивности растений в диапазоне растворимых в воде концентраций Б(а)П сменяется ингибированием в техногенных средах. Найдены разные реакции у лиственных и хвойных деревьев. Показано влияние природных растворимых в воде концентраций Б(а)П в составе гуматов на стимулирование урожайности агрокультурных растений, что позволило разработать способ повышения биохимической активности растений и способ определения биологической активности и тестирования гуматосодержащих препаратов по определению в них Б(а)П.

8. На основе фоновых содержаний Б(а)П в литосфере и живом веществе определены его биогеохимические коэффициенты биофильности, биотичности, поглощения, подвижности, которые наряду с фитоактивностью характеризуют Б(а)П как биологически активное органическое вещество в природных средах. В техногенных средах Б(а)П – вещество с высокой технофильностью, деструктивной активностью и ингибирующими эффектами действия на растения, что создает экологические риски для фитоценозов, а именно снижение их биологической продуктивности.

9. Даны рекомендации по оценке и снижению канцерогенной опасности ПАУ: 1) методики контроля содержания Б(а)П в природных и техногенных объектах; 2) оптимальные технологии; 3) определение гигиенических норм ПАУ-содержащих смолистых веществ; 5) оценки распределения; 6) способы сорбционной и гидрботанической очистки загрязненных вод; 7) способ повышения биохимической активности и продуктивности агрокультурных растений; 8) способ тестирования активности препаратов на основе гуматов.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Клар Э. Полициклические углеводороды / Э. Клар. – М.: Химия, 1971. –Т. 1. – 455 с., Т.2. – 455 с.
2. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Л.: Гидрометеоздат, 1988. – 244 с.
3. Кирсо У.Э. Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере / У.Э. Кирсо, Д.И. Стом, Л.И. Белых, Н.И. Ирха. – Таллин: Валгус, 1988. – 271 с.
4. Геннадиев А.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский.– М.: Изд-во МГУ, 1996. –192 с.
5. Гагарин С.Г. Аддитивная схема расчета поляризуемости полициклических ароматических углеводородов / С.Г. Гагарин // Журнал физической химии. – 1996. –Т. 70, № 5. – С. 854–858.
6. Harvey R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons / R.G. Harvey. – New York: Wiley, 1997. – 667 p.
7. ISPAC 2003. International society for polycyclic Aromatic Compounds 2003. PAH structure / properties.
8. Nollet L.M. Chromatographic Analysis of the Environment / L.M. Nollet. – Series: Chromatographic science series Vol. 93. Boca Raton.– 2006.–1320 pp.
9. Филов В.А. Ароматические углеводороды с конденсированными кольцами / В.А. Филов, Э.Н. Левина, П.П. Дикун // Вредные химические вещества.– Л.: Химия, 1990. – С. 218–250.
10. Mc. Nair H.M. Analysis of priority pollutants – current status / H.M. Mc. Nair // Trends Anal. Chem. – 1982. – Vol. 1, № 6. – P. IV –VI.
11. Sources and environmental fate. Hazards to health and the environment. Present and future regulations. // Proceedings on polyaromatic hydrocarbons (PAHs) 1991 Nov. 11-13. Oslo, Norway, Paris commission, 1991. – 6 p.

12. Nisbet I.C. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / I.C. Nisbet, P.K. La Goy // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 1992. – V. 16, № 3. – P. 290–300.

13. Bispo A. Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / A. Bispo, M.J. Jourdain, M. Jauzein // *Organic Geochemistry*. – 1999. Vol. 30. – № 8. – P. 947–952.

14. Jian Y. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list / Y. Jian, L. Wang, P.F. Peter, H. T. Yu // *Mutat. Res.* – 2004. – V. 557. – P. 99–108.

15. Polynuclear aromatic compounds, Part 1. Chemical, environmental and experimental data. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 32, Intern. Agency for Research on Cancer, Lyon, 1983.

16. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду.

17. ГН 1.2.1841-04. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека.

18. Jacob J. Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance – their occurrence, toxicity and the development of high purity certified reference materials. Part I / J. Jacob, W. Karcher, P.J. Wagstaffe // *Fresenius Z. Anal. Chem.* – 1984. – V. 317, №2. – P. 101–114.

19. Коптюг В.А. Экологический риск производства алюминия в электролизерах Содерберга: оценка и управление. Образование основных продуктов термохимического превращения среднетемпературных пеков в условиях замедленного пиролиза и оценка их канцерогенной опасности / В.А. Коптюг, А.Г. Аншиц, В.И. Савинов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1997. – № 5. – С.553–567.

20. Янышева Н.Я. Мониторинг канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе населенных мест / Н.Я. Янышева, И.С. Киреева // *Экология и рак*. – Киев: Наукова думка, 1985. – С.172–197.

21. Безуглая Э.Ю. Чем дышит промышленный город / Э.Ю. Безуглая, Г.П. Расторгуева, И.В. Смирнова – Л.: Гидрометеоздат, 1991. – 255 с.
22. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. / под ред. Л.К. Исаева. – С.-Пб. : Крисмас, 1998. – 896 с.
23. Перельман А.И. Геохимия / А.И. Перельман – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
24. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – 5 с. Обобщенные перечни ПДК в почве. Приложение 2 (фоновые содержания элементов в почве) к письму ЦСИ Госкомприроды РСФСР от 18.12.90. № ЦС 299/15-73.
25. МУ 2.1.7.730-99. Гигиенические требования к качеству почвы населенных мест. - М.: ГКСЭН РФ, 1999. – 23 с.
26. Временный максимально-допустимый уровень химических элементов в кормах для с.-х. животных: МДУ-87, № 123-4/281-87.
27. Сан ПиН 2.3.2.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Продовольственное сырье и продукты. – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1997. – 269 с.
28. Волошин Е.И. Содержание и распределение водорастворимого фтора в почвах Средней Сибири / Е.И. Волошин //Агрохимия. – 2003. – № 2. – С. 65–73.
29. Помазкина Л.В. Устойчивость агроэкосистем к загрязнению фторидами / Л.В. Помазкина, Л.Г. Котова, Е.В. Лубнина [и др.]– Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2004. – 225 с.
30. Белоголова Г.А. Биогеохимическая характеристика природных и техногенных экосистем / Г.А. Белоголова, Г.В. Матяшенко, Р.Х. Зарипов // Экология. – 2000. – № 4. – С. 263–270.
31. Экология города : учебное пособие / подред. проф. В.В. Денисова. – М.: ИКЦ «МарТ», Ростовн/Д: Изд-кийцентр «МарТ», 2008. – 832 с.

32. Transposition of the “Council Directive 98/83/EC of 3 November 1988 on the Quality of Water in Intended for Human Consumption” into the National Laws in the EU Association Countries.

33. Kurteeva L. The sources of carcinogenic PAH emission in aluminium production using Soderberg cells / L. Kurteeva, S. Morozov, A. Anshits // NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. – 2006. – Vol.65. Part I, – P.57–65.

34. Baek S. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior / S. Baek, R. Field, M. Goldstone, P. Kirk, J. Lester, R. Perry // Water, Air, and Soil Pollution. – 1991. – Vol. 60. – P. 279–300.

35. Ильницкий А.П. Канцерогенные вещества в водной среде / А.П. Ильницкий, А.А. Королев, В.В. Худолей. – М.: Наука, 1993. – 222 с.

36. Суздорф А.Р. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения / А.Р. Суздорф, С.В. Морозов, Л.И. Кузубова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – №2. – С. 511–540.

37. Blumer M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in nature / V. Blumer // J. Sci. Amer. – 1976. – Vol. 234. – P. 35–45.

38. Аналитический обзор фонового загрязнения природной среды хлорорганическими соединениями и ПАУ на территории восточно-европейских стран (1982–1989 гг.) / под ред. Ф.Я. Ровинского. – М.: Гидрометеиздат, 1990. – 56 с.

39. Геннадиев А.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах фоновых территорий и природный педогенез / А.Н. Геннадиев, И.С. Дельви́г, Н.С. Касимов, Т.А. Теплицкая // Мониторинг фоновых загрязнений природной среды. – Л.: Гидрометеиздат. – 1989. – Вып. 5. – С. 149–161.

40. Muthumbi W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Estrogenic Compounds in Experimental Flue Gas Streams // J. of Environmental Quality. – 2003. – Vol. 32. – P. 417–422.

41. Росляков П.В. Исследование процессов конверсии оксида углерода и бенз(а)пирена вдоль газового тракта котельных установок / П.В. Росляков, И.А. Закиров, И.Л. Ионкин [и др.] // Теплоэнергетика. – 2005. – № 4. – С. 44–50.

42. Лукачев С.В. Выброс канцерогенов при сжигании углеводородных топлив / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов – Самара: Изд-во СГАУ, 2007. – 160 с.

43. Лукьянов А.В. Исследование влияния технологических параметров на эмиссию бенз(а)пирена в продуктах сгорания жарогазотрубных теплогенераторов / А.В. Лукьянов // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2008. – Т. 4. – № 3. – С.145–150.

44. Герасимов Г.Я. Моделирование кинетики образования полициклических ароматических углеводородов в пылеугольном факеле / Г.Я. Герасимов, П.В. Росляков // Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2, Химия. – 1999. – Т. 40. – №1. – С. 56–59.

45. Байбуз В.Ф. Образование бенз(а)пирена в котельных установках. Экологические проблемы малой энергетики / В.Ф. Байбуз, Г.П. Гладышев, В.Ю. Зицман – препринт №3-408. – М.: Объединенный ИВТАН, 1997. – 62 с.

46. Филиппов С.П. Экологические характеристики теплоисточников малой мощности / С.П. Филиппов, П.П. Павлов, А.В. Кейко, А.Г. Горшков, Л.И. Белых. Препринт № 5, ИСЭМ СО РАН, Иркутск. – 1999. – 48 с.

47. Филиппов С.П. Экспериментальное определение выбросов сажи и ПАУ котельными и домовыми печами / С.П. Филиппов, П.П. Павлов, А.В. Кейко, А.Г. Горшков, Л.И. Белых // Известия академии наук. Энергетика. – 2000 – № 3. – С. 107–117.

48. Gorshkov A.G. Studies of emission from energy source of small capacity: PAHs, solid particles, soot / A.G. Gorshkov, L.I. Belykh, P.P. Pavlov, S.P. Filippov. // J. Aerosol. Sci. – 2001. – Vol. 32, suppl. 1. – S. 505–506.

49. Lillieblad L. Boiler operation influence on the emissions of submicrometer-sized particles and PAHs from biomass-fired grate boilers / L. Lillieblad, F. Szpila, M. Strand, et. al. // Energy and Fuels. – 2004. – Vol. 18. – P. 410–417.

50. Lagustafson P. Indoor levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in homes with or without wood burning for heating / P. Lagustafson, C. Ostman, G. Sallsten // *Environmental Science and Technology*. – 2008. – V. 42. – P. 5074–5080.
51. Liu G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis and toxicology / G. Liu, Z. Niu, D. Niekerk, J. Xue, L. Zheng // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* – 2008. – Vol. 192. – P. 1–28.
52. Дикун П.П. О механизмах образования бенз(а)пирена при пиролизе древесины / П.П. Дикун, Л.Д. Костенко, А.А. Ливеровский [и др.]. // *Растения и химические канцерогены*. – Л. : Наука, 1979. – С. 171–173.
53. Glasier G.F. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons coincident with pyrolytic carbon deposition / G.F. Glasier, R. Filfil, P.D. Pacey // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39, № 4. – P. 497–506.
54. Nakajima D. Polycyclic aromatic hydrocarbon generation behavior in the process of carbonization of wood / D. Nakajima, S. Nagame, H. Kuramochi et. al. // *Bull. Environ Contam Toxicol.* – 2007. – Vol. 79. – P. 221–225.
55. Yan J. Performance of PAHs emission from bituminous coal combustion / J. Yan, X. You, X. Li et. al. // *J. of Zhejiang University*. – 2004. – Vol. 5. – P. 1554–1564.
56. Liu W.X. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of different residential coals in North China / W.X. Liu, H. Dou, Z.C. Wei, W.X. Qiu, Y.Liu, S. Tao // *Science of the Total Environment*. – 2009. – Vol. 407. – P. 1436-1446.
57. Белых Л.И. Полициклические ароматические углеводороды и их контроль в источниках загрязнения атмосферы при производстве алюминия / Л.И. Белых, С.С. Тимофеева // *Безопасность жизнедеятельности*. – 2004. – № 12. – С. 26–32.
58. Белых Л.И. Источники загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами в промышленном Прибайкалье / Л.И. Белых, Ю.М. Малых, Э.Э. Пензина, А.Н. Смагунова // *Оптика атмосферы и океана*. – 2002. – Т.15. – № 10. – С. 994–998.

59. Carrasco F. Gaseous Contaminant Emissions as Affected by Burning Scrap Tires in Cement Manufacturing / F. Carrasco, N. Bredin, M. Heitz // *Journal of Environmental quality*. – 2002. – Vol. 31. – P. 1484–1490.
60. Khalili N.R. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions N. R. Khalili, P.A. Scheff, T.M. Holsen // *Atmos. Environ.* – 1995. – Vol. 29. – P. 533-542.
61. Paturel L. Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution Shpol'ski spectrofluorimetry / L. Paturel, A. Saber, E. Combet, R. Joumard // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 1996. – Vol. 9. – P.331–339.
62. Miquel A.H. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles / A.H. Miquel // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32. – P. 450-455.
63. Салова Т.Ю. Установление эксплуатационных показателей дизельных энергоустановок путем совершенствования смесеобразования и нейтрализации отработавших газов: автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 05.20.03 / Т.Ю. Салова. – С.- Пб. : 1999. – 42 с.
64. Duran A. Simulation of atmospheric PAH emissions from diesel engines / A. Duran, A. De Lucas, M. Carmona et. al. // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 44. – P. 921–924.
65. Матвеев С.Г. Влияние химического состава топлива на выброс бенз(а)пирена автомобилями / С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов, И.В. Чечет // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. – 2007. – №2. – С.134–137.
66. Платонов Б. Сколько бенз(а)пирена в рабочей зоне / Б. Платонов, В. Романов, Т. Курагина // *Автомобильный транспорт*. – 1989. – № 10. – С.43–44.
67. Белых Л.И. Гигиенические нормативы смолистых веществ в электролитическом производстве алюминия / Л.И. Белых, С.С. Тимофеева, О.П. Сорокин // *Сибирь-Восток*. – Январь, 2004. – С. 7–10.
68. Suess M. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons / M. Suess // *Sci. Total. Environ.* – 1976. – Vol. 6. – P. 239–250.

69. Шилина А.И. К вопросу о загрязнении среды канцерогенами / А.И. Шилина // Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы: сбор. докл. на междуна. симпозиум в Ленинграде. – М.: Гидрометеиздат, 1981. – Т.2. – С.163–169.

70. Брюханов П.А. Оценка антропогенной эмиссии ПАУ на территории отдельных стран Западной Европы / П.А. Брюханов // Дальний атмосферный перенос загрязняющих веществ: тр. ин-та прикл. Геофизики им. Е.К. Федорова. – М.: Гидрометеиздат, Моск. Отд-ние, 1988. – Вып. 71. – С. 33–38.

71. Василенко В.Н. Атмосферный баланс бенз(а)пирена / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман [и др.]. // Атмосферные нагрузки загрязняющих веществ на территории СССР. – М.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 40–42.

72. Белых Л.И. Промышленные стоки как загрязнитель водоемов бенз(а)пиреном / Л.И. Белых, Э.Э. Пензина [и др.]. // Природные ресурсы, экология и социальная среда Прибайкалья. «Университеты России». – Иркутск: 1995. – С. 198–203.

73. Белых Л.И. Оценка экологической нагрузки по бенз(а)пирену в промышленных городах Прибайкалья (на примере г. Шелехова) / Л.И. Белых, С.С. Тимофеева // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 10. – С. 26–31.

74. IPCS. Selected Non-heterocyclic Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environmental Health Criteria 202. International Programme on Chemical Safety, WHO. – Geneva:1998.–446p.

75. Ravindra K. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation / K. Ravindra, R. Sokhi, R.V. Grieken // Atmospheric Environment. – 2008. – Vol. 42. – P. 2895–2921.

76. Byeong-Kyu Lee. Sources, Distribution and Toxicity of Polycyclic aromatic hydrocarbons: (PAHs) in Particulate Matter / Byeong-Kyu Lee, Van Tuan Yu // Air Pollution. VandaVillanyi (Ed). – 2010. – P. 99–121.

77. Цибарт А.С. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) / А.С. Цибарт, А.Н. Геннадиев // Почвоведение. – 2013. – № 7. – С. 788–802.



78. Basile B.P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite / B.P. Basile, B.S. Middleditch, J. Oro // *Org. Geochem.* - 1984. - Vol. 5. - P. 211-216.
79. Li A. PAHs in comets: an overview / A. Li // *ESO Astrophysics Symposia. Deep Impact as a World Observatory Event: Synergies in Space, Time and Wavelength.* - 2009. - P. 161–175.
80. Belis C.A. Semivolatiles in the forest environment: the case of PAHs / C.A. Belis, I. Offenthaler, P. Wess // *Plan Ecophysiology. Organic Xenobiotics and Plants.* – 2001. – Part 1. – P. 47–73.
81. Blomqvist P. Fire emissions of organics into the atmosphere / P. Blomqvist, B. Persson, M. Simonson // *Fire Technology.* – 2007. – Vol. 43. – P. 213–231.
82. Achten C. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination / C. Achten // *Science of the Total Environment.* – 2009. – Vol. 407. – P. 2461–2473.
83. Флоровская В.Н. Предбиологическая эволюция углеродистых веществ на ранней Земле: Геологический аспект / В.Н. Флоровская, Ю.И. Пиковский, М.Е. Раменская. – М.: Книжный дом «Либроком». – 2012. – 224 с.
84. Renzi J. PAH in fossil fuels and their geochemical significance / L. Renzi, W. Peirong // *J. of Southeast Asian Earth Sciences.* – 1991. – Vol. 5. – P. 257–262.
85. Labana S. Diversity, biodegradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons / S. Labana, M. Kapur, D. Malik, D. Prakash, R. Jain // *Environmental Bioremediation Technologies.* – 2007. – P. 409–443.
86. Krauss M. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment / M. Krauss, W. Wilcke, C. Martius et. al. // *Environmental Pollutions.* – 2005. – Vol. 135. – P. 143–154.
87. Wilcke W. Review. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil / W. Wilcke // *Geoderma.* – 2007. – Vol. 141. – P. 157–166.
88. Smith K. Seasonal and species differences in the air-pasture transfer of PAHs / K. Smith, G. Thomas, K. Jones // *Environmental Science and Technology.* – 2001. – Vol. 35. – P. 2156– 2165.

89. Ratola N. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in the Island of Grete using pine needles / N. Ratola, A. Alves, E. Psiakis // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2011. – Vol. 215. – P. 189–203.
90. Геннадиев А.Н. Факторы и особенности накопления пирогенных ПАУ в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий / А.Н. Геннадиев, А.С. Цибарт // *Почвоведение.* – 2013. – № 1. – С. 32–40.
91. Gocht T. Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios / T. Gocht, J. Barth, M. Epp et. al. // *Applied Geochemistry.* – 2007. – Vol. 22. – P. 2652–2663.
92. Thiele S. Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions / S. Thiele, G.W. Brummer // *Soil Biology and Biochemistry* – 2002. – Vol. 34. – P. 733–735.
93. Габов Д. Н. Закономерности формирования полициклических ароматических углеводородов в почвах северной и средней тайги / Д.Н. Габов, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенок, Е.В. Яковлева // *Почвоведение.* – 2008. – № 11. – С. 1334–1343.
94. Atanassova I. Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe / I. Atanassova, G.W. Brummer // *Geoderma.* – 2004. – Vol. 120. – P. 27–34.
95. IARC Monographs of the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 92 (2010). – P. 35–121.
96. Bostrom C.E. Cancer Risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air / C.E. Bostrom, P. Gerde, A. Hanberg et. al. // *Environ. Health Perspect.* – 2002. – 110 (Suppl. 3). – P. 451–488.
97. Government of Canada Priority Substances List Assessment Report. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Canadian Environmental Protection Act. – Ottawa.–1994.
98. Zhang Y.X. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004 / Y.X. Zhang, S. Tao // *Atmos. Environ.* – 2009. – Vol. 43. – P. 812–819.

99. Яценко-Хмелевская М. А. Выбросы стойких органических загрязнителей на территории России / М.А. Яценко-Хмелевская, В.В. Цибульский // Экологическая химия. – 1999. – № 8 (2) – С.73–79.
100. Федоровская А.Х. Экоаналитический мониторинг бенз(а)пирена в объектах окружающей среды / А.Х. Федоровская, Н.В. Пименова, К.В. Пименов // Экологическая химия. – 2002. – № 11(2). – С. 86–90.
101. Яценко-Хмелевская М.А. Опыт экспертных оценок выбросов загрязняющих веществ в России / М.А. Яценко-Хмелевская, В.В. Цибульский // Экологическая химия. – 2003. – № 12(1). – С. 13–22.
102. РД 153-34.1-02.316-99. Методика расчета выбросов бенз(а)пирена в атмосферу паровыми котлами электростанций. – 1999. – 6 с.
103. Simoneit B.R.T. Biomass Burning. A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion / B.R.T. Simoneit // Appl. Geochem. – 2002. – Vol. 17. – P. 129–162.
104. Wang H. Experimental study on low-temperature oxidation of an Australian coal / H. Wang // Energy and Fuels. – 1999. – Vol. 13. – P. 1173–1179.
105. Serkovskaya G.S. Carcinogenic properties of products from the processing of coal, wood and peat / G.S. Serkovskaya // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1999. – Vol. 35. – P. 113
106. Jenkins B. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning / B. Jenkins, A.D. Jones, S.Q. Turn, R.B. Williams // Environmental Science and Technology. – 1996. – Vol. 30. – P. 2462–2469.
107. Molto J. Emissions of polychlorodibenzodioxin/furans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs), PAHs and volatile compounds produced in the combustion of pine needles and cones / J. Molto, R. Font, A. Galvez, M. Munoz, A. Pequenin // Energy and Fuels. – 2010. – Vol. 24. – P. 1030–1036.
108. Rogge W.F. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, Oak, Synthetic Log combustion in residential fireplaces / W.F. Rogge, L.M. Hidemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit // Environ. Sci. Technol. – 1998. - Vol. 32. – P. 13–22.

109. Schauer J.J. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1–C29 organic compounds from fireplace combustion of wood / J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass et. al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35. – P. 1716–1728.

110. Oros D.R. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. – *Fuel.* – 2000. – Vol. 79. – P. 515–536.

111. Nussbaumer T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction / T. Nussbaumer // *Energy and Fuels.* – 2003. – Vol. 17. – P. 1510–1521.

112. Fitzpatrick E.M. Mechanistic aspects of soot formation from the combustion of pine wood / E.M. Fitzpatrick, J.M. Jones, M. Pourkashanian // *Energy and Fuels.* – 2008. – Vol. 22. – P. 3771–3778.

113. Беджер Г.М. Химические основы канцерогенной активности / Г.М. Беджер. – М.: Медицина, 1966. – 124 с.

114. Лавров Н.В. Процессы горения топлива и защита окружающей среды / Н.В. Лавров, Э.И. Розенфельд, Г.П. Хаустович – М.: Metallurgy, 1981. – 240 с.

115. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenicity of Chemicals to Humans, Vol. 34, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Part 3: Industrial Exposures in Aluminum Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding. – Lyon, 1984.

116. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenicity of Chemicals to Humans, Vol. 35, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Part 4: Bitumens, Coal-Tars and Derived Products, Shale-Oils and Soots. – Lyon, 1985.

117. Benke G. Exposures in the alumina and primary aluminum industry: An Historical review / G. Benke, M. Abramson, M. Sim // *Ann. Occup. Hyg.* – 1998. – Vol. 42. – P. 173–189.

118. Хавина Л. А. Алюминиевая промышленность: проблемы взаимоотношения отрасли с территорией / Л.А. Хавина // *География и природные ресурсы.* – 2002. – № 2. – С. 122–126.

119. Machler B. J. Parking lot sealcoat: An unrecognized source of urban polycyclic aromatic hydrocarbons / B.J. Machler, P.C. Van Metre, T.J. Bashara et. al. // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39. – P. 5560–5566.

120. Вершинин В.И. Метод низкотемпературной люминесценции при определении полициклических ароматических углеводородов в водах / В.И. Вершинин, Ю.Н. Смирнов // Сб. науч. тр.: Химический анализ объектов окружающей среды. –Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – С. 93–113.

121. Золотов Ю.А. Концепция химико-аналитического контроля объектов в окружающей среде / Ю.А. Золотов, В.А. Кимстач, Н.М. Кузьмин и др. // Российский химический журнал. – 1993. – Т. 37. – № 4. – С. 20–27.

122. ПНДФ 14.1.:2:4.66–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природной, питьевой и сточной вод методом криолюминесценции с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». – М.: НПФ «Люмекс», 1996. – 26 с.

123. ПНДФ 13.1.15-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах по квазилинейчатым спектрам флуоресценции на анализаторе жидкости «Флуорат-02» (с криопроставкой). – М.: НПФ «Люмекс», 1998. – 28 с.

124. ПНД Ф 13.1.16-98. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. МВИ массовой концентрации бенз(а)пирена в промышленных выбросах с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» в качестве хроматографического детектора. ООО «Люмекс». –М.: 1998. Издание 2004 г. – 42 с.

125. ПНД Ф 14.1:2:4.186-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». ООО «Люмекс». – М.: 2002. Издание 2010 г.– 43 с.

126. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-2003. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений, осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». ООО «Люмекс». – М.: 2003. Издание 2012 г. – 27 с.

127. Методика М 02-14-2007. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» с флуориметрическим детектированием. ООО «Люмекс». – С.Пб.: 2007. – 34 с.

128. Методика М 04-15-2009. Продукты пищевые и продовольственное сырье, БАД. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». ООО «Люмекс». – С.Пб.: 2009. – 36 с.

129. Алексеева Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах / Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 187 с.

130. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды. 3,4-Бензпирен и другие ПАУ / под ред. Ф.Я. Ровинского. – М.: Московское отделение гидрометеиздата, 1986. – С. 95–112.

131. Карякин А.В. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод / А.В. Карякин, И.Ф. Грибовская. – М.: Химия, 1987. – С. 255-260.

132. Кирсо У.Э. Определение ПАУ / У.Э. Кирсо, Л.П. Паальме, Э.Р. Урбас [и др.] // Методические основы комплексного экологического мониторинга океана. – М.: Гидрометеиздат, 1988. – С. 30–48.

133. Nakhimovsky L.A. Handbook of low temperature electronic spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons / L.A. Nakhimovsky, M. Lamotte, J. Jousot-Dubien. Amsterdam-NewYork-Oxford-Tokyo: Elsevierpubl., – 1989. – 507 p.

134. РД 52.04.186-89. 3,4-Бензпирен. Метод квазилинейчатых спектров люминесценции с использованием добавок // Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М.: Госгидромет, МЗ СССР, - 1991. – С. 311–318.

135. РД 52.04.186-89. Определение 3,4-бензпирена. Метод квазилинейчатых спектров люминесценции на основе единого стандарта // Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М.: Госгидромет, МЗ СССР, 1991. – С. 578–587.

136. Хесина А.Я. Возможность количественного определения полициклических ароматических углеводородов в загрязнениях окружающей человека среды на основе квазилинейчатых спектров люминесценции и возбуждения / А.Я. Хесина, И.А. Хитрово, Б.З. Геворкян // Журн. прикл. спектроскопии. – 1983. – Т. 38,– № 6. – С. 928–934.

137. Смирнов Ю.Н. Взаимное влияние полиаренов при спектрально-люминесцентном определении их микроколичеств в смесях при 77 К / Ю.Н. Смирнов, В.И. Вершинин // ЖАХ. – 1990. – Т.45, № 12. – С. 2437–2444.

138. Болтникова Т.Н. Особенности количественного анализа некоторых полициклических ароматических углеводородов в многокомпонентных смесях в условиях эффекта Шпольского /Т.Н. Болтникова, Е.П. Данько, Г.В. Семья [и др.] // Мониторинг фоновое загрязнение природных сред. – Л.: Гидрометеоздат, 1991. – Вып.7. – С. 251–261.

139. Булычева З.Ю. Оценка воспроизводимости и сходимости результатов газохроматографического и люминесцентного определения полициклических аренов / З.Ю. Булычева, Т.Г. Киселева, Б.А. Руденко[и др.] // ЖАХ. – 1993. – Т. 48. – № 3. – С. 487–494.

140. Miller J.S. Determination polycyclic aromatic hydrocarbons by spectrofluorimetry / J.S. Miller // Anal. Chim. Acta. –1999. – Vol. 38. – P. 27–44.

141. Ключев Н.А. Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н.А. Ключев, Т.С. Чуранова, Е.И. Соболева [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4–18.

142. Методические указания по организации контроля за содержанием канцерогенных ПАУ в атмосферном воздухе населенных мест. - М.: Минздрав СССР, 1987. – 17 с.

143. Методические рекомендации по организации контроля за содержанием канцерогенных углеводородов (бенз(а)пирена) в сточных водах производства этилена, пропилена и нефтеперерабатывающего завода. – Горький: Изд-во ГМИ, 1987. – 18 с.

144. ОСТ-34-70-681-84. ГСИ. Охрана природы. Атмосфера. Отбор проб на содержание бенз(а)пирена в продуктах сгорания энергетических топлив. –М.: ГК СССР по стандартам, 1984. – 9 с.

145. Методика газохроматографического определения концентрации индивидуальных ПАУ в выбросах предприятий черной металлургии // Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – С. 206–211.

146. Спектральный метод определения бенз(а)пирена в выбросах систем организованного отсоса алюминиевых заводов: Временные методические рекомендации. – Л.-М.: ВАМИ, 1988. – 22 с.

147. Методические рекомендации по отбору и анализу проб отработавших газов двигателей внутреннего сгорания на содержание полициклических ароматических углеводородов. – М.: МЗ СССР, 1987. – 46 с.

148. Методические рекомендации по отбору и анализу проб продуктов сгорания авиационных ГТД на содержание бенз(а)пирена / Ю.Ф. Кныш, С.В. Лукачев, А.В. Ивлиев [и др.] . – Куйбышев: КуАИ, 1988. – 20 с.

149. Панева В.И. Метрологическое обеспечение государственного экологического контроля / В.И. Панева // Аналитика и контроль. – 1999. –№ 2. – С. 55–65.

150. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды. Отбор проб природных объектов, предварительная подготовка, консервация и хранение / под ред. Ф.Я. Ровинского. – М.: Московское отделение гидрометеиздата, 1986. – С. 23–25.



151. МУ по отбору проб из объектов внешней среды и подготовка их для последующего определения канцерогенных ПАУ. – М.: МЗ СССР, 1987. – 46 с.
152. Программа наблюдений за содержанием бенз(а)пирена, металлов и пылью в воздухе. С.-Пб.: Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова. Письмо № 3798/25 от 27.05.1988. – 3 с.
153. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
154. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 324 с.
155. Метод отбора проб на содержание полиароматических углеводородов в продуктах сгорания различных видов топлив // Малоотходная технология в энергетике. – М. –1985. – С. 114–119.
156. Williams R.L. A review of sampling condition effects on polynuclear aromatic hydrocarbons from heavy-duty diesel engines / R.L. Williams, J.M. Perer, M.E. Griffing // SAE Technology. Pap. Ser. – 1985. – № 852081. – 19 p.
157. VDI-Richtlinie 3873, Measurement of PAHs in stationary industrial plants-dilution method-gas chromatographic determination // VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft. – Berlin, –1989.
158. Дикун П.П. Сорбционные методы отбора полициклических ароматических углеводородов при количественном определении в газообразных средах / П.П. Дикун, В.А. Ямшанов, К.В. Шевелев [и др.] // Гигиена и санитария. – 1989. – № 8. – С. 43–46.
159. Li Chun-The. PAH Emission from waste ion-exchange resin incineration / Li Chun-The, Lee Wen-Ihy, Wu Cheng-Hu, Wang Yiang-Tang. // The Science of the Total Environment. – 1994. – Vol. 155. – P. 253–265.
160. Höner A. Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons in waste gases / A. Höner, M. Arnold, N. Hüser, W. Killeböhmer // Journal of chromatography A. – 1995. – № 710. – P. 129–137.

161. Keith L.H. *Compilation of EPAs Sampling and Analysis Methods* / L.H. Keith. 2 nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL. – 1996. – 1500 p.
162. Westerholm R., Li H. *A Multivariate Statistical Analysis of Fuel-Related Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Heavy-Duty Diesel Vehicles* / R. Westerholm, H. Li // *Environ. Sci. Tehnol.* – 1994. – 28, № 5. – P. 965–972.
163. Гордон Г.М. *Контроль пылеулавливающих установок* / Г.М. Гордон, И.Л. Пейсахов – М.: *Металлургия*, 1973. – 384 с.
164. ОНД-90. *Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы.* – С.-Пб.: Об-во «Знание» РСФСР, 1991. – 1 ч. – 99 с. – 2 ч. – 102 с.
165. Баскин З.Л. *Системный подход к решению задач промышленного эколого-аналитического контроля* / З.Л. Баскин // *Экологическая химия.* –1996. 5(4). – С. 270–274.
166. Colmsjo A. *Concentration and extraction of PAHs from environmental samples.* In: Neilson A.H., ed., *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, PAHs and Related Compounds. Part I, Chemistry*, Berlin, Springer-Verlag.–1998.– P. 55–76.
167. Stephens D.L., Mc Fadden T., Heath D.O., Mauldin R.F. *The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces* // *Chemosphere.* – 1994. –Vol. 28.– № 10.– P. 1741–1747.
168. Benner B.A. *Summarizing the effectiveness of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural matrix environmental samples* / B.A. Benner // *Anal. Chem.* – 1998. – Vol. 70. – P. 4594–4601.
169. HelaIeh M.I.H. *Validation of Various Extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry* / M.I.H. HelaIeh, A. Al-Omair, A. Nisar, B. Gevao // *J. of Chromatogr.* – 2005. – Vol. 1083. – P. 153–160.
170. IARC *Scientific publications.* Lyon. № 29. *Environmental carcinogens. Selected methods of analysis. Vol.3. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples.* –1979. – 240 p.

171. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to PAHs: a review / K. Srogi // *Environ Chem Lett.* – 2007. – Vol. 5. – P. 169–195.

172. Poster D. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods / D. Poster, M. Schantz, L. Sander // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – Vol. 386, № 4. – P. 859–881.

173. Supelco Chromatography Products. Catalog. 1996. Water and wastes: EPA Method 610 PAHs: GC-FID or HPLC-FLD; EPA Method 625 PAHs and other chemical residues: LL extraction + GC/MS. EPA Method 8100 PAHs: GC-FID; EPA Method 8310 PAHs: HPLC-UVD.

174. Методические указания по определению канцерогенных ПАУ в нефтепродуктах и продуктах сгорания органического топлива. № 1426-76. – М.: МЗ СССР, 1977. – 40 с.

175. МИ 2336-95. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. – Екатеринбург: УНИИМ, 1995. – 44 с.

176. МИ 2336-2002. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. – Екатеринбург: УНИИМ, 2002. – 58 с.

177. Шабад Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде / Л.М. Шабад. – М.: Медицина, 1973. – 367 с.

178. Губергриц М.Я. Превращения канцерогенных веществ в биосфере / М.Я. Губергриц, У.Э. Кирсо, Л.П. Пальме. – М.: Знание, 1975. – 64 с.

179. Neff J.M. Polycyclic aromatic compounds in the aquatic environment: Sources, fates and biological effects / J.M. Neff. – London: Applied Science Publ. Ltd, 1979. – 262 p.

180. Shabad L.M. Circulation of carcinogenic PAHs in the human environment and cancer prevention / L.M. Shabad // *J. Natl. Cancer.* – 1980. – V. 64. – P. 405–410.

181. *Sims R.C.* Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems / *R.C. Sims, M.R. Overcash* // *Residue Rev.* – 1983. – V. 88. – P. 1–68.

182. Ильницкий А.П. Экологические аспекты циркуляции полициклических ароматических углеводородов / А.П. Ильницкий // *Экология и рак.* – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 64–96.

183. Белых Л.И. Закономерности распределения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды города с расположенным на его территории алюминиевым заводом / Л.И. Белых, А.Н. Киреева, Э.Э. Пензина [и др.] // *Экологическая химия.* – 2000. – Т.9, Вып. 4. – С. 246–259.

184. Marchand N. Polycyclic aromatic compounds in the atmosphere of two French alpine valleys: Temporal trends and examination of sources / N. Marchand, J.L. Besombes, N. Chevron et. al. // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* – 2004. – Vol. 4. – P. 887–921.

185. Bourotte C. A wintertime study of PAHs in fire and coarse aerosols in Sao Paulo City, Brazil / C. Bourotte, M.C. Forti, S. Taniquchi et. al. // *Atmos. Environ.* – 2005. – Vol.39. – P. 3799–3811.

186. Esen F. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey / F. Esen, Y. Tasdemir, N. Vardar // *Atmos. Res.* – 2008. – Vol.88. – P. 243–255.

187. Yang S.Y.N. Polycyclic aromatic compounds in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway / S.Y.N. Yang, D.W. Connell, D.W. Hanker, S.I. Kayal // *Sci. Tot. Environ.* – 1991. – Vol.102. – P. 229–240.

188. Simonich S.L. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic compounds from the atmosphere / S.L. Simonich, R.A. Hites // *Nature.* – 1994. – Vol.370. – P. 49–51.

189. Wagrowski D.M. Polycyclic aromatic compounds accumulation in urban, suburban, and rural vegetation / D.M. Wagrowski, R.A. Hites // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1997. – Vol.31. – P. 2979–2882.

190. Kipopoulou A.M. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area / A. M. Kipopoulou, E. Manoli, C. Samara //

Environ. Pollut. – 1999. – Vol.106. – P. 369–380.

191. Librando V. Biomonitoring of atmospheric PAHs by evergreen plants: correlations and applicability / V. Librando, G. Perrini, M. Tomasello // *Polycycl. Aromat. Comp.* – 2002. – Vol. 22. – P. 549–559.

192. Domeno C. A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods / C. Domeno, M. Blasco, C. Sanchez, C. Nerin // *Analyt. Chim. Acta.* – 2006. – V. 569. – P. 103–112.

193. Liu X. Composiyion fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Naling Mountains, south China / X. Liu, G. Zhang, K.C. Jones et. al. // *Atmos. Environ.* – 2005. – V. 39. – P. 5490–5499.

194. Holoubek I. The use of moss and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales / I. Holoubek, P. Korinek, Z. Seda et. al. // *Environ. Pollut.* – 2000. – V. 109. – P. 283–292.

195. Tremolada P. Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles / P. Tremolada, V. Burnett, D. CCalamari, K.C. Jones // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – V. 30. – P. 3570–3577.

196. Hwang H.M. Concentration and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States / H. M. Hwang, T.L. Wade, J.L. Sericano // *Atmos. Environ.* – 2003. – Vol.37. – P. 2259–2267.

197. Lehndorff E. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler-Part II: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / E. Lehndorff, L. Schwark // *Atmos. Environ.* – 2004. – Vol.38. – P. 3793–3808.

198. Горшков А.Г. Хвоя сосны как тест-объект для оценки распространения органических поллютантов в региональном масштабе / А.Г. Горшков, Т.А. Михайлова, Н.С. Бережная [и др.] // *Докл. акад. наук.* – 2006. – Т. 408, № 2. – С. 247–249.

199. Wang Q.Q. Historical records of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by analyzing dated corks of the bark pocket in a Longpetiole Beech tree / Q.Q. Wang, Y.L. Zhao, D. Yan et.al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol.38. – P. 4739–4744.

200. Kuang Y.W. Unravelling airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in southern China using tree-rings of 100-yr old *Pinus Kwangtungensis* / Y.W. Kuang, Z.H. Huang, D.Z. Wen et. al // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* – 2011. –Vol. 11. – P. 27359–27382.

201. Израэль Ю.А. Антропогенная экология океана / Ю.А. Израэль, А.В. Цыбань – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 527 с.

202. Кленкин А.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение / А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова, Л.Ф. Павленко, З.А. Темердашев. – Краснодар: ФГУП «АзНИИРХ», 2007. – С. 98–114.

203. Сафарова В.И. Развитие подходов к созданию системы экоаналитического контроля водных объектов в условиях их загрязнения органическими токсикантами: автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 03.00.16 / В.И. Сафарова. – Уфа : 2005. – 48 с.

204. Li J. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China / J. Li, H. Cheng, G.Zhang et.al. // *Environ. Pollut.* – 2009. – Vol. 157. – P. 273–279.

205. Ирха Н.И. Роль водорослей в самоочищении водоемов от канцерогенных полициклических ароматических углеводородов / Н.И. Ирха, У.Э. Кирсо // *Журнал экологической химии.* – 1992. – № 1. – С. 27–31.

206. Глызина О.Ю. Исследование взаимовлияния полициклических ароматических углеводородов (антрацена, пирена) и байкальских губок в модельных экспериментах / О.Ю. Глызина, Л.И. Белых, Н.А. Латышев [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2002. – № 10. – С. 409–412.

207. Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review / W. Wilke // *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* – 2000. – Vol. 163. – P. 229–248.

208. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные углеводородные геохимические поля в почвах: концепция, типология, индикационное значение /

Ю.И. Пиковский, А.Н. Геннадиев, А.А. Краснопеева, Т.А. Пузанова // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской. –М.: АПР, 2012. – С. 236–258.

209. Aamot E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: Impact of long range atmospheric transport / E. Aamot, E. Steinnes, R. Schmid // *Environmental Pollution*. – 1996. – Vol. 92. – P. 275–285.

210. Vacha R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and selected plants / R. Vacha, J. Cechmankova, J. Skala // *Plant, Soil and Environ.* – 2010. – Vol. 56. – P. 434–443.

211. Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles /M. Trapido // *Environmental Pollution*. – 1999. – Vol. 105. – P. 67–74.

212. Simcik M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes / M. Simcik, J. Offenbergl // *Hdb. Env. Chem.* – 2006. – Vol. 5. – P. 307–353.

213. Barra R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment / R. Barra, C. Castillo, J. Torres // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* – 2007. – Vol. 191. – P. 1–22.

214. Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) patterns in climatically different ecological zones of Brazil / W. Wilcke, W. Amelung, M. Krauss et. al. // *Organic Geochemistry*. – 2003. – Vol. 34. – P. 1405–1417.

215. Zhang H.B. Distribution and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils / H.B. Zhang, Y.M. Luo, M.H. Wong et. al. // *Environmental Pollution*. – 2006. – Vol. 141. – P. 107–114.

216. Wang Z. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: a case study in Dalian, China / Z. Wang, J.W. Chen, X.L. Qiao // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 68. – P. 965–971.

217. Белых Л.И. Содержание бенз(а)пирена в почвах некоторых районов Иркутской области / Л.И. Белых, В.А. Серышев, Э.Э. Пензина [и др.]// *Почвоведение*. – 1998. – № 3. – С.334–341.

218. Белых Л.И. Закономерности распределения бенз(а)пирена в почвах агроэкосистем Южного Прибайкалья / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А.Серышев // *Агрохимия*. – 2004. – № 4. – С. 65–72.

219. Белых Л.И. Полициклические ароматические углеводороды в природно-техногенных средах Южного Прибайкалья / Л.И. Белых // *Геоэкология*. – 2005. – № 6. – С. 539–551.

220. Белых Л.И. Оценка степени химического загрязнения почвенно-растительного покрова агроэкосистем Южного Прибайкалья / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев [и др.]// *Агрохимия*. – 2006. – № 5. – С. 78–89.

221. Maliszewska-Kordybach B. Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study / B. Maliszewska-Kordybach, B. Smreczak, A. Klimkowicz-Pawlas // *Science of the Total Environment*. – 2009. – Vol. 407. – P. 3746–3753.

222. Tripti Agarwal. Pattern, sources and toxic potential in the agricultural soils of Delhi, India / Tripti Agarwal, P.S. khillare, Vijay Shridhar, Sharmila Ray // *J. Hazard Mater*. – 2009. – Vol. 163, № 2. – P. 1033–1039.

223. Nikolaou K. Sources and chemical reactivity of polynuclear hydrocarbons in the atmosphere – a critical review / K. Nikolaou, P.Masclat, G. Mouvier // *Sci. Total. Environ*. – 1984. – Vol. 32. – P. 103–132.

224. Kumar B. Concentrations, source identification and health risk of selected priority PAHs in residential street soils / B. Kumar, J. Tyagi, V.K. Verma et. al. // *Advances in Applied Science Research*. – 2014. – Vol. 5 (3). – P. 130–139.

225. Maliszewska-Kordybach B. Relationship between soil concentrations of PAHs and their regional emission indices / B Maliszewska-Kordybach, A. Klimkowicz-Pawlas, B. Smreczak et. al. // *Water, Air, Soil Pollution*. – 2010. – V. 213. – P. 319–330.

226. Daly G.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Costa Rican air and soil: A tropical/temperate comparison / G.L. Daly, Y.D. Lei, L.E. Castillo et. al. // *Atmospheric Environment*. – 2007. – Vol. 41. – P. 7339–7350.



227. De-Gao W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: comparisons of concentration, profile, and source / W. De-Gao, Y. Meng, J. Hong-Liang et.al. // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2009. – Vol. 56. – P.173–180.

228. Watts A. Soil and atmospheric inputs to PAH concentrations in salt marsh plants /A. Watts, T. Ballester, K. Gardner // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2008. – Vol. 189. – P. 253–263.

229. An C. Effect of short-chain organic acids and pH on the behaviors of pyrene in soil-water system / C. An, G.Huang, H.Yu et.al. // *Chemosphere.* – 2010. – Vol.81. – P. 1423–1429.

230. Шурубор Е.И. Полициклические ароматические углеводороды в системе «почва-растение» района нефтепереработки (Пермское Прикамье) / Е.И. Шурубор // *Почвоведение.* – 2000. – № 12. – С. 1509–1514.

231. Fismes J., Perrin-Ganier C., Empereur-Bissonnet P., Morel J. L. Soil-to-Root Transfer and Translocation of PAHs by Vegetables Grown on Industrial Contaminated Soils // *J. of Environmental Quality.* –2002.– Vol. 31. –P.1649-1656.

232. Белых Л.И. Распределение и биологическая активность полициклических ароматических углеводородов в системе «источник – снежный покров – почва – растение» / Л.И. Белых, А.Г. Горшков, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев, И.И. Маринайте // *Сибирский экологический журнал.* – 2004. – № 6. – С. 793–802.

233. Яковлева Е.В. Биоаккумуляция полициклических ароматических углеводородов в системе почва – растение / Е.В. Яковлева, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенок [и др.]// *Агрохимия.* – 2008. – № 9. – С. 66–74.

234. Саэт Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин – М.: Недра, 1990. – 335 с.

235. Mmereki B.T. Kinetics and products of the reaction of gas-phase ozone with anthracene adsorbed at the air-aqueous interface / B.T. Mmereki, D.I. Donaldson, J.B. Gilman et. al. // *Atmos. Environ.* –2004. –Vol. 38, №36. – P. 6091–6103.

236. Ledakowicz S. Oxidation of PAHs in water solution by zone combined with ultraiolet radiation / S. Ledakowicz, J. Miller, D. Olejnik // International Journal of Photoenergy. – 2001, – Vol. 3. – P. 95–101.

237. Psillakis E. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation / E. Psillakis, G. Goula, N. Kalogerakis // J. of Hazardous Materials. – 2004. Vol. B 108. – P. 95–102.

238. Yang Y. Effect of activated carbon on microbial bioavailability of phenanthrene in soil / Y. Yang, W. Hunte, S. Tao // Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC. – 2009. – Vol. 28(11). – P. 2283.

239. McElroy A.E., Farrington J.W., Teal J. M. Bioavailability of PAH in the aquatic environment. In Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment (Varavasi, U., Ed). CRC press, Boca Raton, Fla. – 1989. – Vol.2, P. 1–39.

240. Parish Z.D. Effectiveness of phytoremediation as a secondary treatment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in composted soils / Z.D. Parish, M.K. Banks, A.P. Schwab // Int. J. Phytorem/ – 2004. – Vol. 6. – P. 119–137.

241. Rezek I. The effect of ryegrass (*Lolium perenne*) on decrease of PAH content in long term contaminated soil / I. Rezek, C. Wiesche, M. Mackova et. al. // Chemosphere. – 2008. – Vol. 10. – P. 1603–1608.

242. Квеситадзе Г.И. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях / Г.И. Квеситадзе, Г.А. Хатисашвили, Т.А. Садунишвили [и др.]–М.: Наука, 2005. – 199 с.

243. Слепян Э.И. Комплексная проблема «Растения и химические канцерогены», ее определение, содержание и значение для науки, народного хозяйства, здравоохранения, охраны и оздоровления окружающей среды / Э.И. Слепян // Растения и химические канцерогены. – Л.: Наука, 1979. – С. 5–11.

244. Слепян Э.И. Химические трансформирующие соединения в растительных сообществах / Э.И. Слепян // Экология и рак, 1985. – Киев : Наукова думка. – С. 23–55.

245. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В.И. Вернадский. – М. : Наука, 1987 – 338 с.

246. Edwards N.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment – a review. / N.T. Edwards. – 1983. – Vol. 12. – P. 427– 441.

247. McLachlan M.S. Bioaccumulation of hydrophobic chemical in agricultural food chains / M.S. McLachlan // Environ. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 30. – P. 252–259.

248. Matzner E. Forests as filters of airborne organic pollutants / E. Matzner, M. Horstmann. // Water Air Soil Pollut. – 1984. – Vol. 21. – P. 425– 434.

249. McLachlan M.S. Bioaccumulation of hydrophobic chemical in agricultural food chains / M.S. McLachlan // Environ. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 32. – P. 413–420.

250. McLachlan M.S. Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants / M.S. McLachlan // Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 33. – P. 1799–1804.

251. Simonich S.L. Organic pollutant accumulation in vegetation / S.L. Simonich, R.A. Hites // Environ. Sci. Technol. – 1995. – Vol. 29. – P. 2905–2914.

252. Bohme F.K. Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability / F.K. Bohme, M.S. McLachlan // Environ. Toxicol. Chem. – 1999. – Vol. 33. – P. 1805–1813.

253. Bakker M. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to plants: a review / M. Bakker, J. Tolls, C. Kolloffel. In: Persistent, bioaccumulation and toxic chemical I: Fate and exposure, Lipnick R.L. et. al. Ed., American Chemical Society Symposium Series. – 2000. – Chapter 16. – P. 218–236.

254. Horstman M. Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests / M. Horstman, M.S. McLachlan // Environ. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 30. – P. 1794–1796.

255. Trapp S. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation / S. Trapp, M. Matthies // Environ. Sci. Technol. – 1995. – Vol. 29. – P. 2333–2338.

256. Tolls J. Partitioning of semivolatile organic compounds between air and Lolium multiflorum (Welsh ray grass) / J. Tolls, M.S. McLachlan // Environ. Sci. Technol. – 1994. – Vol. 28. – P. 159–166.

257. Riederer M. Partitioning and transport of organic chemicals between the atmospheric environment and leaves. In *Plant contamination. Modeling and simulation of organic chemical processes*, S. Trapp and J.C. MacFarlane, Editors. Boca Raton, FL, Lewis. – 1994. – P. 154–189.

258. Meharg A.A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire /A.A. Meharg, J. Wright, H. Dyke, D. Osborn // *Environ. Poll.* – 1998. – Vol. 99. – P. 29–36.

259. Tankari Dan-Badjo A. Pollution maps of grass contamination by platinum groups elements and PAHs from road traffic /A. Tankari Dan-Badjo, G. Rychen, C. Ducoulombier // *Agron. Sustain. Dev.* – 2008. – Vol. 28. – P. 457–464.

260. Malawska M. The Use of Wetlands for the Monitoring of Non-Point Source Air Pollution / M. Malawska, A. Ekonomiuk // *Polish. J. of Environ. Stud.* – 2008. – Vol. 17, № 1. – P. 57–70.

261. Malawska M. The use of Dutsch myrthe (*Ledum palustre*) and pine needles (*Pinus syvestris*) to detect the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at regional scale / M. Malawska, B. Wilkomirski // *Toxicology Letters.* – 2003. – Vol. 144. – Suppl. 1.– P. 175–182.

262. Garcia-Falcon M. Strategies for the extraction of free and bound PAHs in run-off waters rich in organic matter / M. Garcia-Falcon, S. Perez-Lamela, C. Simal-Gandara J. // *Analytica Chimica Acta.* – 2004. – Vol. 508. – P. 177–185.

263. Киреева И.С. Количественная оценка содержания бенз(а)пирена, поступающего в организм человека с продуктами питания растительного происхождения / И.С. Киреева // *Растения и химические канцерогены: сб. статей.* – Л.: Наука, 1979. – С. 103–105.

264. Ильницкий А.П. Содержание бенз(а)пирена в сельскохозяйственных растениях / А.П. Ильницкий, П.Н. Краснянская, Л.Г. Соленова [и др.]// *Растения и химические канцерогены: сб. статей.* – Л.: Наука, 1979. – С. 139–142.

265. Дикун П.П. Фоновое содержание бенз(а)пирена в зерне / П.П. Дикун, И.А. Калинина // *Растения и химические канцерогены: сб. статей.* – Л.: Наука, 1979. – С. 113–115.

266. Striupkuvienė N. Benz(a)pirene kaupimasis dirvoje ir augaluose / N. Striupkuvienė, A. Milukaite // Sveikatos apsauga – 1986. – № 5 – S. 30–32.

267. Тонкопий Н.И. Экспериментальное изучение возможности усвоения бенз(а)пирена растениями / Н.И. Тонкопий, В.Я. Розанова, Ю.Я. Мазель // Растения и химические канцерогены. – Л.: Наука, 1979. – С. 97–99.

268. Черниченко И.А. Некоторые данные о переходе бенз(а)пирена-<sup>3</sup>H из почвы в растения / И.А. Черниченко, Н.А. Павлова // Растения и химические канцерогены: Сб. статей. – Л.: Наука, 1979. – С. 89–90.

269. Павлова Н. А. Значение растворимости бенз(а)пирена в воде для его перехода из почвы в растения / Н.А. Павлова, И.Л. Доница // Растения и химические канцерогены: сб. статей. – Л.: Наука, 1979. – С. 99–100.

270. Дурмишидзе С.В., Расщепление Б и С ароматических колец бенз(а)пирена растениями в стерильных условиях / С.В. Дурмишидзе, Т.В. Девдариане, Л.К. Кавтарадзе [и др.] // Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях : сб. статей. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 121–128.

271. Девдариане Т.В. Изучение усвоения и превращения бенз(а)антрацена растительной клеткой в стерильных условиях / Т.В. Девдариане, Л.К. Кавтарадзе // Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях : сб. статей. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 92–98.

272. Дурмишидзе С.В. Усвоение бенз(а)пирена-7,10-<sup>14</sup>C корнями однолетних растений / С.В. Дурмишидзе, Т.В. Девдариане Т.В., Л.К. Кавтарадзе и др. // Растения и химические канцерогены: сб. статей. – Л.: Наука, 1979. – С. 87–88.

273. Девдариане Т.В. Об окислении 7,10-<sup>14</sup>C-бенз(а)пирена гомогенатами растений и ферментными системами различных органелл гороха / Т.В. Девдариане, Л.К. Кавтарадзе, Т.В. Миминошвили // Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях : сб. статей. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 116–120.

274. Дурмишидзе С.В. О выделении и идентификации некоторых продуктов ферментативного окисления 7,10-<sup>14</sup>C-бенз(а)пирена в растениях / С.В.

Дурмишидзе, Л.К. Кавтарадзе [и др.] // Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 99–108.

275. Kirso U. Oxidation of Benzo(a)Pyrene Catalyzed by Phenol Oxidases of Alga *Nitella* sp. and Potato Tubers / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // *Acta hydrochim. hydrobiol.* 9. – 1981. – № 4. – S.401–406.

276. Горобцова О.Н. Экологическая оценка уровня загрязнения почв и растительности 3,4 бенз(а)пиреном в зоне влияния Новочеркасской ГРЭС : автореф. дисс. ... канд. биол. наук: 03.00.27, 03.00.16 / Горобцова О.Н.– Ростов-на-Дону. – 2007.– 24 с.

277. Киреева Н.А. Накопление бенз(а)пирена в системе «почва–растение» при загрязнении нефтью и внесении активного ила / Н.А. Киреева, Е.И. Новоселова, Н.И. Ерохина[и др.] // *Вестник ОГУ.* – 2009. – № 6 (100).– С. 579–581.

278. Галиулин Р.В. Распределение бенз(а)пирена, мышьяка и тяжелых металлов в системе почва – растение – вода – донные отложения / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина, В.М. Возняк // *Агрохимия.* – 2009 – № 3 – С. 66–70.

279. Белых Л.И. Закономерности распределения бенз(а)пирена в системе «почва-растение» / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев // *Агрохимия.* – 2005. – № 1. – С. 60–71.

280. Белых Л.И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе почва – растение / Л.И. Белых // *Почвоведение.* – 2009. – № 9. – С. 1083–1089.

281. Яковлева Е.В. Закономерности биоаккумуляции полициклических ароматических углеводородов в системе почва – растения биоценозов северной тайги / Е.В. Яковлева, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенко, Д.Н. Габов // *Почвоведение.* – 2012. – № 3. – С. 356-367.

282. Шабад Л.М. Сравнительные исследования загрязненности растительных пищевых продуктов полициклическими ароматическими углеводородами в СССР и ГДР / Л.М. Шабад, А.Я. Хесина, Л.Г. Соленова [и др.]// *Вопросы питания.* – 1982. – № 1. – С. 56–59.

283. Яковлева Е.В. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза / Е.В. Яковлева, Н.Д. Габов, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенко // Почвоведение. – 2014. – № 6. – С. 685–696.

284. Bakker M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery / Bakker M., Casado B., Koerselman et. al. // The Science of the Total Environment. – 2000. – Vol. 263. – P. 91–100.

285. Paterson S. Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and models / S. Paterson, D. Mackay, D. Tam, W.Y. Shiu // Chemosphere. – 1990. – Vol. 21. – P. 297–331.

286. Paterson S. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere / S. Paterson, D. Mackay, CMcFarlane // Environ. Sci. Technol. – 1994. – Vol. 28. – P. 2259–2266.

287. Wild S.R. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge / S.R. Wild, M. L. Berrow, S.P. McGrath et al. // Environ. Poll. – 1992. – Vol. 76 (1). – P. 25–32.

288. Wild S.R. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge / S.R. Wild, K.C. Jones // Environ. Toxicol. Chem. – 1993. – Vol. 12. – P. 5–12.

289. Collins C. Plant uptake of non-ionic organic chemicals / C. Collins, M. Fryer, A. Grosso // Environmental Science and Technology. – 2006. – Vol. 40. – P. 45–52.

290. Lin D. Tea plant uptake and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and around air / D. Lin, L. Zhu, W. He, Y. Tu // J. Agric. Food Chem. – 2006. – Vol. 54. – P. 3658–3662.

291. Eisler R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. // U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report. – 1987. – 85 (11). – 55 p.

292. Toxicological Profile for Polycyclic aromatic hydrocarbons // U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – 1995. – 455 p.

293. Белых Л.И. Бенз(а)пирен в воде и донных отложениях Ангары, Байкала и их притоков / Л.И. Белых, Э.Э. Пензина, Л.Г. Попов и др. // Водные ресурсы. – 1997. – Т. 24. – № 6. – С. 734–739.

294. Маринайте И.И. Полициклические ароматические углеводороды в воде притоков Южного Байкала // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19, № 6. – С. 499–503.

295. Чипанина Е.В. Влияние промышленности города Шелехов на экологическое состояние реки Олхи / Е.В. Чипанина, И.В. Томберг, И.И. Маринайте [и др.] // География и природные ресурсы. – 2011. – № 3. – С. 45–50.

296. Галиулин Р.В. Загрязнение системы почва – вода – гидрофит – донные отложения канцерогенными веществами при техногенезе / Р.В. Галиулин, З.А. Галиулина // Вода: химия и экология. – 2012. – №7. – С. 13–17.

297. Шевчук И. К механизму фотоинициированного превращения бенз(а)пирена в воде / И. Шевчук, В. Чекулаев // Изв. АНЭССР. Химия. – 1982. – Т. 31. – №2. – С. 117–123.

298. Kirso U. Kinetics of benzo(a)pyrene oxidation in aqueous solution / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // Oxidation Communications. Elsevier, Amsterdam. – 1983. Vol. 4, № 1–4. – S. 35–44.

299. Mc Elroy A.E., Farrington J.W., Teal J. Bioavailability of PAH in the aquatic environment. In: Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aquatic environment (VARANASI u. Ed.). CRC Press, Boca Raton, Fla. – 1989. – Vol. 2. – P.1–39.

300. Puglisi E. Bioavailability and degradation of phenanthrene in kompost amended soils / E. Puglisi, F. Cappa, G. Fragoulis et. al. // Chemosphere. – 2007. – Vol. 67. – P. 548–556.

301. Petersen D.G. Phototoxicity of pyrene affects benthic algae and bacteria from the Arctic / D.G. Petersen, F. Reichenberg, I. Dahllof // Environmental Science and Technology. – 2008. – Vol. 42. – P. 1371–1376.



302. Kirso U. Distribution of the persistent organic pollutants, PAHs, between water, sediments and biota / U. Kirso, L. Paalme, M. Voll, N. Irha et. al. // Aquatic Ecosystem Health and Management. – 2001. – Vol. 4. – P. 151–163.

303. Kowalewska G. Phytoplankton – the main factor responsible for transport of polynuclear aromatic hydrocarbons from water to sediments in the Southern Baltic ecosystem (Extended abstract) / G. Kowalewska // ICES Journal of Marine Science, 56 (Supplement).–1999.– P. 219–222.

304. Лембик Ж.Л. Водоросли как тест-объект при оценке загрязнения водоема канцерогенными углеводородами / Ж.Л. Лембик, В.И. Есырева // Растения и химические канцерогены. – Л.: Наука, 1979. – С. 49–51.

305. Горталум Г.М. О накоплении бенз(а)пирена в морских водорослях / Г.М. Горталум // Растения и химические канцерогены. – Л.: Наука, 1979. – С. 95–97.

306. Meador J. P. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms / J.P. Meador, J.E. Stein, W. Reichert et. al. // Reviews in Environmental Contamination and Toxicology. – 1995. – Vol. 143 – P. 79–165.

307. Okay O. S. The role of algae (*Isochrysis galbana*) enrichment on the bioaccumulation of benzo[a]pyrene and its effect on the blue mussel *Mytilus edulis* / O.S. Okay, P. Donkin, L. Peters, et. al. // Environmental Pollution. – 2000. – Vol. 110. – P. 103–113.

308. Ирха Н. Влияние природных полисахаридов на выведение полиядерных аренов из морской среды / Н. Ирха, Э. Урбас, У. Кирсо // Изв. АНЭССР. Химия.– 1986.– Т. 35, №1.– С. 40-47.

309. Irha N. Oxidation and Accumulation of Benzo(a)pyrene in the Presence of the Baltic Algae / N. Irha, U. Kirso, E. Urbas, H. Kukk // Acta hydrochim. et hydrobiol.– 1983, №4 – P.449–456.

310. Warshawsky D. Toxicity and metabolism of benzo(a)pyrene in the green alga *Selenastrum capricornutum* / D. Warshawsky, T. Cody, M. Radike et al. In: M. Cooke and A.J. Dennis (Eds). PAHs: formation, metabolism and measurement. Battelle Press, Columbus, Ohio. – 1983. – P. 1235–1245.

311. Белых Л.И. О трансформации бенз(а)пирена в смеси с фенолами под влиянием водорослей и их ферментных препаратов / Л.И. Белых, Д.И. Стом, У.Э. Кирсо // Водные ресурсы. – 1981. – № 4. – С. 183–185.

312. Kirso U. Oxidation of benzo(a)pyrene by plant enzymes / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom et. al. // Polynucl. Arom. Hydrocarbons: Form. Metabol. And Meas. Proc. 7-th Int. Symp. Columbus, Oct. 26–28, 1982, Columbus, USA, 1983. – P. 679–687.

313. Плисс Г.Б. Биотестирование канцерогенов / Г.Б. Плисс // Экология и рак. – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 198–218.

314. Clement B. Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Studied Through Single-Species Ecotoxicity Tests and Laboratory Microcosm Assays. / B. Clement // Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update. Ed. By Dr. T. Puzyn. – 2012. – 472 p.

315. Yunker M.B. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers / M.B. Yunker, S.M. Backus, E. Graf Pannatier et.al. // Estuar Coast Shelf S. – 2002. – Vol. 55. – P. 1–31.

316. Guo W. Historical changes in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) input in Lake Baiyangdian related to regional socio-economic development / W. Guo, Pei, Zh. Yang, H.Chen // J. Hazard Mater. – 2011. – Vol. 187 (1) P. 441–449.

317. Белов А.В. Геоботаническое районирование / А.В. Белов, А.П. Соколова // Атлас. Иркутская область. Экологические условия развития.–Иркутск, 2004. – С. 42–43.

318. Макеев О.В. Дерновые таежные почвы юга Средней Сибири / О.В. Макеев. – Улан-Удэ: Бур. кн. изд-во, 1959. – 348 с.

319. Белых Л.И. Исследование химического загрязнения природно-техногенной экосистемы Южного Прибайкалья / Л.И. Белых, Э.Э. Пензина, Е.Ф. Мартынович. – В кн.: Фундаментальные исследования в Восточной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – С. 190–215.

320. Маринайте И.И. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде Прибайкалья : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: 25.00.36 / Маринайте И.И. – Иркутск: 2005. – 19 с.

321. Маринайте И.И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в природных объектах на территории рассеивания выбросов Иркутского алюминиевого завода (г. Шелехов, Иркутская обл.) / И.И. Маринайте, А.Г. Горшков, Е.Н. Тараненко, Е.В. Чипанина, Т.В. Ходжер // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 2. – С. 143–154.

322. Смагунова А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Ростов н/Д. : Феникс, 2012. – 346 с.

323. Исаев Р.Н. Определение N-фенилмалеинимида по уменьшению интенсивности флуоресценции антрацена / Р.Н. Исаев, А.В. Ишков, О.В. Фисенко // ЖАХ. – 2001. – Т.56, №12. – С. 1263–1265.

324. Смагунова А.Н. Алгоритмы оценивания случайной составляющей погрешности результатов количественного химического анализа вещества / А.Н. Смагунова, Л.И. Белых, Е.Н. Коржова, В.А. Козлов // Завод. лаборатория. – 2003. – Т.69.- № 2. – С. 61–70.

325. Смагунова А.Н. Алгоритмы определения метрологических характеристик методик количественного химического анализа /А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, Л.И. Белых. – Иркутск: Иркут. Ун-т, 2006. – 98 с.

326. Белых Л.И. Метрологические исследования методик определения бенз(а)пирена в воде с помощью низкотемпературной люминесценции / Л.И. Белых, А.Н. Киреева, А.Н. Смагунова и др. // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т.54, № 7. – С. 678-684.

327. Смагунова А.Н. Алгоритмы получения оценок систематической составляющей погрешности результатов анализа проб / А.Н. Смагунова, Л.И. Белых, Е.Н. Коржова [и др.] //Завод. лаборатория. – 2003. – Т.69, № 4.– С.56–62.

328. Методика определения фонарных выбросов. – С.-Пб.: ВАМИ. – 1994. – 55 с.

329. ГОСТ Р 50820-95. Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газовых потоков.–М.: Изд-во стандартов, 1996.–31с.

330. Комплект аппаратуры для измерения параметров газопылевых потоков «Китой-2»: руководство по эксплуатации. 5К2.700.002Р2.–Ангарск,1999. – 87 с.

331. РД 52.04.59-85. Охрана природы. Атмосфера. Требование к точности контроля промышленных выбросов. – М. : Госкомгидромет, 1986. – 2 с.

332. Типовая инструкция по организации системы контроля промышленных выбросов в атмосферу в отраслях промышленности – Л. : Госкомгидромет СССР, 1986. – 15 с.

333. Смагунова А.Н. Воздействие выбросов алюминиевого завода на почвы и растения близлежащей территории / А.Н. Смагунова, О.Ф. Розова, Н.Ф. Апрелькова, Л.И. Белых [и др.] // Экологическая химия. – 1999. – Т.8, Вып.4.– № 4. – С. 253–261.

334. Смагунова А.Н. Погрешности пробоотбора при контроле загрязнения объектов окружающей среды / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, Л.И. Белых, [и др.]// Журн. аналит. химии. – 2004. – Т.59, № 12. – С. 1264 –1270.

335. Белых Л.И. Оценка составляющих погрешности отбора проб газопылевых организованных выбросов в атмосферу при определении бенз(а)пирена / Л.И. Белых, Ю.М. Малых, А.Н. Смагунова [и др.]// Журн. аналит. химии. – 2003. – Т.58.- № 7. – С. 746–753.

336. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 1988.– 5 с.

337. Надеждин Б.В. Ленно-Ангарская лесостепь / Б.В. Надеждин. – М.: Изд-во. АН СССР, 1961. – 328 с.

338. Кузьмин В.А. Экология почв Прибайкалья / В.А. Кузьмин. // Почвоведение. – 2000. – № 3. – С. 380–390.

339. Руководство по санитарно-химическому исследованию почвы. Методика определения фтора в почве. ГК СЭН России. – М. : 1993. – 96 с.

340. МУ по ионометрическому определению содержания фтора в растительной продукции, кормах и комбикормах. – М.: Минсельхоз, 1995.–10 с.

341. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 488 с.

342. Павлов П.П. Экологический анализ локальных систем теплоснабжения : автореф. дис... канд. техн. наук : 05.14.01 / П.П. Павлов. – Иркутск: СЭИ СО РАН, 1999. – 23 с.

343. Кондрик Е.К. Эколого-гигиенические проблемы алюминиевых заводов / Е.К. Кондрик, Н.Л. Сергеева // Гигиена и санитария – 1993. – № 8. – С.7–10.

344. Гринберг И.С. Экология и безопасность в производстве алюминия / И.С. Гринберг. – С.-Пб.: Изд-во МАНЭБ. – 2006. – 312 с.

345. Смола В.И. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: проблемы и решения.: Ч.1.– М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.

346. Константинов В.Г. Смолистые вещества и 3,4-бензпирен в воздухе электролизных цехов алюминиевых заводов и их значение в канцерогенезе / В.Г. Константинов, А.И. Кузьминых // Гигиена и санитария – 1971. – № 3. – С.39–42.

347. Лазарев В.Д. Результаты промышленных испытаний применения сухой анодной массы и перспективы улучшения экологической обстановки на алюминиевых заводах / В.Д. Лазарев, В.Т. Беспалов, В.Н. Кравченко и др. // Цветные металлы. – 1990. – № 6. – С.55–59.

348. Ицков М.Л. Исследование канцерогенных компонентов каменноугольных пеков с различным содержанием  $\alpha_1$ -фракции / М.Л. Ицков, Г.И. Ильинская, Н.П. Дыблина [и др.]// Решение экологических проблем в производстве алюминия. – Л.: ВАМИ, 1990. – С. 47–51.

349. Слышкина Т.В. Технологические свойства и канцерогенность связующих материалов угольного и нефтяного происхождения / Т.В. Слышкина, А.И. Кузьминых, В.И. Сухоруков // Кокс и химия. – 1998. – № 3. – С. 26–31.

350. Беспамятнов Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде /Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов. – Л.:Химия, 1985.– 528 с.

351. О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления. Пост. Правительства РФ № 344 от 12.06.2003 г.

352. Методика определения выбросов загрязняющих веществ автотранспортными средствами в атмосферный воздух. – М. : Минтранс России, 1993. – 21 с.

353. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / И.Я Сигал. – Л.: Недра, 1988. – 312 с.

354. Удельные показатели характеристик загрязнений, выделяемых в атмосферу предприятиями Госкомсельхозтехники СССР. – М.: ГОСНИТИ, 1985. – 151 с.

355. Водзинский Ю.В. Вольтамперометрическое определение 3,4-бензпирена в саже двигателей внутреннего сгорания / Ю.В. Водзинский, Н.Ю. Тихова // ЖАХ. – 1986. – Т.41, № 5. – С. 911–915.

356. Кратко А.П. Влияние фаз процесса сгорания в дизеле на содержание канцерогенных компонентов в отработавших газах / А.П. Кратко, М.М. Вихерт, Ю.Г. Грудский // Автомобильная промышленность. – 1977. – № 6. – С. 9–12.

357. Методика расчетов выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных дизельных установок. – С.-Пб.: НИИ атмосфера. – 2001. – 13 с.

358. А.с. № 1673523 СССР. С02F 1/28. Способ очистки водных растворов от пирена и бенз(а)пирена / Л.И. Белых, Г.А. Боровский, К.И. Лаптева, Д.И. Стом // Бюлл. изобретений. – 1991. – № 32.

359. Никифорова Е.М. Полициклические ароматические углеводороды Валдайской возвышенности / Е.М. Никифорова, Т.А. Теплицкая // Почвоведение. – 1979. – № 9. – С.89–101.

360. Теплицкая Т.А. Молекулярный состав полициклических ароматических углеводов как показатель состояния почвенных экосистем / Т.А. Теплицкая, Е.И. Шурубор, И.С. Козин и др. // Докл. АН СССР. –1990. – Т.315, № 5. – С. 1277–1279.

361. Никифорова Е.М. Особенности загрязнения городских почв ПАУ в связи с влиянием печного отопления / Е.М. Никифорова, И.С. Козин, К Цирд // Почвоведение. – 1993. – № 1. – С.91–100.

362. Почвенная карта Иркутской области. Масштаб 1 : 1 500 000 / под ред. В.Т. Колесниченко, К.А. Уфимцевой. – М.: ГУГК, 1988.

363. Аудере А.К. К вопросу об изучении загрязнения бенз(а)пиреном внешней среды крупного города / А.К Аудере, З.Я. Линдберг, А.Г. Смирнов // Гигиена и санитария. – 1975. – № 4. – С.98–99.

364. Агроэкологическая характеристика пахотных почв РФ по содержанию тяжелых металлов, мышьяка и фтора. – М.: Агроконсалт, 2002. – 50 с.

365. Воронцов А.М. Обобщенные показатели состояния в системе индексов качества природных сред: проблемы и перспективы / А.М. Воронцов // Экологическая химия. – 2004. – Т.14 (1). – С. 1–10.

366. Результаты полевых испытаний гуматов // Информационный сборник «Иркутские ГУМАТЫ». – Иркутск: ООО «ГУМАТ», 2003. – № 3. – 30 с.

367. Левинский Б.В. Все о гуматах / Б.В. Левинский – Воронеж: ООО «Кор-Полиграф», 2000. – 72 с.

368. Белых Л.И. Бенз(а)пирен в составе Иркутских гуматов – возможный стимулятор роста растений? / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев [и др.]// Агрохимия. – 2011. – № 3. – С. 76–82.

369. Добровольский В.В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М.: Высш. школа, 1998. – 413 с.

370. Шергина О.В. Состояние древесных растений и почвенного покрова парковых и лесопарковых зон г. Иркутска / О.В. Шергина, Т.А. Михайлова. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2007. – 200 с.

371. Танделов Ю.П. Загрязнение почв и растительного покрова фтором в Красноярском крае / Ю.П. Танделов // Загрязнение почв и растений фтором и тяжелыми металлами : сб. статей. – Красноярск: Гос. Центр агропромслужбы, 1996. – С. 5–18.

372. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в городских почвах / В.Б. Ильин // Сибирский экологический журнал. – 2002. – № 3. – С. 67–71.

373. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

374. Волошин Е.И. Цинк в пахотных почвах Красноярского края / Е.И. Волошин // Агрохимия. – 2002. – № 5. – С. 33–40.

375. Лукин С.В. Закономерности накопления цинка в сельскохозяйственных растениях / С.В. Лукин // Агрохимия. – 1999. – № 2. – С. 380–390.

376. Ильин В.Б. Оценка существующих нормативов содержания тяжелых металлов в почве / В.Б. Ильин // Агрохимия. – 2000. – № 9. – С. 74–79.

377. Горюнова Т.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях юго-западной части Алтайского края / Т.А. Горюнова // Сибирский экологический журнал. – 2001. – № 2. – С. 181–190.

378. Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – Вып. 1. – С. 36–55.

379. Прохорова Л.Т. Исследование загрязнения бенз(а)пиреном пищевых растительных масел и изыскание путей их обезвреживания / Л.Т. Прохорова, А.Н. Миронова, И.А. Калинина и др. // Растения и химические канцерогены. Сб. статей. – Л.: Наука, 1979. – С. 129–132.

380. Kirso U. Cooxidation of Carcinogenic Benzo(a)Pyrene and Phenols by Horseradish Peroxidase (*Armoracia lapathifolia*) / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // Acta hydrochim. hydrobiol. 9.– 1981. – № 4. – S. 427–432.

381. Квеситадзе Г.И. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях / Г.И. Квеситадзе, Г.А. Хатисашвили и др. – М.: Наука, 2005. – 199 с.

382. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики / Э. Корниш-Боуден. – М.: Мир, 1979. – 251 с.



383. Норкина Е.Ю. Влияние химических канцерогенов на морфологию проростка и дифференциацию трахеид *Piceaabies* / Е.Ю. Норкина, Э.И. Слепян // Растения и химические канцерогены. – Л.: Наука, 1979. – С. 33–35.

384. Дурмишидзе С.В. Влияние бензола и бенз(а)пирена на РНК- и белок-синтезирующую активность изолированных клеточных ядер и хлоропластов / С.В. Дурмишидзе, Д.И. Джохадзе // Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 138–151.

385. Буадзе О.А. Изучение влияния различных концентраций бензидина, бенз(а)антрацена и бенз(а)пирена на ультраструктуру клеток корня кукурузы / О.А. Буадзе, С.В. Дурмишидзе, М.Д. Кахая // Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 179–192.

386. Крестовская Т.В. Влияние бенз(а)пирена на *AlliumCera* / Т.В. Крестовская, Э.И. Слепян, И.А. Калинина // Растения и химические канцерогены. – Л.: Наука, 1979. – С. 38–41.

387. Наумова Т.В. Предварительные результаты исследования влияния бенз(а)пирена на интенсивность фотосинтеза семядольных хвоинок *PiceaAbies* и сравнительное содержание в них каротина и суммы хлорофилла «а» и хлорофилла «б» / Т.В. Наумова, Э.И. Слепян // Растения и химические канцерогены : – Л.: Наука, 1979. – С. 48–49.

388. Шобанова И.А. Растительные пероксидазы в системе биотрансформации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) / И.А. Шобанова, О.Н. Кашенок // Мат-лы III Междунар. науч. конф., Минск, 22–24 октября 2008 г. – Минск.: Изд-во центр БГУ, 2008. – С. 157–159.

389. Войников В.К. Контроль стрессовой нагрузки в лесных экосистемах Прибайкалья при воздействии аэропромвыбросов алюминиевых производств / В.К. Войников, Т.А. Пензина, А.Ю. Яковлев [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2005. – Т. 4. – С. 693–700.

390. Щербатюк А.С. Состояние пигментного комплекса растений при техногенном загрязнении среды / А.С. Щербатюк, Л.В. Русакова, Л.С. Янькова //

Оценка состояния водных и наземных экологических систем: Экологические проблемы Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1994. – С. 131–135.

391. Вайцеховская Е.Р. Антропогенное воздействие на некоторые виды лекарственных растений Прибайкалья / Е.Р. Вайцеховская // Оценка состояния водных и наземных экологических систем: Экологические проблемы Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1994. – С. 135–139.

392. Соков М.К. Динамика сокращения прироста у хвойных деревьев под влиянием промышленных выбросов алюминиевых заводов / М.К. Соков, А.С. Рожков // Влияние антропогенных и природных факторов на хвойные деревья (патология и резистентность). – Иркутск: СИФИБР СО ФР СССР, 1975. – С.9–60.

393. Массель Г.И. Биохимический контроль за состоянием хвойных лесов, подверженных действию промышленных эмиссий / Г.И. Массель, М.М. Швец // Проблемы экологии лесов Прибайкалья. – Иркутск: Изд-во СИФИБР СО АН СССР, 1991. – С. 34–67.

394. Воронин В.И. Состояние лесовозобновления в сосновых лесах Верхнего Приангарья / В.И. Воронин, В.А. Осколков // Оценка состояния водных и наземных экологических систем: Экологические проблемы Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1994. – С. 115–122.

395. Михайлова Т.А. Воздействие промышленных эмиссий на хвойные леса Приангарья / Т.А. Михайлова, Н.С. Кочмарская, Л.В. Анциферова и др. // Оценка состояния водных и наземных экологических систем: Экологические проблемы Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1994. – С. 127–131.

396. Кайбияйнен Л.К. Влияние токсичных поллютантов на дыхание хвои и побегов сосны обыкновенной / Л.К. Кайбияйнен, Г.И. Сафронова, В.К. Болондинский // Экология. – 1998. – №1. – С. 23–27.

397. Черненькова Т.В. Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение / Т.В. Черненькова. – М.: Наука, 2002. – 191 с.

398. Тихова В.Д. Исследование гуминовых кислот ископаемых почв аналитическими методами / В.Д. Тихова, М.М. Шакиров, В.П. Фадеева // ЖПХ. – 2001. – Т.74, Вып.8. – С. 1343–1347.

399. Ariese F. Shpolskii spektrofluorimetric determination of PAH in biota / F. Ariese, C. Geoijek, N. Velthorst // *Anal. Chim. Acta.* – 1990. – Vol. 232, № 2. – S. 245–251.

400. Патент на изобретение RU № 2375335. C05F 11/00 (2006.01). Способ определения биологической активности и тестирования гуматосодержащих препаратов и/или удобрений на их основе и способ повышения биохимической активности растений (варианты) / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, Н.Е. Додонова, С.С. Тимофеева // *Бюлл. изобретений.* – 2009. – № 34.

401. Поповичев Б.Г. Влияние газов, выбрасываемых промышленными предприятиями, на показатели качества сосны обыкновенной и березы пушистой / Б.Г. Поповичев // *Лесоводство, лесные культуры и почвоведение.* – Л. 1980. – №9. – С. 59–62.

402. Мурашов В.В. Биохимический состав зерна и семенная продуктивность озимой пшеницы в придорожных посевах / В.В. Мурашов, Н.Б. Фролова [и др.] // *Оценка состояния водных и наземных экологических систем: Экологические проблемы Прибайкалья.* – Новосибирск: Наука, 1994. – С.139–144.

403. Киреева Н.А. Рост и развитие яровой пшеницы на нефтезагрязненных почвах и при биоремедиации / Н.А. Киреева, А.М. Мифтахова, Г.М. Салахова // *Агрохимия.* – 2006. – №1. – С. 85–90.

404. Киреева Н.А. Рост и развитие сорных растений в условиях техногенного загрязнения почвы / Н.А. Киреева, А.М. Мифтахова, Г.Г. Кузяхметов // *Вестник Башкирского университета.* – 2001. – №1. – С. 32–34.

405. Дурмишидзе С.В. К вопросу изучения влияния фенола и бенз(а)пирена на синтез белков в кукурузе / С.В. Дурмишидзе, О.Т. Хачидзе // *Метаболизм химических загрязнителей биосферы в растениях.* – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 152–156.

406. Романкевич Е.А. Живое вещество Земли / Е.А. Романкевич // *Геохимия.* – 1988. – № 2. – С. 292–306.

407. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеенко – М.: Логос, 2000. – 627 с.

408. Геохимическое изучение ландшафтов Березинского биосферного заповедника. – Минск: Наука и техника, 1985. – 144 с.

409. Ларионова Е.А. Тяжелые металлы в горно-таежных ландшафтах (на примере заповедников «Басеги» и «Вишерский»): автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.23 / Ларионова Е.А. – Пермь, 2004. – 24 с.

410. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М.А. Глазовская. – М.: Высш. шк., 1989. – 326 с.

411. Kirso U. Kinetics of benzo(a)pyrene oxidation in aqueous solution / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // Oxidation Communications. Elsevier, Amsterdam. – 1983. Vol.4, № 1–4. – S. 35–44.

Выбросы, средства измерения и их погрешности

Наименование параметра	Обозначение	Ед. измер.	Расчетная формула, значение	Средство измерения	Погрешность, $\delta$ , % P=0,95
<i>Давление</i> Атмосферное	$P_{атм.}$	Па	-	Барометр-анероид	$\pm 0,25$
Статическое в газоходе	$P_{ст}$	Па	$P_{ст} = \frac{hK}{13,6} \cdot \frac{101382}{760}$ h – показания микроманометра (ММН), мм K – коэффициент наклона трубки ММН	1. ММН (Россия) 2. ММН (Англия) 3. «Китой-М» (Россия) 4. «Китой-2» (Россия)	$\pm 1,0$ $\pm 1,0$ $\leq \pm 3$ $\leq \pm 3$
Абсолютное в газоходе	$P_{г}$	Па	$P_{г} = P_{атм} \pm P_{ст}$ (+) – давление; (-) – разрежение		
Динамическое в i-ой точке газохода в центре газохода	$P_{i\ дин}$ $P_{о\ дин}$	Па Па	$P_{i\ дин} = P_{о\ дин} = \frac{hKK_{тр}}{13,6} \cdot \frac{101382}{760}$ $K_{тр}$ – коэффициент пневмометр. трубки.	1. Пневмометрическая трубка (НИИОГАЗ, Пито) 2. «Китой -М» 3. «Китой -2»	2–4 (5–35 м/с)
среднее по сечению	$\bar{P}_{дин}$	Па	$\bar{P}_{дин} = \sum_{i=1}^n P_{i\ дин} / n$ , n – число замеров		$\leq \pm 5$ (4–35 м/с)
<i>Температура</i> в газоходе окружающей среды	$T_{г}$ $T_{окр}$	К К	$T_{г} = 273 + t_{г} (^{\circ}C)$ $T_{окр} = 273 + t_{окр} (^{\circ}C)$	Термометр (ТЛ) «Китой -М» «Китой -2»	$\pm 0,5$ $< \pm 1$ $< \pm 1$
<i>Плотность газа</i> в условиях газохода при нормальных условиях (н.у.): 0 °C (273 К); 101325 Па.	$\rho_{г}$ $\rho_{N}$	кг·м <sup>-3</sup> кг·м <sup>-3</sup>	$\rho_{г} = \rho_{N} \cdot \frac{273}{101382} \cdot \frac{P_{г}}{T_{г}}$ $\rho_{N} = 1,33$		
<i>Площадь сечения</i>	S	м <sup>2</sup>	$S = \pi \cdot r^2$ ; $S = \pi \cdot D^2 / 4$ ; $S = l \cdot m$ , r, D, l, m – радиус, диаметр, стороны измерительного сечения	Линейка, рулетка металлическая	$\pm 0,5$

Окончание таблицы Приложения А

Наименование параметра	Обозначение	Ед. измер.	Расчетная формула, значение	Измерительная аппаратура	Погрешность, $\delta$ , % (P=0,95)
<p><i>Скорость линейная</i></p> <p>в i-ой точке газохода</p> <p>в центре газохода</p> <p>среднее по сечению</p> <p>коэффициент поля</p>	$W_{i\Gamma}$	$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	$W_{i\Gamma} = W_{o\Gamma} = \sqrt{2 \cdot P_{идин} / \rho_z}$	<p>1. «Китой М»</p> <p>2. «Китой 2»</p>	$\pm 3$
	$W_{o\Gamma}$	$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\bar{w}_z = \sum_i^n W_{iz} / n$ $\alpha = \sum_i^n (W_{iz} / W_{oz}) / n$		$\pm 3$
	$\bar{W}_{газ}$	$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$			$\pm 4$
	$\alpha$				
<p><i>Скорость объемная</i></p> <p>в условиях газохода</p> <p>при н.у. (нормальные условия)</p>	$V_{\Gamma}$	$\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$	$V_{\Gamma} = \bar{w}_z \cdot S$		
	$V_{\Gamma N}$	$\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$	$V_{\Gamma N} = V_{\Gamma} \cdot \frac{273}{101382} \cdot \frac{P_z}{T_z}$		
<p><i>Отбор пробы</i></p> <p>Диаметр сечения патрона</p> <p>Плотность газа при калибровке расходомера</p> <p>Разрежение газа у расходомера</p> <p>Давление газа у расходомера</p> <p>Разность м/у расчетным и измеренным значениями <math>P_p</math></p> <p>Температура газа у расходомера</p> <p>Разность м/у расчетным и измеренным значениями <math>T_p</math></p> <p>Расход газа</p> <p>Время отбора пробы</p> <p>Объем газа:</p> <p>в условиях газохода</p> <p>при н.у. (нормальные условия)</p>	$d$	мм	<p><math>d = (d_1 + d_2) / 2</math>,</p> <p><math>d_1, d_2</math> – внутрен. и внешн. диаметры входного сечения</p> <p><math>P_p = P_{атм} - P_{разр}</math></p> <p><math>T_p = 273 + t_p</math> (°C)</p> <p><math>V_p = 0,00245 \cdot d^2 \cdot W_{i\Gamma} \cdot \frac{P_z}{T_z} \cdot \sqrt{\frac{\rho_N}{\rho_k} \cdot \frac{T_p}{P_p}}</math></p> <p><math>V_o = V_p \cdot \tau \cdot 10^{-3}</math></p> <p><math>V_N = V_o \cdot \frac{273}{101382} \cdot \frac{P_p}{T_p}</math></p>	<p>1. патрон (аллонж)</p> <p>2. наконечник</p> <p>Вакуумметр (1–1,5 кл. точности)</p> <p>Термометр</p> <p>Реометр с диафрагмой, ротаметр, газовый счетчик)</p> <p>Секундомер «Китой -М» «Китой -2»</p>	1–4
	$\rho_k$	$\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$			$\pm 10$
	$P_{разр}$	Па			$\pm 0,5$
	$P_p$	Па			$\pm 0,5$
	$\Delta P_p$	Па			$\pm 0,5$
	$T_p$	К			$\pm 1,0$
	$\Delta T_p$	К			$\pm 2$
	$V_p$	$\text{дм}^3\cdot\text{мин}^{-1}$			$\pm 10$
	$\tau$	мин			$\pm 1$
	$V_o$	$\text{м}^3$			$\leq \pm 1$
$V_N$	$\text{м}^3$	$\leq \pm 5$ (3–5 $\text{дм}^3\cdot\text{мин}^{-1}$ )			

### Расчет массовой концентрации Б(а)П способом добавок

1. После упаривания аликвоты экстракта (элюата) сухой остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> н-октана. Раствор делят на две равные части по 1 см<sup>3</sup>, соответственно.

2. К одной части раствора добавляют 1 см<sup>3</sup> н-октана (проба с нулевой добавкой), переносят в кварцевую пробирку и снимают спектр люминесценции. На рис. Б 1 приведен спектр люминесценции с нулевой добавкой. Наличие в нем максимумов 403, 408 и 427 нм позволяет сделать качественную оценку о присутствии Б(а)П. Измеряют интенсивности аналитической линии при 403 нм ( $I_{0 \text{ Б(а)П+Б(к)Флу}}=45$  мм) и фона при 400 нм ( $I_{0 \text{ Ф}}=10$  мм) на шкале чувствительности 0,3 N. Для данного же раствора снимают спектр люминесценции Б(к)Флу путем возбуждения его длиной волны 310 нм, приведенный на рис. Б 2. Измеряют интенсивности аналитической линии при 403 нм ( $I_{0 \text{ Б(к)Флу}}=15$  мм) и фона при 400 нм ( $I_{0 \text{ Ф}}=10$  мм) на шкале чувствительности 0,3 N. Корректируют значение интенсивности аналитического сигнала Б(а)П по формуле

$$I_0^1 = (I_{0 \text{ Б(а)П+Б(к)Флу}} / I_{0 \text{ Ф}} - 0,2 \cdot I_{0 \text{ Б(к)Флу}} / I_{0 \text{ Ф}}) = 45/10 - 0,2 \cdot 15/10 = 4,5 - 0,3 = 4,20.$$

3. Ко второй части раствора добавляют 1 см<sup>3</sup> рабочего раствора ГСО Б(а)П массовой концентрации 20 нг·см<sup>-3</sup>. На рис. Б 3 приведен спектр люминесценции пробы с добавкой определяемого компонента. Измеряют интенсивности аналитической линии при 403 нм ( $I_1=45$  мм) и фона при 400 нм ( $I_{1\text{Ф}}=5$  мм) на шкале чувствительности 0,1 N. Рассчитывают  $I_1^1 = I_{1\text{Б(а)П}} / I_{1\text{Ф}} = 45/5 = 9,00$ .

4. Различие в интенсивностях аналитической линии Б(а)П 403 нм растворов с добавкой ( $I_{1\text{Б(а)П}}=45$  мм для шкалы 0,1N) и без нее ( $I_{0\text{Б(а)П}}=45$  мм для шкалы 0,3N или 15 мм для шкалы 0,1 N) составляет  $45/15 = 3,0$  раза, что укладывается в оптимальный интервал действия добавки (от 2 до 5 раз). Расчет проводится для одинаковых шкал чувствительности.

5. Массовую концентрацию Б(а)П в н-октановом растворе аликвоты экстракта (элюата) пробы вычисляют по формуле

$$C_X = I_0^1 \cdot C_{\text{доб.}} / (I_1^1 - I_0^1) = 4,20 \cdot 20 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3} / (9,00 - 4,20) = 17,5 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}.$$

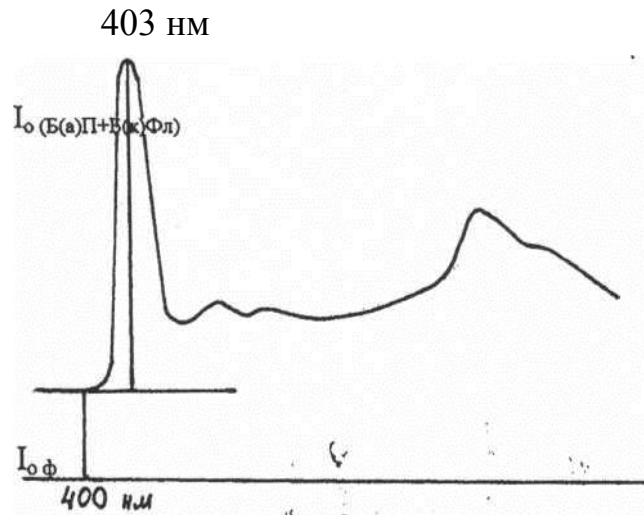


Рисунок Б 1 – Спектр люминесценции Б(а)П в пробе с нулевой добавкой при  $\lambda_{\text{возб}}=367$  нм (шкала 0,3 N)

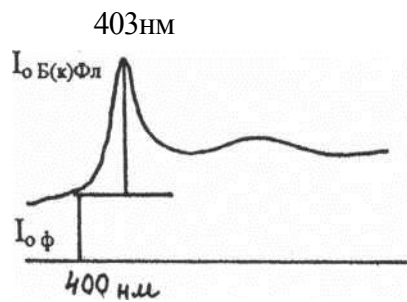


Рисунок Б2 – Спектр люминесценции Б(к)Флу в пробе с нулевой добавкой при  $\lambda_{\text{возб}}=310$  нм (шкала 0,3 N)

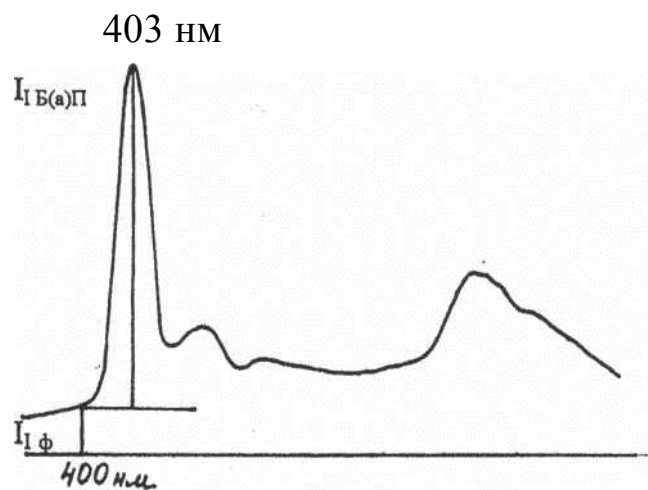


Рисунок Б3 – Спектр люминесценции Б(а)П в пробе с добавкой рабочего раствора ( $20 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$ ) при  $\lambda_{\text{возб}}=367$  нм (шкала 0,1 N)



**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

**Погрешности измерения объема проб выбросов**

№	Параметр.* Диапазон значений	Формула расчета дисперсии коэффициента вариации, V	Коэффициент вариации (V, %)	
			сборная установка (I)	«Китой-М» (II)
	<i>Объем пробы</i> $V_o (V_N)$ (0,01 – 0,5 м <sup>3</sup> )	$V^2_{V_o} = \{V^2_{W_i} + 2 \cdot V^2_d + V^2_{P_r} + V^2_{T_r} + V^2_{P_t} + \frac{1}{4} [V^2_{P_p} + V^2_{T_p} + (\frac{50\Delta T_p}{T_p})^2 + (\frac{50\Delta P_p}{P_p})^2]\} + V^2_{\varphi_2} + V^2_3(I)$ $V^2_{V_o} = \frac{1}{4} [V^2_{W_i} + V^2_d + V^2_{P_p} + V^2_{T_p} + V^2_C + (\frac{50\Delta T_p}{T_p})^2 + (\frac{50\Delta P_p}{P_p})^2] + V^2_3(II)$	2,5–3,0	-
1	<i>Скорость потока</i> $W_{i\Gamma}$ (4-35 м·с <sup>-1</sup> )	$V^2_{W_i} = \{ \frac{1}{4} [V^2_{P_{дин}} + V^2_{P_r} + V^2_{T_r} + V^2_{K_{Tp}}] \} + V^2_{\varphi_1} + V^2_B (I)$ $V^2_{W_i} = \pm (3 + 0,2/P_k), P_k - \text{каж. дин. давл.} \quad (II)$	2,2–2,5 -	- ≤2,5
1.1	$P_{i\text{дин}}$ (~100–10000Па)	1. кл. точности ММН (I) 2. $V_{P_{дин}} = \pm (1,1 + \frac{P_o}{2P})$ , % (II)	1 -	- 1–3
1.2	$P_r$	$V^2_{P_r} = 50(\Delta P^2_{атм} + \Delta P^2_{ст}) / (P_{атм} - P_{ст})^2$	0,25–0,5	0,05–0,1
1.3	$T_r$ (30–800 °С)	$V^2_{T_r} = 50\Delta t^2 / (273+t)^2$ , Δ – абсолют. погрешность	0,05–0,02	0,05–0,1
1.4	$K_{Tp}$ (0,56–1,00)	$V^2_{K_{Tp}} = (50\Delta K_{Tp} / K_{Tp})$	0,9–1,7	1–1,7
1.5	$\varphi_1$ –установка тр.	$V_{\varphi_1} = 2\%$ при $\varphi \leq 5^\circ$	2	2
1.6	загрузка сечения	При $V_{Tp} / V_{сечение} \leq 1\%$ , $V_{r3} = 0$ [119]	0	0

Окончание таблицы Приложения В

№	Параметр.* Диапазон значений	Формула расчета дисперсии коэффициента вариации, V	Коэффициент вариации (V, %)	
			сборная установка (I)	«Китой- М» (II)
2	d (2–10 мм)	$V_d (0,05/d) \cdot 100$	2,5–0,5	2,5–0,5
3	<i>Расходомеры:</i> Р – реометр С – расходомер, (3–15 дм <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup> )	$V_P$ (кл. точности)  $V_C$	1  -	-  2
	Ротаметр	класс точности прибора	-	-
4	$T_p$	$V_{T_p}^2 = \Delta t^2 / (273 + t)^2$	0,05–0,5	0,05–0,2
5	$P_p$	$V_{P_p}^2 = 50(\Delta P_{атм}^2 + \Delta P_{разр}^2) / (P_{атм} - P_{разр})^2$	0,2–0,5	0,1–0,2
6	$\tau$ (60–1200 с)	$V\tau = (50 \cdot 0,4) / \tau$	0,03–0,33	0,03–0,33
7	$\varphi_2$ – установка заборной трубки	$V_{\varphi_2} = 0$ % при $\varphi_2 \leq 5^\circ$ [119]	0	0
8	$\frac{50\Delta T_p}{T_p}$		0–0,2	0–1
9	$\frac{50\Delta P_p}{P_p}$		0–2	0–10

\* Примечание. Обозначения параметров приведены в таблице ПРИЛОЖЕНИЯ А.

Б(а)П в строительном и нефтехимическом производстве

Таблица Г 1 – Бенз(а)пирен в выбросах от установок производства строительных материалов (1993–1998 гг.)

Завод. источник выбросов	Технологические Характеристики	Массовые показатели			
		концентрация, мкг·м <sup>-3</sup>	выбросы, мкг·с <sup>-1</sup>	валовые, т·год <sup>-1</sup>	удельные, г на 1 т асфальта
Железо-бетонный г.Шелехов УВП-4  УВП-5	Расход мазута М-100 220 кг·час <sup>-1</sup> . Очистка от пыли ЦН 15 до 95 %.	0,43 * (0,05–0,9)	1,789	0,000050	-
	Расход мазута М-100 220 кг·час <sup>-1</sup> . Очистка от пыли ЦН 11 до 85 %.	3,2 (1,5–5)	7,282	0,000160	-
Асфальто-бетонный г. Шелехов Тельтомат № 2  ДС-112-2к  г. Ангарск ДС-112-2к  СИ 601	Производство мелкозернистого асфальто-бетона 60 т·час <sup>-1</sup> . Нефтебитум БНД 90/130-7,5 %. Очистка протоклон «Урал» до 92 %.	70 (50–130)	603	0,000680	0,036
	Производство крупнозернистого асфальто-бетона 30 т·час <sup>-1</sup> . Нефтебитум БНД 90/130-4,8 %. Барбатажно-вихревой циклон до 93 %.	206 (110–280)	570	0,000630	0,068
	Производительность 32 т·час <sup>-1</sup> . Расход мазута М-100 310 кг·час <sup>-1</sup> . ЦН 15630.	225 (120–300)	540	0,001750	0,061
	Производительность 50 т·час <sup>-1</sup> . Расход мазута М-100 310 кг·час <sup>-1</sup> . Циклон.	40 (20–70)	82	0,000266	0,006

Примечание. \* среднее (мин. – макс.) для числа проб во всех источниках n = 10.

Таблица Г 2 – Бенз(а)пирен в выбросах источников нефтехимического производства (АО «АНХК», г. Ангарск, 1996–1998 гг.)

Завод. Источник выбросов	Технологические характеристики	Массовые показатели		
		концентрация, нг·м <sup>-3</sup>	выбросы, мкг·с <sup>-1</sup>	валовые, т·год <sup>-1</sup>
ОАО НПЗ Установка термического крекинга 15/2-2 (цех 3/16) Установка замедленного коксования 21/10 М (цех 17/19)  Установка 19/6 (цех 7/9)  Технологические печи (цех 1/2, АВТ-3)	Продукты сгорания топливного газа от печи П-2. Нагрузка 37 м <sup>3</sup> /ч. Температура перевала 710 °С, выхода – 500 °С.	40 * (30–50)	0,290	0,000009**
	Продукты сгорания топливного газа от технологических печей П-1, П-2. Нагрузка двух печей 2500 м <sup>3</sup> /ч. Температура перевала 650 °С, в боровах П-1 и П-2 соответственно 350 °С и 430 °С.	38 (30–52)	1,205	0,000020
	Продукты сгорания газа от технологических печей П-2А и печи П-1. Нагрузка 25 м <sup>3</sup> /ч. Температура топки П-2А 780 °С, борова – 600 °С; топки П-1 – 530 °С, борова – 440 °С.	41 (35–50)	0,960	0,000040
	Продукты сгорания газа от печей П-1 и П-2 (температура на перевалах – 760 °С). Расход топлива (вакуумный погон) – 3,1 м <sup>3</sup> /ч; крекинг-газ – 1400 м <sup>3</sup> /ч; нагрузка – 350 т/ч.	35 (П-1) (20–48) 28 (П-2) (18–35)	-  -	-  -
Завод «Полимеров» Печь пиролиза ЭП-300 (цех 124) Печи пиролиза. Установка ЭП-60. (цех 121)  «Энергоблок»	Продукты горения газа	11 (8–20)	0,128	-
	Дымоход Д-1 (194 °С) Продукты сгорания газа	355 (300–500)	5,36	0,000170
	Дымоход Д-2 (192 °С) Продукты сгорания мазута	4180 (3000–5000)	37,580	0,001185
	Продукты сгорания мазута. Разные рабочие режимы.	63 (30–100)	3,350	-

## Окончание таблицы Приложения Г 2

Предприятие. Источник выбросов	Технологические характеристики	Массовые показатели		
		концентрация, нг·м <sup>-3</sup>	выбросы, мкг·с <sup>-1</sup>	валовые, т·год <sup>-1</sup>
<i>Химический завод</i> Печь подогрева нефти (цех 43/44)	Продукты сгорания мазута с расходом 4 м <sup>3</sup> /ч. Температура печи 700 °С, борова – 545 °С.	232 (80–380)	0,812	-
Печь гидрирования (цех 41/61)	Продукты сгорания газа с расход 194 м <sup>3</sup> /ч. Температура в печи – 500 °С.	106 (80–130)	0,053	-
<i>Коксогазовый завод</i> Печь полукоксования (цех 1/6)	Дымовые газы полукоксования. Производительность по углю – 180 т/сутки. Температура зоны сушки 243 °С; зоны полукоксования – 907 °С; рециркулята переднего дымоноса 133 °С; заднего дымоноса – 138 °С; в дымовой трубе – 66 °С.	12700 (7700–18000)	5,960	0,000188
Печь сжигания промышленных стоков (цех 7/8)	Продукты сгорания газа и мазута. Температура в печи 900 °С, в колодце – 690 °С. Объем стоков – 4,0 м <sup>3</sup> .	Не обн.	Не обн.	Не обн.

Примечание. \* среднее (мин. – макс.) число проб от разных источников составляло от 3 до 16.

\*\* рассчитано для года; «-» – нет данных.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## Пробеговые выбросы Б(а)П от бензиновых автомобилей

Автомобили	Выброс CO, г·км <sup>-1</sup> [352]	Коэффициент пересчета	Выброс Б(а)П, мкг·км <sup>-1</sup>
Легковые, объем двигателя, дм <sup>3</sup>			
менее 1,3	11,4		
1,3–1,8	13		
1,8–3,5	14		
Среднее	12,8	1	По [147] 13,8 (n=36)
Грузовые, грузоподъемность, т			
0,5–2,0	22,0	1,7	23,5
2,0–5,0	52,6	4,1	56,6
5,0–8,0	73,2	5,7	78,7
8,0–16,0	97,8	7,6	104,9
Автобусы, габаритная длина, м			
менее 5	13,5	1,05	14,5
6,0–7,5	44,0	3,4	46,9
8,0–9,5	67,1	5,2	71,8
10,5–12	104,0	8,1	112,1

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

## Интегральная оценка химического загрязнения почв

Таблица Е 1 – Бенз(а)пирен и сопутствующие загрязняющие вещества ( $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) в поверхностном слое агропочв и техноземов (0–10, 0–20, 0–30 см)

Вещество, элемент	Агрэкосистемы промышленных районов Иркутской области				Техноземы
	Шелеховский	Ангарский	Усольский	Иркутский	
Б(а)П	*0,100(n=85) (0,005–0,490)	а) 0,007 (n=17) (0,002–0,019) б) 0,034 (n=19) (0,002–0,284)	0,006 (n=13) (0,001–0,018)	0,007 (n=54) (0,0004–0,043)	(0,014–2,312) (n=10)
F <sub>BP</sub>	70 (n=15) (38–126)	2,6 (n=9) (0,9–5,6)	2,0 (n=10) (1,0–4,2)	1,6 (n=15) (0,7–8,0)	(1,5–108) (n=10)
As и TМ	(n=12)	(n=9)	(n=10)	(n=12)	(n=10)
As	12 (н/о–17)	10 (н/о–22)	12 (н/о–16)	10 (н/о–21)	(8–10)
Zn	88 (80–97)	88 (47–209)	83 (53–159)	86 (70–138)	(150–205)
Pb	15 (н/о–20)	19 (10–44)	16 (13–20)	18 (15–23)	(78–148)
Ni	52 (39–61)	59 (22–109)	69 (53–94)	53 (38–60)	(44–51)
Mn	922 (612–1038)	952 (612–1798)	774 (496–1108)	746 (600–1031)	(500–580)
V	91 (78–105)	78 (65–84)	83 (76–96)	97 (81–119)	(80–90)
Mn+V	1013 (717–1137)	1031 (689–1464)	846 (572–1191)	843 (681–1128)	(580–670)

Примечание. \* среднее арифметическое (n – число проб); (мин. – макс.); н/о – не обнаружен.

Таблица Е 2 – Интегральная оценка химического загрязнения почв агроэкосистем Южного Прибайкалья

Район. Источник Загрязнения	Суммарные показатели загрязнения					
	геохимические (фоновые)				гигиенические (нормативные, ПДК)	
	$H^*_{сфр}$	$Z_c$ (категория загрязнения)	$ИЗП$	Ряды вкладов загрязняющих веществ (коэффициент концентрации, $K_c$ )	$H^*_{спдк}$	Ряды вкладов загрязняющих веществ (коэффициент опасности, $K_o$ )
<i>Шелеховский</i> Цветная металлургия, производство алюминия	118	110 (опасная)	110	Б(а)П <sub>(55)</sub> -F <sub>(54)</sub> -As <sub>(2,4)</sub> -Ni <sub>(1,7)</sub> -Zn <sub>(1,3)</sub> - -Mn <sub>(1,0)</sub> - [Mn+V] <sub>(1,0)</sub> -Pb <sub>(0,9)</sub> -V <sub>(0,8)</sub>	16,4	F <sub>(7)</sub> -Б(а)П <sub>(5)</sub> -As <sub>(1,2)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,9)</sub> - Ni <sub>(0,6)</sub> -V <sub>(0,6)</sub> -Mn <sub>(0,6)</sub> -Zn <sub>(0,4)</sub> -Pb <sub>(0,1)</sub>
<i>Ангарский</i> Нефтехимическая промышленность	а) 15	7,0 (допустимая)	6,4	Б(а)П <sub>(3,8)</sub> -F <sub>(2,0)</sub> -As <sub>(2,0)</sub> -Ni <sub>(2,0)</sub> -Zn <sub>(1,4)</sub> - -Pb <sub>(1,2)</sub> -Mn <sub>(1,0)</sub> -[Mn+V] <sub>(1,0)</sub> -V <sub>(0,7)</sub>	5,0	As <sub>(1,0)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,9)</sub> -Ni <sub>(0,8)</sub> -Mn <sub>(0,6)</sub> - V <sub>(0,5)</sub> -Zn <sub>(0,4)</sub> -F <sub>(0,3)</sub> -Б(а)П <sub>(0,3)</sub> -Pb <sub>(0,2)</sub>
<i>Усольский</i> Химическая промышленность	б) 30	22,0 (умеренная)	21,5	Б(а)П <sub>(19)</sub> -F <sub>(2,0)</sub> -As <sub>(2,0)</sub> -Ni <sub>(2,0)</sub> -Zn <sub>(1,4)</sub> - Pb <sub>(1,0)</sub> -Mn <sub>(1,0)</sub> -[Mn+V] <sub>(1,0)</sub> -V <sub>(0,6)</sub>	6,3	Б(а)П <sub>(1,6)</sub> -As <sub>(0,9)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,9)</sub> -Ni <sub>(0,7)</sub> - -Mn <sub>(0,6)</sub> -V <sub>(0,5)</sub> - Zn <sub>(0,5)</sub> -Pb <sub>(0,4)</sub> -F <sub>(0,2)</sub>
<i>Иркутский</i> Теплоэнергетика, домовые печи	14	6,0 (допустимая)	6,0	Б(а)П <sub>(3,5)</sub> -As <sub>(2,4)</sub> -Ni <sub>(2,3)</sub> -F <sub>(1,5)</sub> -Zn <sub>(1,3)</sub> - Pb <sub>(1,0)</sub> -Mn <sub>(0,8)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,8)</sub> -V <sub>(0,8)</sub>	4,9	As <sub>(1,2)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,8)</sub> -Ni <sub>(0,9)</sub> -Mn <sub>(0,5)</sub> - V <sub>(0,5)</sub> -Zn <sub>(0,4)</sub> -F <sub>(0,2)</sub> -Б(а)П <sub>(0,3)</sub> -Pb <sub>(0,1)</sub>
	14	6,0 (допустимая)	5,4	Б(а)П <sub>(4,0)</sub> -As <sub>(2,0)</sub> -Ni <sub>(1,8)</sub> -Zn <sub>(1,3)</sub> - F <sub>(1,2)</sub> - Pb <sub>(1,1)</sub> -V <sub>(0,9)</sub> -Mn <sub>(0,8)</sub> - [Mn+V] <sub>(0,8)</sub>	4,6	As <sub>(1,0)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,8)</sub> -Ni <sub>(0,6)</sub> -Mn <sub>(0,5)</sub> - V <sub>(0,6)</sub> -Zn <sub>(0,4)</sub> -F <sub>(0,2)</sub> -Б(а)П <sub>(0,3)</sub> -Pb <sub>(0,2)</sub>



Таблица Е 3 – Интегральная оценка химического загрязнения придорожных почв Южного Прибайкалья

Район. Источник загрязнения	Суммарные показатели загрязнения					
	геохимические (фоновые)			гигиенические (нормативные, ПДК)		
	$H^*_{сфр}$	$Z_c$ (категория загрязнения)	$ИЗП$	Ряды вкладов загрязняющих веществ (коэффициент концентрации, $K_c$ )	$H^*_{СПДК}$	Ряды вкладов загрязняющих веществ (коэффициент опасности, $K_o$ )
<i>Шелеховский</i> Газон у автомагистрали	818	810 (чрезвычайно опасная)	811	Б(а)П <sub>(722)</sub> -F <sub>(83)</sub> -Pb <sub>(4,9)</sub> -Zn <sub>(3,2)</sub> -As <sub>(2,0)</sub> - -Ni <sub>(1,7)</sub> -V <sub>(0,7)</sub> -Mn <sub>(0,6)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,6)</sub>	87,6	Б(а)П <sub>(65)</sub> -F <sub>(10,8)</sub> -Zn <sub>(3,7)</sub> -Pb <sub>(2,4)</sub> -Ni <sub>(2,2)</sub> - -As <sub>(2,0)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,6)</sub> -V <sub>(0,5)</sub> -Mn <sub>(0,4)</sub>
<i>Ангарский</i> Пашня у ж/д полотна	172	164 (чрезвычайно опасная)	164	Б(а)П <sub>(158)</sub> -Zn <sub>(3,2)</sub> -Pb <sub>(2,8)</sub> -As <sub>(2,6)</sub> -F <sub>(1,9)</sub> - -Ni <sub>(1,7)</sub> -Mn <sub>(0,7)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,7)</sub> -V <sub>(0,5)</sub>	26,4	Б(а)П <sub>(14)</sub> -Zn <sub>(3,8)</sub> -Ni <sub>(2,7)</sub> -As <sub>(2,6)</sub> -Pb <sub>(1,4)</sub> - -[Mn+V] <sub>(0,8)</sub> -Mn <sub>(0,5)</sub> -V <sub>(0,4)</sub> -F <sub>(0,2)</sub>
<i>Иркутский</i> Газон у автомагистрали	83	75 (опасная)	75	Б(а)П <sub>(64)</sub> -Pb <sub>(9,5)</sub> -Zn <sub>(2,4)</sub> -As <sub>(2,0)</sub> -Ni <sub>(1,8)</sub> - -F <sub>(1,4)</sub> -V <sub>(0,8)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,6)</sub> -Mn <sub>(0,5)</sub>	19,3	Б(а)П <sub>(5,8)</sub> -Pb <sub>(4,7)</sub> -Zn <sub>(2,7)</sub> -Ni <sub>(2,5)</sub> -As <sub>(2,0)</sub> - -V <sub>(0,6)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,5)</sub> -Mn <sub>(0,3)</sub> -F <sub>(0,2)</sub>
<i>Иркутский</i> Пашня у автомагистрали	14	6,0 (допустимая)	6,8	Б(а)П <sub>(5,5)</sub> -Ni <sub>(1,8)</sub> -Zn <sub>(1,3)</sub> -As <sub>(1,2)</sub> -Pb <sub>(1,0)</sub> - -F <sub>(0,8)</sub> -V <sub>(0,8)</sub> -Mn <sub>(0,8)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,8)</sub>	5,7	As <sub>(1,0)</sub> -[Mn+V] <sub>(0,9)</sub> -Ni <sub>(0,7)</sub> -Zn <sub>(0,7)</sub> - -V <sub>(0,7)</sub> -Mn <sub>(0,6)</sub> -Б(а)П <sub>(0,5)</sub> -Pb <sub>(0,5)</sub> -F <sub>(0,1)</sub>

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Зависимости накопления растениями Б(а)П, F и Zn

Таблица Ж1 – Количественные показатели накопления Б(а)П

Растение и его орган	Переменные $C_n$ и $C_p$ и функции между ними			Переменные $K_{\delta БП}$ и функции их от $C_n$	
	почва $C_n, \text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$	растение $C_p, \text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$	$C_p = f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; n – число проб; $\alpha = 0,05$ )*	$K_{\delta БП} = C_p / C_n$	$K_{\delta БП} = f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; n – число проб; $\alpha = 0,05$ )
<i>Древесина</i>					
Сосна	130*** (7–390)	2,7 (1,2–5,0)	статистически незначимо	0,14 (0,01–0,39)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,8 \pm 0,7) \cdot \lg C_n$ (– 0,955; n=4)
Береза	-«-«-	1,7 (0,7–3,6)	статистически незначимо	0,08 (0,01–0,21)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,8 \pm 0,7) \cdot \lg C_n$ (– 0,951; n=4)
<i>Кора</i>					
Сосна	-«-«-	5 (2–9)	статистически незначимо	0,20 (0,015–0,40)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,7 \pm 0,6) \cdot \lg C_n$ (– 0,967; n=4)
Береза	-«-«-	4,5 (0,6–11)	$C_p = (0,03 \pm 0,01) \cdot C_n$ (+ 0,988; n=4)	0,08 (0,03–0,17)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,4 \pm 0,3) \cdot \lg C_n - (0,5 \pm 0,4)$ (– 0,972; n=4)
Тополь [207]	339 (103–575)	14 (10–18)	$C_p = (0,02 \pm 0,01) \cdot C_n + (9 \pm 5)$ (+ 0,998; n=3)	0,06 (0,03–0,10)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,7 \pm 0,6) \cdot \lg C_n$ (– 0,997; n=3)
<i>Хвоя, листья</i>					
Сосна	130 (7–390)	12 (2,5–29)	$C_p = (0,06 \pm 0,02) \cdot C_n + (5 \pm 4)$ (+ 0,996; n=4)	0,33 (0,07–0,79)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,6 \pm 0,4) \cdot \lg C_n$ (– 0,967; n=4)
Береза	-«-«-	15 (3,0–37)	$C_p = (0,08 \pm 0,02) \cdot C_n$ (+ 0,998; n=4)	0,32 (0,09–0,67)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,5 \pm 0,4) \cdot \lg C_n$ (– 0,964; n=4)
Тополь	40 (17–70)	3,8 (3,0–4,5)	$1/C_p = (3,7 \pm 0,3) \cdot 1/C_n + (0,20 \pm 0,02)$ (+ 0,995; n=3)	0,12 (0,06–0,18)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,8 \pm 0,7) \cdot \lg C_n$ (– 0,951; n=4)
Клен	-«-«-	3,6 (2,5–4,1)	$1/C_p = (3,8 \pm 2,6) \cdot 1/C_n + (0,2 \pm 0,1)$ (+ 0,997; n=4)	0,10 (0,06–0,15)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,6 \pm 0,4) \cdot \lg C_n$ (– 0,975; n=4)
Травосмесь «не отм.»** на непахотной почве	395 (30–1210)	365 (10–1500)	$\lg C_p = (1,4 \pm 1,3) \cdot \lg C_n$ (+ 0,990; n=6)	0,6 (0,3–1,2)	$\lg K_{\delta БП} = + (0,4 \pm 0,2) \cdot \lg C_n - (1,1 \pm 0,6)$ (+ 0,885; n=6)
Травосмесь «не отм.» на пахотной почве	40 (1,2–75)	75 (15–210)	$\lg C_p = (0,4 \pm 0,2) \cdot \lg C_n + (1,2 \pm 0,4)$ (+ 0,938; n=9)	3,5 (1,0–12)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,6 \pm 0,5) \cdot \lg C_n + (1,2 \pm 0,9)$ (– 0,961; n=9)
Травосмесь «отм.»** на пахотной почве	40 (1,2–75)	25 (7–80)	$\lg C_p = (0,2 \pm 0,1) \cdot \lg C_n + (0,9 \pm 0,2)$ (+ 0,639; n=11)	1,7 (0,3–5,6)	$\lg K_{\delta БП} = - (0,8 \pm 0,7) \cdot \lg C_n + (0,9 \pm 0,8)$ (– 0,953; n=11)

Окончание таблицы Приложение Ж 1

Растение и его орган	Переменные $C_n$ и $C_p$ функции между ними			Переменные $K_{\delta BII}$ и функции их от $C_n$	
	почва $C_n$ мкг·кг <sup>-1</sup>	растение $C_p$ мкг·кг <sup>-1</sup>	$C_p = f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; n – число проб; $\alpha = 0,05$ )*	$K_{\delta BII} = C_p/C_n$	$K_{\delta BII} = f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; n – число проб; $\alpha = 0,05$ )
<i>Агрокультуры</i>					
Листья картофеля	205 (40–360)	90 (8–140)	$1/C_p = (0,3 \pm 0,2) \cdot 1/C_n +$ $+ (0,006 \pm 0,002) \quad (+ 0,991; n=4)$	0,90 0,38–2,0)	$\lg K_{\delta BII} = - (0,7 \pm 0,3) \cdot \lg C_n + (1,4 \pm 0,6)$ $(- 0,993; n=4)$
Капуста (сырая масса) [209]	20 (3,5–58)	0,10 (0,05–0,16)	$\lg C_p = (0,4 \pm 0,3) \cdot \lg C_n - (1,5 \pm 1,3)$ $(+ 0,910; n=6)$	0,007 (0,003–0,01)	$\lg K_{\delta BII} = - (0,8 \pm 0,5) \cdot \lg C_n - (1,1 \pm 0,9)$ $(- 0,952; n=6)$
Зерновые (зерно, «нм» <sup>**</sup> )					
Ячмень	28 (5–53)	3,0 (0,05–6,7)	$\lg C_p = (1,8 \pm 1,7) \cdot \lg C_n - (2,2 \pm 2,0)$ $(+ 0,959; n=7)$	0,08 (0,01–0,13)	$\lg K_{\delta BII} = + (0,8 \pm 0,3) \cdot \lg C_n - (2,2 \pm 0,5)$ $(+ 0,831; n=7)$
Овес	15 (5–25)	2,0 (0,05–4,6)	$\lg C_p = (3,0 \pm 2,2) \cdot \lg C_n - (3,5 \pm 2,3)$ $(+ 0,894; n=5)$	0,09 (0,01–0,18)	$\lg K_{\delta BII} = + (2,2 \pm 1,5) \cdot \lg C_n - (3,8 \pm 2,5)$ $(+ 0,832; n=5)$
Пшеница	16 (2–66)	0,64 (0,4–1,0)	$1/C_p = (2,2 \pm 2,0) \cdot 1/C_n + (1,4 \pm 0,6)$ $(+ 0,593; n=10; \alpha = 0,10)$	0,11 (0,01–0,20)	$\lg K_{\delta BII} = - (0,9 \pm 0,8) \cdot \lg C_n$ $(- 0,948; n=9)$
<i>Клубне- и корнеплоды</i>					
Картофель (сухая масса)	60 (1,2–220)	0,27 (0,05–0,70)	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,1) \cdot \lg C_n - (1,0 \pm 0,2)$ $(+ 0,720; n=24)$	0,03 (0,003–0,13)	$\lg K_{\delta BII} = - (0,7 \pm 0,3) \cdot \lg C_n - (1,0 \pm 0,5)$ $(- 0,950; n=24)$
картофель (сырая масса) [209]	70 (0,2–350)	0,20 (0,03–0,75)	$1/C_p = (4,6 \pm 3,5) \cdot 1/C_n + (10 \pm 8)$ $(+ 0,620; n=13)$	0,02 (0,002–0,15)	$\lg K_{\delta BII} = - (0,8 \pm 0,5) \cdot \lg C_n - (1,3 \pm 0,8)$ $(- 0,925; n=13)$
свекла (сырая масса) [209]	22 (3,5–58)	0,11 (0,02–0,20)	$\lg C_p = (0,8 \pm 0,5) \cdot \lg C_n - (1,9 \pm 1,2)$ $(+ 0,839; n=7)$	0,006 (0,003–0,01)	$\lg K_{\delta BII} = - (0,7 \pm 0,4) \cdot \lg C_n - (1,3 \pm 0,8)$ $(- 0,909; n=7)$

Примечание. Здесь и в других таблицах:

\*  $r_{xy}$  и  $\alpha$  – коэффициент корреляции и уровень значимости для числа степеней свободы  $f = n - 2$ , где  $n$  – число проб;

\*\* «не отм.» и «отм.» – не отмытые и отмытые от внешнего загрязнения растения;

\*\*\* среднее арифметическое и диапазон значений (мин. – макс.).

Таблица Ж 2 –Количественные показатели накопления фтора

Растение и его орган	Переменные $C_n$ и $C_p$ и функции между ними			Переменные $K_{\delta F}$ и функции их от $C_n$	
	почва $C_n, \text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$	растение $C_p, \text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$	$C_p=f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; $n$ – число проб; $\alpha =0,05$ )	$K_{\delta F}= C_p/C_n$	$K_{\delta F}=f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; $n$ – число проб; $\alpha =0,05$ )
<i>Древесные растения</i>					
Древесина					
Сосна	46 (1,5–135)	12 (6–15)	Статистически незначимо	3,4 (0,1–10)	$\lg K_{\delta F} = - (0,9 \pm 0,5) \cdot \lg C_n + (1,0 \pm 0,7)$ (– 0,983; $n=4$ )
Береза	«-«-«	122 (20–260)	$\lg C_p = (0,6 \pm 0,2) \cdot \lg C_n + (1,2 \pm 0,2)$ (+ 0,995; $n=4$ )	7,5 (1,9–13,3)	$\lg K_{\delta F} = - (0,4 \pm 0,3) \cdot \lg C_n + (1,1 \pm 0,3)$ (– 0,975; $n=4$ )
Сосна	«-«-«	13 (5,3–24)	$C_p = (0,13 \pm 0,08) \cdot C_n + (6,6 \pm 5,4)$ (+ 0,981; $n=4$ )	2,3 (0,2–6,0)	$\lg K_{\delta F} = - (0,8 \pm 0,4) \cdot \lg C_n + (0,8 \pm 0,5)$ (– 0,985; $n=4$ )
Береза	«-«-«	800 (310–1310)	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,1) \cdot \lg C_n + (2,5 \pm 0,2)$ (+ 0,987; $n=4$ )	117 (10–227)	$\lg K_{\delta F} = - (0,7 \pm 0,2) \cdot \lg C_n + (2,5 \pm 0,3)$ (– 0,995; $n=4$ )
Хвоя, листья					
Сосна	«-«-«	21 (3,4–50)	$C_p = (0,30 \pm 0,20) \cdot C_n$ (+ 0,971; $n=4$ )	1,9 (0,4–4,7)	$\lg K_{\delta F} = - (0,5 \pm 0,4) \cdot \lg C_n$ (– 0,952; $n=4$ )
Береза	«-«-«	30 (13–44)	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,2) \cdot \lg C_n + (1,1 \pm 0,3)$ (+ 0,943; $n=4$ ; $\alpha =0,10$ )	5,5 (0,3–14)	$\lg K_{\delta F} = - (0,8 \pm 0,3) \cdot \lg C_n + (1,2 \pm 0,5)$ (– 0,989; $n=4$ )
<i>Агрокультуры</i>					
Зерновые(зерно «нм» ячменя, овса, пшеницы)	19 (0,9–120)	4,4 (2,6–9,1)	статистически незначимо	2,0 (0,02–6,8)	$\lg K_{\delta F} = - (0,9 \pm 0,6) \cdot \lg C_n + (0,6 \pm 0,5)$ (– 0,970; $n=17$ )
Клубне- и корнеплоды: Картофель[30, 210]	38 (0,7–126)	15 (2,2–40)	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,1) \cdot \lg C_n + (0,7 \pm 0,2)$ (+ 0,648; $n=35$ )	2,6 (0,06–14)	$\lg K_{\delta F} = - (0,7 \pm 0,3) \cdot \lg C_n + (0,7 \pm 0,4)$ (– 0,867; $n=35$ )
Свекла [30, 210]	42 (1–126)	15 (10–51)	$\lg C_p = (0,5 \pm 0,3) \cdot \lg C_n$ (+ 0,735; $n=20$ )	0,8 (0,1–3,6)	$\lg K_{\delta F} = - (0,5 \pm 0,3) \cdot \lg C_n$ (– 0,629; $n=20$ )
Морковь [30, 210]	38 (1–104)	15 (1–50)	$C_p = (0,4 \pm 0,2) \cdot C_n$ (+ 0,873; $n=17$ )	0,9 (0,1–6,7)	$\lg K_{\delta F} = - (0,4 \pm 0,3) \cdot \lg C_n$ (– 0,561; $n=17$ )

Таблица Ж 3 –Количественные показатели накопления цинка

Растение и его орган	Переменные $C_n$ и $C_p$ и функции между ними			Переменные $K_{\delta Zn}$ и функции их от $C_n$	
	почва $C_n, \text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$	растение $C_p, \text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$	$C_p=f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; n– число проб; $\alpha =0,05$ )*	$K_{\delta F}= C_p/C_n$	$K_{\delta FZn}=f(C_n)$ ( $r_{xy}$ ; n – число проб; $\alpha =0,05$ )
<i>Древесные растения</i>					
Кора					
Тополь [207]	1770	430	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,2) \cdot \lg C_n + (1,7 \pm 0,5)$ (+ 0,999; n=3)	0,50 (0,13–1,0)	$\lg K_{\delta Zn} = - (0,7 \pm 0,3) \cdot \lg C_n + (1,7 \pm 1,1)$ (– 0,999; n=3)
Хвоя, листья [208]	(240–4350)	(250–570)			
Сосна	18	35	статистически незначимо	2,4 (0,9–4,6)	$\lg K_{\delta Zn} = - (0,9 \pm 0,4) \cdot \lg C_n + (1,5 \pm 0,5)$ (– 0,793; n=14)
	(9–51)	(14–50)			
Лиственница	18	20	статистически незначимо	1,4 (0,3–2,7)	$\lg K_{\delta Zn} = - (1,0 \pm 0,4) \cdot \lg C_n + (1,3 \pm 0,5)$ (– 0,823; n=14)
	(9–51)	(12–40)			
Береза	18	80	статистически незначимо	5,4 (1,4–10,4)	$\lg K_{\delta Zn} = - (0,9 \pm 0,1) \cdot \lg C_n + (1,8 \pm 0,4)$ (– 0,881; n=14)
	(9–51)	(50–110)			
Тополь	18	80	статистически незначимо	5,4 (1,2–9,8)	$\lg K_{\delta Zn} = - (1,0 \pm 0,5) \cdot \lg C_n + (1,9 \pm 0,6)$ (– 0,765; n=14)
	(9–51)	(25–105)			
<i>Агрокультуры</i>					
Стебли картофеля [211]	625	140	$C_p = (0,2 \pm 0,1) \cdot C_n$ (+ 0,999; n=7)	0,23 (0,20–0,28)	$K_{\delta Zn}$ – постоянные
	(250–1000)	(70–200)			
Зерно «не отм.»	330	50	$\lg C_p = (0,3 \pm 0,2) \cdot \lg C_n + (1,1 \pm 0,4)$ (+ 0,640; n=19)	0,40 (0,06–0,70)	$\lg K_{\delta Zn} = - (0,7 \pm 0,5) \cdot \lg C_n + (1,1 \pm 0,9)$ (– 0,919; n=19)
пшеницы [25, 212, 213]	(43–1500)	(12–100)			
Солома пшеницы [25]	800	80	$C_p = (0,10 \pm 0,08) \cdot C_n$ (+ 0,999; n=5)	0,10 (0,10–0,11)	$K_{\delta Zn}$ – постоянные
	(250–1500)	(25–150)			
Клубне- и корнеплоды:					
Картофель [25, 214, 215]	330	22	$\lg C_p = (0,5 \pm 0,3) \cdot \lg C_n + (0,03 \pm 0,01)$ (+ 0,557; n=26)	0,14 (0,02–0,99)	$\lg K_{\delta Zn} = - (0,3 \pm 0,2) \cdot \lg C_n$ (– 0,529; n=26)
	(47–1500)	(2–84)			
	170	75	$\lg C_p = (0,6 \pm 0,4) \cdot \lg C_n + (0,6 \pm 0,2)$ (+ 0,839; n=12)	0,70 (0,17–1,82)	статистически незначимо
Свекла [213, 215]	(18–440)	(15–150)			
	185	17	$C_p = (0,10 \pm 0,09) \cdot C_n$ (+ 0,873; n=11)	0,08 (0,001–0,2)	статистически незначимо
Морковь [213, 215]	(18–440)	(0,01–65)			

## Свидетельства об аттестации МВИ массовой концентрации Б(а)П в объектах природных и техногенных сред

### ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красноармейская, 4

4, Красноармейская st.,  
Ekaterinburg,  
620219 RUSSIA

THE URALS SCIENTIFIC  
RESEARCH INSTITUTE  
OF METROLOGY-  
STATE SCIENTIFIC  
METROLOGICAL CENTRE

Факс: (3432)55-20-39  
Телефон: (3432)55-26-18  
Email: @ lamsis.mplik.ru

Факс: (3432)55-20-39  
Phone: (3432)55-26-18  
Email: @ lamsis.mplik.ru

#### СВИДЕТЕЛЬСТВО № 02.06.111/2000

#### CERTIFICATE

#### об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений содержаний бенз(а)пирена в пробах организованных промышленных выбросов в атмосферу от источников алюминиевого, строительного, нефтехимического производства, топливно-энергетического комплекса и отопительных систем с применением метода низкотемпературной люминесценции

разработанная Госкомприроды Иркутской области, Межвузовской региональной лабораторией экологических исследований и Научно-исследовательским институтом биологии при Иркутском государственном университете.

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов разработки методики выполнения измерений.

В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности при доверительной вероятности  $P=0.95$

Содержание бенз(а)пирена, нг	Характеристика относительной погрешности (границы, в которых находится погрешность измерений), $\pm \delta, \%$
Без применения тонкослойной хроматографии От 0.5 до 55000 вкл.	$37.7 - 11.3 \lg X + 1.4 (\lg X)^2$
с применением тонкослойной хроматографии от 4 до 100 вкл.	$37.7 - 11.3 \lg X + 1.4 (\lg X)^2$

Примечание. X (нг) – результат измерения массы бенз(а)пирена в экстракте пробы

2 Значения нормативов контроля

2.1 Значения норматива оперативного контроля сходимости при доверительной вероятности  $P=0.95$

Содержание бенз(а)пирена, нг	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн}, \%$ (для двух результатов параллельных определений, $n=2$ )
Без применения тонкослойной хроматографии От 0.5 до 55000 вкл.	$39.3 - 11.1 \lg X + 1.3 (\lg X)^2$
с применением тонкослойной хроматографии от 4 до 10 вкл.	42
св. 10 до 100 вкл.	26

2.2 Значения норматива оперативного контроля воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0.95$

Содержание бенз(а)пирена, нг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{2отн}, \%$ (для двух результатов измерений, $m=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{3отн}, \%$ (для трех результатов измерений, $m=3$ )
Без применения тонкослойной хроматографии От 0.5 до 55000 вкл.	$52.3 - 15.7 \lg X + 1.9 (\lg X)^2$	$62.5 - 18.8 \lg X + 2.3 (\lg X)^2$
с применением тонкослойной хроматографии от 4 до 100 вкл.	$52.3 - 15.7 \lg X + 1.9 (\lg X)^2$	$62.5 - 18.8 \lg X + 2.3 (\lg X)^2$

2.2 Значения норматива оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с применением образцов

Содержание бенз(а)пирена, нг	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}, \%$ (для доверительной вероятности $P=0.95$ )	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}, \%$ (для доверительной вероятности $P=0.90$ )
Без применения тонкослойной хроматографии От 0.5 до 55000 вкл.	$37.7 - 11.3 \lg X + 1.4 (\lg X)^2$	$31.7 - 9.5 \lg X + 1.2 (\lg X)^2$
с применением тонкослойной хроматографии от 4 до 100 вкл.	$37.7 - 11.3 \lg X + 1.4 (\lg X)^2$	$31.7 - 9.5 \lg X + 1.2 (\lg X)^2$

2.3 Значения норматива оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения экстракта пробы с добавкой -  $X'$ , экстракта пробы -  $X$  и величиной добавки -  $C$ ) рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ( $P = 0.90$ )

$$K_d = 0.84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ нг;}$$

- при проведении внешнего контроля ( $P = 0.95$ )

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ нг,}$$

где  $\Delta_x, \Delta_{x'}$ , (нг) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию бенз(а)пирена в экстрактах пробы и пробы с добавкой, соответственно;

$\Delta_x = 0.01 \delta_x X$  ( $X$  - содержание бенз(а)пирена в экстракте пробы);

$\Delta_{x'} = 0.01 \delta_{x'} X'$  ( $X'$  - содержание бенз(а)пирена в экстракте пробы с добавкой).

Значения  $\delta_x$  ( $\delta_{x'}$ ) приведены в разделе 1.

3 Дата выдачи свидетельства 1 апреля 2002г.

Срок действия до 1 апреля 2007г.

Зам. директора по научной работе



И.Е. Добровинский

дата

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул.Красноармейская,4

4,Krasnoarmeyskaya st.,  
Ekaterinburg,  
620219 RUSSIA

THE URALS SCIENTIFIC  
RESEARCH INSTITUTE  
OF METROLOGY-  
STATE SCIENTIFIC  
METROLOGICAL CENTRE

Факс: (3432)55-20-39  
Телефон:(3432)55-26-18  
Email:@ lamsis.mplik.ru.

Fax: (3432)55-20-39  
Phone:(3432)55-26-18  
Email:@ lamsis.mplik.ru.

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.02.06.104 /2002**

**CERTIFICATE**

**об аттестации методики выполнения измерений**

Методика выполнения измерений *массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах атмосферного воздуха населенных пунктов методом низкотемпературной люминесценции,*

разработанная *Межвузовской региональной лабораторией экологических исследований при Иркутском государственном университете,*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов разработки методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности при доверительной вероятности  $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Характеристика относительной погрешности (границы, в которых находится погрешность измерений), $\pm\delta$ , %
от $0.1 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ вкл.	25
св. $50 \cdot 10^{-6}$ до $150 \cdot 10^{-6}$ вкл.	20

2 Значения нормативов контроля

2.1 Значения нормативов оперативного контроля сходимости и воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн}$ , % (для двух результатов параллельных определений, $n=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{2отн}$ , % (для двух результатов измерений, $m=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{3отн}$ , % (для трех результатов измерений, $m=3$ )
от $0.1 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ вкл.	28	35	41
св. $50 \cdot 10^{-6}$ до $150 \cdot 10^{-6}$ вкл.	19	28	33

2.2 Значения норматива оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с применением синтетических образцов, имитирующих нагруженные фильтры

Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}$ , % (для доверительной вероятности $P=0.95$ )	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}$ , % (для доверительной вероятности $P=0.90$ )
от $0.1 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ вкл.	25	21
св. $50 \cdot 10^{-6}$ до $150 \cdot 10^{-6}$ вкл.	20	17

3 Дата выдачи свидетельства 8 июля 2002г.

Срок действия до 8 июля 2007г.

Зам. директора по научной работе



*[Handwritten signature]*

И.Е. Добровинский



**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красноармейская, 4

4, Krasnoarmeyskaya st.,  
Ekaterinburg,  
620219 RUSSIA

THE URALS SCIENTIFIC  
RESEARCH INSTITUTE  
OF METROLOGY-  
STATE SCIENTIFIC  
METROLOGICAL CENTRE

Факс: (3432)55-20-39  
Телефон: (3432)55-26-18  
Email: @ lamsis.mplik.ru.

Факс: (3432)55-20-39  
Phone: (3432)55-26-18  
Email: @ lamsis.mplik.ru.

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.06.105 /2002**

**CERTIFICATE**

**об аттестации методики выполнения измерений**

Методика выполнения измерений *массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых и сточных вод методом низкотемпературной люминесценции*,

разработанная *Межвузовской региональной лабораторией экологических исследований при Иркутском государственном университете*,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов разработки методики выполнения измерений*.

В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности при доверительной вероятности  $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Характеристика относительной погрешности (границы, в которых находится погрешность измерений), $\pm\delta$ , %
<b>Без применения тонкослойной хроматографии</b>	
От $0.2 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	96
Св. $5.0 \cdot 10^{-6}$ до $20.0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	64
Св. $20.0 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-3}$ вкл.	30
<b>С применением тонкослойной хроматографии</b>	
От $4.0 \cdot 10^{-6}$ до $35 \cdot 10^{-6}$ вкл.	65
Св. $35 \cdot 10^{-6}$ до $600 \cdot 10^{-6}$ вкл.	30
Св. $600 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-3}$ вкл.	20

2 Значения нормативов контроля

2.1 Значения норматива оперативного контроля сходимости при доверительной вероятности  $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн}$ , % (для двух результатов параллельных определений, $n=2$ )
<b>Без применения тонкослойной хроматографии</b>	
От $0.2 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	111
Св. $5.0 \cdot 10^{-6}$ до $20.0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	66
Св. $20.0 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-3}$ вкл.	30
<b>С применением тонкослойной хроматографии</b>	
От $4.0 \cdot 10^{-6}$ до $35 \cdot 10^{-6}$ вкл.	66
Св. $35 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-3}$ вкл.	30

2.2 Значения нормативов оперативного контроля воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{20\%}$ , % (для двух результатов измерений, $m=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{30\%}$ , % (для трех результатов измерений, $m=3$ )
Без применения тонкослойной хроматографии		
От $0.2 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	133	159
Св. $5.0 \cdot 10^{-6}$ до $20.0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	89	106
Св. $20.0 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-3}$ вкл.	42	50
С применением тонкослойной хроматографии		
От $4.0 \cdot 10^{-6}$ до $35 \cdot 10^{-6}$ вкл.	90	107
Св. $35 \cdot 10^{-6}$ до $600 \cdot 10^{-6}$ вкл.	42	50
Св. $600 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-3}$ вкл.	28	33

2.3 Значения норматива оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой -  $X'$ , пробы -  $X$  и величиной добавки -  $C$ ) рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ( $P = 0.90$ )

$$K_d = 0.84 \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ мг/дм}^3;$$

- при проведении внешнего контроля ( $P = 0.95$ )

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ мг/дм}^3,$$

где  $\Delta_X, \Delta_{X'}$ , (мг/дм<sup>3</sup>) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию бенз(а)пирена в пробе и пробе с добавкой, соответственно;

$\Delta_X = 0.01 \delta_X X$  ( $X$  - содержание бенз(а)пирена в пробе);

$\Delta_{X'} = 0.01 \delta_{X'} X'$  ( $X'$  - содержание бенз(а)пирена в пробе с добавкой).

Значения  $\delta_X$  ( $\delta_{X'}$ ) приведены в разделе I.

3 Дата выдачи свидетельства 8 июля 2002г.

Срок действия до 8 июля 2007г.

Зам. директора по научной работе

И.Е. Добровинский



*И.Е. Добровинский*

дата



1767

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ  
Государственный научный метрологический центр  
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.03.04.018/2008

Методика определения массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах почв и  
наименование измеряемой величины;  
донных отложений методом низкотемпературной люминесценции,  
объекта и метода измерений  
разработанная Иркутским Государственным Техническим Университетом  
Межвузовской региональной лабораторией экологических исследований  
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов  
по разработке МВИ  
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ,  
другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.  
диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

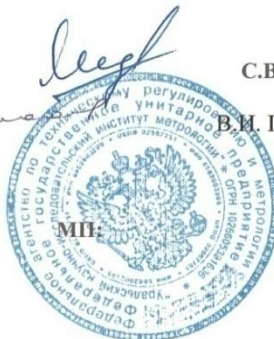
С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

В.И. Панева

Дата выдачи: 04.03.2008 г.

Срок действия: 04.03.2013 г.



**Приложение к свидетельству № 224.03.04.018/2008  
об аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в  
пробах почв и донных отложений методом низкотемпературной люминесценции**

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , %
от 0,5 до 10 вкл.	18	29	58
св. 10 до 100 вкл.	12	19	38
св. 100 до 500 вкл.	9	16	32
св. 500 до 2500 вкл.	6	7	14

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мкг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %
от 0,5 до 10 вкл.	50	80
св. 10 до 100 вкл.	33	53
св. 100 до 500 вкл.	25	44
св. 500 до 2500 вкл.	17	19

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения воспроизводимости, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Зав. лабораторией 224  
ФГУП «УНИИМ»



В.И. Панева



1768

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ  
Государственный научный метрологический центр  
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.11.04.019/2008

Методика определения массовой концентрации бенз(а)пирена  
наименование измеряемой величины;  
в пробах растительных материалов методом низкотемпературной люминесценции,  
объекта и метода измерений  
разработанная Иркутским Государственным Техническим Университетом  
Межвузовской региональной лабораторией экологических исследований  
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов  
по разработке МВИ  
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ,  
другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.  
диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

В.М. Панева

Дата выдачи: 04.03.2008 г.

Срок действия: 04.03.2013 г.



Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru



**Приложение к свидетельству № 224.11.04.019/2008  
об аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена  
в пробах растительных материалов методом низкотемпературной люминесценции**

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , %
от 0,5 до 5 вкл.	20	30	60
св. 5 до 50 вкл.	14	22	44
св. 50 до 500 вкл.	14	18	36
св. 500 до 2500 вкл.	7	12	24

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мкг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %
от 0,5 до 5 вкл.	55	83
св. 5 до 50 вкл.	39	61
св. 50 до 500 вкл.	39	50
св. 500 до 2500 вкл.	19	33

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения воспроизводимости, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Зав. лабораторией 224  
ФГУП «УНИИМ»



В.И. Панева

## Акты об использовании результатов контроля

Государственный Комитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды

ИРКУТСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

ЦЕНТР ИЗУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

664047 г. Иркутск, ул. Партизанская, 76

Иркутск ГИМЕТ, тел. 3-23-29

18.01.83 № ВК 3-98

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## А К Т

об использовании результатов анализа проб воды и донных отложений на содержание в них полициклических аренов.

В связи со строительством ряда промышленных объектов и соответственно-интенсивным развитием водного и железнодорожного транспорта в регионе озера Байкал имеется необходимость во всесторонней и научно-обоснованной оценке антропогенного влияния на экосистему этого водоема.

В связи с этим крайне своевременными и практически значимыми являются работы НИИбиологии по внедрению методов анализа проб воды и донных отложений на содержание канцерогенных и неканцерогенных полициклических аренов. Полученные данные по содержанию этих веществ в отдельных районах озера позволяют уже на начальной стадии сделать ряд предварительных выводов, свидетельствующих о необходимости дальнейшего развития этих работ.

Исполнителями являются сотрудники лаборатории водной токсикологии НИИбиологии при Иркутском госуниверситете им А.А.Иданова-м.н.с. Бельх Л.И., зав.лаб., к.г.н. Стом Д.И., а также ст.н.с., д.х.н. Кирсо У.Э., к.тех.н. Цвальме Л.П. сектора "Химии канцерогенов" Института химии АН ЭССР.

Начальник центра, к.г.н.



Б. Б. ЧЕБАНЕНКО

УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер  
управления "Иркутск-  
Энерго"



Боровский В.М.

25.04.1983 г.



УТВЕРЖДАЮ:

Директор Научно-иссле-  
дательского института био-  
логии Иркутского госуни-  
верситета,  
доцент



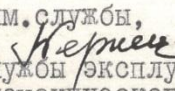


Корзун М.А.

## С П Р А В К А


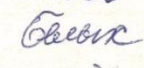
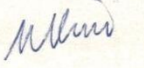
о практическом использовании результатов анализа сточных  
вод на содержание канцерогенных аренов

При выполнении научно-исследовательской работы  
№ 4-78-22 "Токсико-химическое изучение очистки вод ТЭЦ-2  
и ТЭЦ-6" лабораторией водной токсикологии НИИ биологии при  
Иркутском госуниверситете были использованы результаты ана-  
лиза сточных вод, поступающих в золоотвал ТЭЦ-6, на содержание  
канцерогенных аренов, в частности, бенз(а)пирена. Использование  
данных результатов позволит получить социальный эффект в об-  
ласти окружающей среды, ожидаемый экономический эффект 394 тыс.  
руб.

Получатели:

Начальник хим. службы,  
Беркина Л.К.   
Начальник службы эксплуа-  
тации тепломеханического  
оборудования,  
Прокофьев Г.И. 

Исполнители:

Зав. лабораторией вод-  
ной токсикологии, д.б.н.  
Стом Д.И.   
Младший научный сотрудник  
Белых Л.И.   
Старший научный сотрудник  
Института химии АН ЭССР,  
докт. хим. наук  
Кирсо У.Э. 



УТВЕРЖДАЮ:

Начальник опытно-методической экспедиции ЦГО

"Иркутскгеология"

В.М.Демченко

19 " *Ноябрь* 1990г.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор научно-исследовательского института

Биологии Иркутского госу-

ниверситета, профессор

О.М.Кожова

21.11 1990 г.



## АКТ

об использовании результатов анализа воды, почвы на содержание полициклических аренов

Настоящий акт составлен в том, что результаты анализа ряда проб воды, почвы на содержание бенз(а)пирена и других полициклических аренов были использованы в работах геоэкологического отряда Опытной-методической экспедиции для оценки загрязнения объектов окружающей среды Зиминского района. В работе опробован метод сорбционного концентрирования аренов синтетическими адсорбентами (полисорб-1, микроволокнистый полиамид) из водных растворов. Полученные данные свидетельствуют о необходимости дальнейшего развития этих работ, так как пробы содержат широкий набор полициклических аренов концентраций, превышающих ЦДК воды, почвы.

Получатель:

Ведущий геолог

Опытно-методической  
экспедиции ЦГО "Иркутскгеология"*Лавров*

С.М.Лавров

Исполнитель:

Старший научный сотрудник  
лаборатории водной  
токсикологии НИИ биоло-  
гии, к.х.н.*Белых*

Л.И.Белых



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ

**Шелеховское  
муниципальное образование**

**АДМИНИСТРАЦИЯ**

666030, г. Шелехов Иркутской области  
Тел.: 4-13-35 Факс 43-49-94

23.11.2001 № 417  
на № 19-127-1 от 19.11.2001

[Об использовании результатов]  
работы НИИ биологии при ИГУ

Директору  
НИИ биологии  
при Иркутском государственном  
университете  
**Измestьевой Л.Р.**

На Ваш запрос сообщаю, что Шелеховская администрация использовала результаты работы НИИ биологии при ИГУ (руководитель работ с.н.с., к.х.н. Л.И. Белых) по анализу содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе, поверхностных водных объектах, почвах, снеговом покрове, растительности, а также – выбросах от стационарных и передвижных источников загрязнения атмосферы, при разработке „Комплекса неотложных мероприятий по оздоровлению окружающей среды и населения г. Шелехова Иркутской области на период до 2001года”, который был одобрен к реализации постановлением Правительства РФ №456 от 22.04.97 г., и областной целевой Программы мероприятий по выводу г. Шелехова Иркутской области из состояния экологического неблагополучия на период до 2011 года.

С уважением,  
зам. главы администрации

**А.В. Мамруков**

Сорокин  
4-18-38



**Министерство природных ресурсов  
Российской Федерации**

Ангаро-Байкальское бассейновое  
водное управление

664000, г.Иркутск, ул.Марата, 44  
Телефон: (395-2) 34-44-99  
Телефакс: (395-2) 33-52-34

от 28.11.2001 № 05/ 671  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Заведующему «Межвузовской ре-  
гиональной лаборатории экологи-  
ческих исследований Иркутского  
государственного университета»

профессору Шпейзеру Г.М.

**АКТ**

о внедрении результатов выполнения измерений  
содержания полиароматических углеводородов,  
бенз(а)пирена, (Б(а)П) в промышленных сточных  
водах и водных объектах.

Ангаро-Байкальское БВУ подтверждает, что результаты наблюдений со-  
держания бенз(а)пирена (Б(а)П) в природных объектах р. Олхи Шелеховского  
района и в сточных водах пруда-отстойника (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ»), а также в  
сточных водах ОАО «Ангарской нефтехимической компании», полученные в  
«Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований Иркут-  
ского государственного университета», были использованы при государственной  
водной экспертизе пакета документов, представленные для получения лицензии  
на пользование поверхностными водными объектами, при подготовке лицензион-  
ных условий.

И.о. начальника управления

В.М.Маслов

к.х.н. Л.Е.Протасова  
33-53-20