

На правах рукописи

Белых

БЕЛЫХ Лариса Ивановна

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

03.02.08 – экология (химические науки)

02.00.02 – аналитическая химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Краснодар – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет» и ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Официальные оппоненты: Сафарова Валентина Исаевна, доктор химических наук, профессор, начальник ГБУ РБ УГАК

Вершинин Вячеслав Исаакович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Савельева Елена Игоревна, доктор химических наук, заведующая лабораторией аналитической токсикологии ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека»

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Архангельск)

Защита состоится «24» сентября 2015 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030 Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Киселева Наталия
Владимировна



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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 – 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 (1971–1988); 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 результатов 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, 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 компонентов суммарной погрешности, вносимые в результаты контроля содержания вещества в объектах среды на этапе отбора проб. Показан доминирующий вклад неравномерности распределения аналита в объекте контроля в погрешность, что необходимо учитывать при разработке методик 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 изучения источников загрязнения 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 биологической 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, что позволило получить 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 ϵ -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 (1999 г.); 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 других 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 результатов 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. Исследования выполнены 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 institution 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 4th 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ПАУ В БИОСФЕРЕ: СВОЙСТВА, ГЕНЕЗИС, ОПРЕДЕЛЕНИЕ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, РЕГИОНАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ (обзор)

В литературном обзоре рассмотрены физико-химические и биологические свойства ПАУ: аналитические, технологические, гигиенические, экологические аспекты определения, образования, активности, распространения. Выделены экологические проблемы ПАУ и необходимость оценивания их антропогенного воздействия на экосистемы индустриально развитых регионов, в частности Южного Прибайкалья. Обоснована актуальность исследования закономерностей взаимосвязи между образованием онкогенов и их распределением в системе «среда – растение», как определяющей функционирование биосферы и биотического круговорота.

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ Б(а)П В ОБЪЕКТАХ СРЕДЫ

Разработка методик НТЛ определения Б(а)П в природных и техногенных объектах. Методом математического планирования эксперимента получены и интерпретированы модели, характеризующие зависимость интенсивности (I_{403}) линии ($\lambda_{\text{люм}}=403$ нм) НТЛ спектра Б(а)П, возбужденного излучением $\lambda_{\text{возб}}=367$ нм, от сопутствующих ПАУ и природы органического вещества (ОВ). Для этих же условий получены модели процесса формирования фона в диапазоне длин волн 395–440 нм. Установлено, что в области спектра 395–400 нм фоновую люминесценцию, в основном, создают ОВ, и степень их влияния определяется природой объекта: ОВ почв усиливают интенсивность фона ($\lambda_{\text{ф}}$), особенно чернозем; ОВ растений разного состава дают эффекты усиления или гашения фоновой люминесценции. Вследствие вкладов бесструктурного (ОВ) и структурного (ПАУ) фона модели процессов его образования в области 410–440 нм имеют более сложный вид: знаки и величина коэффициентов зависят от значения $\lambda_{\text{ф}}$. Поэтому нормировать величину I_{403} лучше по интенсивности фона $I_{\text{ф}}$, измеренного в области 395–400 нм, а именно $\lambda_{\text{ф}}=400$ нм.

С целью выбора оптимальных условий НТЛ определения Б(а)П получены модели, характеризующие влияние ПАУ, имеющих линии спектра вблизи его аналитической линии (λ_{403}), для ряда откликов: интенсивность I_{403} ; интенсивность фона I_{400} ; отношение I_{403}/I_{400} ; концентрация (С) Б(а)П, найденная способом добавок с использованием аналитических параметров I_{403} , I_{403}/I_{400} , и I_{403}/I_{400} без и с поправкой на содержание бенз(к)флуорантена (Б(к)Флу). Опираясь на модели и коэффициенты вариации $V_{\text{в}}$ измерения отклика (таблица 1), установлены оптимальные условия анализа: способ добавок с использованием аналитического параметра I_{403}/I_{400} и учет влияния содержания Б(к)Флу в экстракте при селективном возбуждении его спектра излучением с длиной волны 310 нм на измеренную интенсивность I_{403} .

Таблица 1 – Модели зависимости откликов от содержания ПАУ в растворе

Номер модели	Нормированные модели	Доверительный интервал, Δa	Коэффициент вариации, $V_{\text{в}}$, %
1	$I_{403}=1+0,087X_3-0,051X_1X_4$	0,049	17
2	$I_{400}=1+0,197X_2+0,084X_4$	0,065	21
3	$I_{403}/I_{400}=1-0,208X_2+0,050X_3-0,058X_4-0,048X_1X_4$	0,041	14
4	$S(I_{403})=1-0,064X_2+0,110X_3-0,060X_1X_2X_3$	0,054	19
5	$S(I_{403}/I_{400})_{367}=1+0,089X_3$	0,034	11
6	$S(I_{403}/I_{400})_{310 \text{ и } 367}=1+0,039X_2X_4$	0,029	9

X_1 –дибенз(а,һ)антрацен, X_2 –бенз(в)флуорантен, X_3 –бенз(к)флуорантен, X_4 – антрацен. Нижние и верхние уровни факторов составили 0 и 30 нг·см⁻³ при содержании Б(а)П 20 нг·см⁻³.

Для повышения точности определения Б(а)П применяли очистку экстракта пробы от мешающих примесей, создающих интенсивный фон под линией $\lambda_{\text{люм}}=403$ нм. Предложен критерий для выбора методики без очистки (методика I) и с очисткой экстракта (методика II) с помощью метода ТСХ: при соотношении

$I_{400}/(I_{400}+I_{403}) > 0,5$ из экстрактов необходимо удалить мешающие примеси, в противном случае экстракты можно анализировать без очистки.

Для обоих типов методик на первом этапе анализа Б(а)П извлекается из пробы с помощью УЗ-экстракции органическими растворителями с последующим упариванием экстракта в вакууме. По методике I сухой остаток экстракта растворяют в н-октане и раствор анализируют способом добавок; по методике II экстракт вначале очищают от примесей методом ТСХ, а элюат после упаривания растворяют в н-октане и раствор анализируют способом добавок. При разработке методик планировали эксперименты по схеме дисперсионного анализа с целью разложения суммарной погрешности результатов анализа на ее составляющие, что позволило улучшить условия выполнения отдельных этапов.

Случайные составляющие погрешности результатов анализа оценили точечными показателями повторяемости (коэффициент вариации V_r) и внутрिलाбораторной прецизионности (V_{Rl}) путем статистической обработки архивных данных лабораторных журналов текущего анализа проб. Для воды, почвы и донных отложений, растений, материал которых можно поделить на части идентичные по свойствам, дисперсии $V_{rm}^2 (V_{Rlm}^2)$ рассчитывали для каждой m-ой пробы, проверяли на однородность и оценивали стандартными статистическими приемами. Для газопылевых выбросов и атмосферного воздуха, у которых невозможно отобрать даже две пробы с идентичными свойствами, V_r и V_{Rl} определяли, поделив на части экстракт, полученный из реальных проб и проанализированный в соответствующих условиях. По результатам единичных измерений рассчитали V_r и его использовали при оперативном контроле качества проведения аналитической процедуры. Значения V_{Rl} определяли в два этапа: по результатам анализа экстрактов группы проб, полученных в условиях внутрिलाбораторной прецизионности, рассчитали значение V'_{Rl} , и независимой оценке погрешности V_{Σ} , характеризующей нестабильность условий экстракции Б(а)П. Установлено, что V_{Σ} незначима, поэтому $V_{Rl} = V'_{Rl}$. Полученные значения V_r и V_{Rl} подтверждены результатами анализа синтетических образцов и реальных однородно нагруженных фильтров после их деления на равные части.

Систематические составляющие погрешности результатов анализа вследствие отсутствия стандартных образцов, адекватных анализируемым пробам, оценили различными приемами. Детерминированную случайную систематическую погрешность (ДССП) определяли методом добавок н-гексановых растворов ГСО Б(а)П в реальные пробы идентичные по составу. Для методик анализа неоднородных проб выбросов и атмосферного воздуха добавку аналита вводили в их экстракты. При выявлении систематической погрешности, вносимой на этапе экстракции Б(а)П из этих проб, анализировали нагруженные рабочие фильтры АФАС-ПАУ, разделенные на две равные части и проанализированные исследуемыми методиками. Детерминированную постоянную систематическую погрешность (ДПСП) оценивали, используя синтетические образцы, имитирующие нагруженные сорбционные материалы. Оценки ДССП и ДПСП также определяли, сопоставляя результаты анализа проб методами НТЛ и хроматографии (ВЭЖХ и ГХ/МС). Во всех случаях систематические погрешности незначимы на фоне оценок V_{Rl} (таблица 2).

Таблица 2 – Диапазоны содержаний и метрологические характеристики НТЛ определения Б(а)П в объектах природных и техногенных сред

Объект (единица измерения)	ПДК	Диапазон содержания	Коэффициент вариации		Предел обнаружения для методик I и II
			повторяемость, V_r , %	внутрилабораторная прецизионность, $V_{Rл}$, %	
Выбросы (экстракты) разных технологических процессов, (нг)	отсутствует	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 ⁻³)	1,0	0,1–50	10	12	0,1(I)
		50–150	7	10	
Сточная вода (нг·дм ⁻³)	отсутствует	4–35	24	34	0,3 (I) 1,5 (II)
		35–600	11	15	
		600–7000	11	10	
Вода (нг·дм ⁻³) Природная Питьевая	1,0	0,2–0,5	40	70	0,2 (I)
		5,0	0,5–5	40	
	5,0	5–20	24	32	
		20–7000	11	13	
Почвы, донные отложения (мкг·кг ⁻¹)	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 ⁻¹)	1 (зерно, ово- щи)	0,5–5	20	25	0,1 (II)
		5–50	14	18	
		50–500	14	15	
		500–2500	7	10	

Значения метрологических характеристик для методик (варианты I и II) анализа природных и техногенных объектов на содержание Б(а)П соответствуют требованиям экологического контроля. Методики аттестованы Уральским НИИ метрологии (г. Екатеринбург) и внедрены в аналитическую практику «Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований Иркутского государственного университета».

Случайные погрешности отбора проб при экологическом контроле. Погрешность результатов контроля (V_K) состава объектов включает погрешности отбора проб ($V_{ОП}$) и их анализа ($V_{АН}$): $V_K = \sqrt{V_{ОП}^2 + V_{АН}^2}$.

Погрешность отбора проб природного объекта оценили на примере контроля содержания загрязняющих веществ в почве сельскохозяйственного поля с помощью двухфакторного дисперсионного анализа: $V_{\Sigma}^2 = V_{ОП}^2 + V_{АН}^2 + V_{НР}^2$, где $V_{НР}^2$ – дисперсия, характеризующая неравномерность распределения аналита в контролируемом объекте. Для этого от каждой из 30 площадок, расположенных на разных участках поля, независимо отбирали по две пробы и каждую из них после

усреднения материала анализировали дважды. Расхождение между последними результатами характеризует $V_{АН}$; расхождение между их средними, полученными для проб, отобранных с одной площадки, зависит от $V_{ОП}$; расхождение результатов анализа проб, отобранных на разных площадках, от их общего среднего значения характеризует $V_{НР}$ (таблица 3).

Таблица 3 – Оценка погрешности отбора и анализа проб почв

Компоненты погрешности	Коэффициенты вариации (%) для аналитов						
	Гумус	F _{вд}	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
$V_K = \sqrt{V_{АН}^2 + V_{ОП}^2}$	10,6	11,4	36	3,2	25	35	3,6
Диапазон содержания, мг·кг ⁻¹	7500–40800	10–26	0,01–0,16	1125–1310	4–24	3–16	72–97

Примечание: * н/з – погрешность незначима.

Как видно из полученных результатов, погрешности $V_{ОП}$ оказались значимы только для результатов контроля гумуса и водорастворимого фтора F_{вд}, которые отличаются неравномерным распределением по полю. Не выявившиеся погрешности $V_{ОП}$ для Б(а)П, As и Pb обусловлены большими значениями $V_{АН}$, а для Mn и Zn – их равномерным распределением по полю. Таким образом, о качестве формирования пробы следует судить по значениям $V_{ОП}$, полученным для компонентов неравномерно распределенным в объекте контроля с учетом оценок $V_{АН}$, что указывает на необходимость планирования эксперимента по схеме двухфакторного дисперсионного анализа.

Если материал отобранной пробы невозможно разложить на части, то дисперсию погрешности анализа $V_{АН}^2$ определяют в независимом эксперименте. Установив значение погрешности контроля V_K^2 , рассчитывают величину $V_{ОП}^2$. Такой подход применили при контроле содержания Б(а)П в организованных выбросах от источников разных производств. Отбор проб в условиях устоявшегося режима работы источника включал аспирацию определенного объема газопылевых потоков через сорбционные волокна, фильтры АФАС-ПАУ и поглотители с растворителями для улавливания Б(а)П во всех агрегатных состояниях. В зависимости от свойств выбросов применяли разные схемы, способы фильтрации, время отбора. Из одной точки сечения газохода отбирали последовательно группу от 4 до 8 проб. Расхождение между результатами определения Б(а)П в пробах отбираемой группы характеризует величину погрешности контроля V_K , которая зависит от технологического процесса. Используя найденные V_K^2 и $V_{АН}^2$ (см. таблица 2), рассчитали величины $V_{ОП}$ для каждого типа выбросов (таблица 4).

Погрешность $V_{ОП}$ обусловлена нестабильностью условий работы аппаратуры отбора проб ($V_{АОП}$), потерями Б(а)П ($V_{ПТ}$), неравномерным его распределением в потоке по пространству поперечного сечения газохода ($V_{НР1}$) и во времени ($V_{НР2}$).

Таблица 4 – Оценки V_K и $V_{ОП}$ при контроле Б(а)П в газопылевых выбросах

Технологический процесс: источник (топливо, сырье)	Число степеней свободы f	Коэффициент вариации, %		
		V_K	$V_{АН}$	$V_{ОП}$
<i>Слоевое периодическое сжигание твердого топлива (уголь, дрова)</i> Домовые печи, котлы «малой», «средней» теплоэнергетики	119	123	7,2	123
<i>Пылеугольное сжигание (уголь)</i> Теплоисточники «большой» теплоэнергетики	42	75	10	74
<i>Сжигание газа, мазута, битума</i> Теплоисточники «средней» теплоэнергетики (мазут) Установки обжига стройматериалов (мазут, битум) Прокалочные печи анодной массы (мазут) Установки нефтепереработки (газ, мазут) Для всех источников	12 46 33 55 146	37 36 37 33 35	16	31
<i>Возгоны каменноугольных пеков</i> Дымовые трубы электролизного цеха получения алюминия	51	23	7,2	22

Составляющие погрешности $V_{ОП}$ определили косвенными приемами, используя расчеты, отдельные эксперименты и литературные данные. Дисперсию $V_{АОП}^2$ оценили, опираясь на закон накопления погрешностей, вносимых при измерении объема пробы, из-за отклонения от изокинетических условий отбора, из-за неточной установки напорной и заборной трубок в потоке при измерении соответственно его скорости и при отборе пробы. Расчеты показали, что $V_{АОП}$ составляет ~ 3 % при наибольшем вкладе в нее погрешности измерения объема газа. Проверка полноты улавливания Б(а)П не обнаружила его «проскока» в элементах поглощения паров в системе отбора проб. Экспериментальная оценка V_{HP1} показала, что ее величина равна 9 %. Следовательно, основной вклад в значение $V_{ОП}$ вносит неравномерное распределение Б(а)П в потоках во времени V_{HP2} , которое изменяется от 21 до 122 %. Это подтверждают исследования кинетики выбросов Б(а)П для периодических режимов горения твердого топлива в теплоисточниках «малой» мощности (слоевые котлы, домовые печи). На их примере показано уменьшение погрешности контроля V_K в 2–4 раза путем отбора проб в течение нескольких технологических циклов или определения интегральных показателей в виде удельных выбросов вещества.

На основе изучения распределения Б(а)П в элементах устройства отбора проб и зависимостей $V_{ОП}^2$ от факторов их формирования (температура, дисперсность и стационарность потока, тип сорбционного материала, способ фильтрации, время и скорость отбора) даны рекомендации для оптимального отбора проб выбросов.

Методические подходы к оцениванию распределения вещества в системе «среда обитания – растение». Подходы основаны на моделировании процесса распределения вещества зависимостями его накопления в растении (C_p) и коэффициентов поглощения (K_δ) от концентрации вещества в субстрате (C_n , почва, вода). Зависимости вида $C_p=f(C_n)$ аппроксимируют функциями линейными (1), параболическими изотермами адсорбции Фрейндлиха (2) и Лэнгмюра (3):

$$C_p = a \cdot C_n + b \quad (1)$$

$$C_p = K_p \cdot C_n^m \Rightarrow \lg C_p = m \cdot \lg C_n + \lg K_p \quad (2)$$

$$C_p = C_\infty \cdot \frac{C_n}{\beta + C_n} \Rightarrow \frac{1}{C_p} = \left(\frac{\beta}{C_\infty} \right) \cdot \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_\infty}, \quad (3)$$

где a – интенсивность накопления растением вещества, соответствующая коэффициенту поглощения $K_\delta = C_p/C_n$; b – концентрация вещества в растении при $C_n=0$; K_p и 1K_p – содержание вещества в растении при $C_n=1$ и параметре m , который определяет вид параболы ($m < 1$ – выпуклая и $m > 1$ – вогнутая направленность); C_∞ – концентрация вещества в растении при больших его содержаниях в почве; β – отношение констант скоростей убыли и накопления вещества растением. Параметры K_p , 1K_p , C_∞ , соответствующие концентрации вещества в растении при определенных условиях, названы *концентрационными показателями*.

Зависимости вида $K_\delta = f(C_n)$ линеаризируют в логарифмической форме и рассчитывают *коэффициенты поглощения* K_δ растением вещества при его заданных условных единицах концентрации в субстрате C_n , принятые равными 1, 10, 100, 1000.

ИСТОЧНИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАУ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ЭКОСИСТЕМАХ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

Источники выделения ПАУ. В организованных источниках теплоэнергетики и отопительной системы вариации содержания Б(а)П зависят от способа сжигания и вида топлива с максимальными значениями в теплоисточниках «малой» мощности со слоевым сжиганием и периодической загрузкой угля и дров (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристика выбросов Б(а)П теплоисточниками

Теплоэнергетика (мощность)	Способ сжигания (тип теплоисточника)	Вид топлива	Удельный выброс Б(а)П, г·ГДж ⁻¹
«Большая» (более 50 МВт)	Пылеугольный (БКЗ-420)	Бородинский уголь	$(3,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$
	Пылеугольный (БКЗ-75-39 ФБ)	Азейский уголь	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
«Средняя» (от 5 до 50 МВт)	Слоевой (КЕ-4/13)	Азейский уголь	$(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
«Малая» (до 5 МВт)	Факельный (ДКВР-10) Слоевой (котел НРС-18)	Мазут М-100	$(3,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$
		Тугнуйский уголь	$(6,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$
		Мугунский уголь	$(9,3 \pm 3,0) \cdot 10^{-2}$
		Бородинский уголь	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$
		Азейский уголь	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-1}$
		Черемховский уголь	$(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-1}$
	Слоевой (домовая печь)	Дрова	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$
		Черемховский уголь	$(2,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-1}$
		Мугунский уголь	$(2,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}$
		Азейский уголь	$(4,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-1}$
		Тугнуйский уголь	$(9,3 \pm 3,0) \cdot 10^{-1}$

При слоевом сжигании твердого топлива в котле и домашней печи кинетика образования ПАУ, СО и сажи имеет два пика с наибольшим их количеством в начальной фазе цикла горения. Это может быть обусловлено пиролизом топлива сначала из-за низких температур в слое и топке, а по мере сжигания – в результате уменьшения концентрации кислорода, особенно, для не фракционированного угля. Вероятный механизм образования ПАУ – синтез при газофазном окислении летучих предельных и непредельных углеводородов, выделяющихся при деструкции топлива. Условия слоевого горения определяют содержание Б(а)П в саже $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ % масс. Пылеугольный способ сжигания топлива в котлах «большой» мощности при высоких температуре и концентрации кислорода снижает массу Б(а)П в саже $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ % масс. Для типичных конструкций котла и домашней печи, углей Восточной Сибири, дров и мазута определены удельные выбросы 11 ПАУ, которые необходимы для оценки их валовых выбросов. Работу котельных можно улучшить путем фракционирования топлива, оптимизации нагрузки и ведения процесса горения (режимные карты).

При производстве алюминия электролизом с самообжигающимися анодами из каменноугольных пеков ПАУ образуются в составе смолистых веществ в процессе их термодесорбции из пеков анодов при 950°C в электролизерах, а также при сжигании смолистых анодных возгонов в горелках на этапе их очистки (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристика ПАУ в источниках электролизного цеха

Полное и сокращенное название ПАУ	Канцерогенная активность, $K_{ПАУi}^*$	Диапазоны содержания ПАУ		
		дымовые трубы, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$		аэрационный, фонарь, $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$
		до очистки	после очистки	
1. Фенантрен (Фен)	0,001	0,9–6,1	4,0–5,0	12–106
2. Антрацен (А)	0,01	0,2–1,2	0,5–1,1	5–30
3. Флуорантен (Флу)	0,001	1,1–11,0	7,2–9,0	20–165
4. Пирен (П)	0,001	2,0–10,5	5,9–10,2	15–170
5. Бенз(а)антрацен (Б(а)А)	-	0,2–1,2	0,6–1,0	6–35
6. Хризен (Хр)	0,01	0,4–5,0	1,4–2,1	2–36
7. Бенз(в)флуорантен (Б(в)Флу)	0,1	1,0–3,7	0,50–0,70	2–25
8. Бенз(к)флуорантен (Б(к)Флу)	0,1	0,1–1,1	0,1–0,35	2–15
9. Бенз(а)пирен (Б(а)П)	1	0,3–3,1	0,25–0,30	3–32
10. Бенз(g,h,i)перилен (Б(g,h,i)П)	0,01	0,1–2,2	0,07–0,21	2–12
11. Индено(1,2,3-с,d)перилен (ИП)	0,1	0,1–1,8	0,09–0,013	1–11
12. Дибенз(а,h)антрацен (ДБ(а, h)А)	1	0,0008	0,0002	не обн.
Сумма ПАУ		5,5–45	22–29	45–610
* Суммарная канцерогенная активность, $A_{\Sigma ПАУ}^k$, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$		2,07	0,44	0,02
Вклад (%) от массы / от активности				
3,4-ядерные ПАУ		75 / 2	94 / 10	85 / 2
5,6-ядерные ПАУ		25 / 98	6 / 90	15 / 98
Б(а)П		5,8 / 78	1,2 / 66	4,8 / 83

* Примечание. $A_{\Sigma ПАУ}^k = \sum_{i=1}^m K_{ПАУi} \cdot C_{ПАУi}$, где $K_{ПАУi}$ – коэффициент канцерогенной активности i-го ПАУ относительно Б(а)П (Nisbet T.C., 1992); $C_{ПАУi}$ – концентрация i-го ПАУ; m – число ПАУ.

Анализ состава и канцерогенной активности 12 ПАУ, валовые выбросы которых в зависимости от источника составляют десятки и сотни тонн в год, показывает, что основная доля по массе (75–95 %) приходится на 3,4-ядерные пирен, флуорантен, фенантрен. Очистка от них не эффективна. Степень удаления канцерогенных 5,6-ядерных ПАУ от 70 до 90 % прямо зависит от парциального давления паров соединения. Содержание Б(а)П в составе смолистых веществ в выбросах всех источников варьирует от 0,04 до 2,2 %. Определены вклады ПАУ в смолистые вещества, которые предложено оценивать по нормам «возгонов каменноугольных смол и пеков» в воздухе рабочей зоны (ПДК_{рз}) и рассчитанным по ним временно допустимым концентрациям (ВДК_{сс}) в воздухе населенных мест. Они необходимы для гигиенического и производственного контроля смолистых веществ. Общеизвестной технологией уменьшения выделения ПАУ является замена каменноугольных пеков на нефтяные, самообжигающихся анодов на обожженные.

В строительном и нефтехимическом производстве образование Б(а)П зависит от способа и режима сжигания газа, мазута, битума в разных агрегатах. Максимальные выбросы наблюдаются в процессе коксования, обжига асфальто-бетонной смеси. В условиях сжигания при температуре 1000 °С Б(а)П не обнаружен.

В автомобильном транспорте Б(а)П образуется в процессе сжигания топлива в двигателях внутреннего сгорания с широкими вариациями массовых показателей в зависимости от режимных параметров. Выбросы канцерогена больше от бензиновых двигателей, чем дизельных. Предложены подходы оценки валовых выбросов Б(а)П, учитывающие зависимости его концентраций от содержания СО в бензиновых, а сажи в дизельных двигателях с массой Б(а)П в саже, равной $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ % масс.

Оценка Б(а)П в сточных водах выделила алюминиевое и строительное производства. Разработан способ очистки вод с помощью адсорбентов на основе ϵ -капроамида. Степень извлечения Б(а)П растворимых в воде концентраций до 10 мкг·дм⁻³ составляет 95–100 % как в статических, так и динамических условиях.

Оценка Б(а)П в твердых частицах выбросов показала наибольшие содержания его в смолистых веществах (1–3 масс. %) источников электролизного цеха, а также в саже от котельных, домовых печей и бензиновых двигателей (0,04–0,09 масс. %).

Сравнительная оценка источников выбросов, сбросов, твердых отходов на содержание Б(а)П и ПАУ показала, что применяемые технологии получения алюминия и «малой» теплоэнергетики формируют более 90 % от суммарной нагрузки в десятки и сотни тонн в год на экосистемы Южного Прибайкалья.

Геохимическая и гигиеническая канцерогенная опасность Б(а)П. Оценки состояния разных компонентов экосистем Южного Прибайкалья получены в период 1992–2012 г.г. Региональные геохимические (фон) содержания Б(а)П в природных объектах не превышают нижние уровни фона, принятого в России (таблица 7).

Экосистемы Южного Прибайкалья в удаленных от промышленных центров районах (Усть-Кутский, Осинский, Слюдянский) имеют *фоновое и умеренное* содержание Б(а)П в природных объектах. В районе (Иркутский) с разными производствами и транспортными сетями концентрации Б(а)П изменяются от *фонового до большого* уровня. Для объектов, расположенных в 1–6 км зоне вокруг алюминиевого завода (Шелеховский район), найдена *большая* степень содержания Б(а)П по сравнению с *умеренным* уровнем в районах с химическим (Усольский) и нефтехимическим (Ангарский) производствами.

Таблица 7 – Содержание Б(а)П в экосистемах Южного Прибайкалья

Объекты среды обитания	Геохимические и гигиенические нормы			Экосистема (n – число проб)			
	Фон России	Фон региона	ПДК	Природная	Агро-система	Урбо-система	Техно-сфера
Атмосферный воздух, нг·м ⁻³	0,1	< 0,01	1	< 0,01 (n=10)	-	0,1–61 (n=110)	0,2–30000 (n=125)
Депонирующая среда, нг·г ⁻¹ снеговая	6–15	1–3	-	1–3 (n=10)	70–750 (n=10)	9–13550 (n=20)	-
почвенная (чернозем)	1–3 (15–20)	< 0,05	20	следы –390 (n=50)	0,4–490 (n=300)	5–530 (n=50)	18–1300 (n=40)
донные осадки	1–3	0,6–0,7	-	0,6–68 (n=70)	-	5–355 (n=60)	-
растительная	1–5	< 0,1	1 (зерно, овощи)	0,4–526 (n=110)	0,1–1400 (n=120)	2–654 (n=200)	570–1500 (n=10)
Вода, нг·дм ⁻³	0,1	< 0,1	5	следы – 6,3 (n=60)	-	0,1–40 (n=70)	-

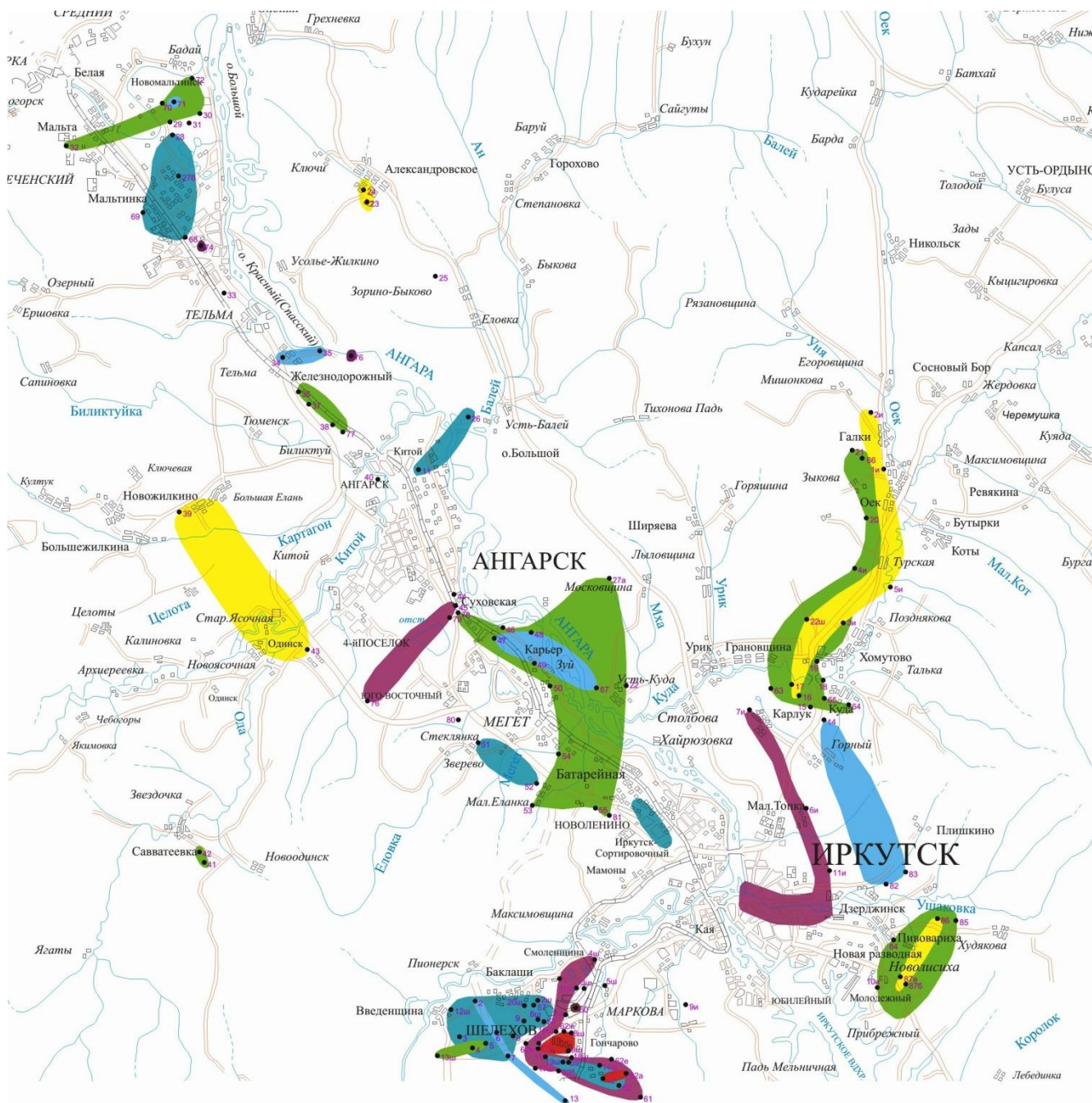
Прочерк «-» – данные отсутствуют.

Шкала степени загрязнения: умеренная – от 1 до 3 ПДК, значительная от 1,5 до 10 ПДК, большая – от 2 до 10 ПДК в зависимости от объекта (атмосферный воздух, почва и вода).

Ангара-Байкальский водный бассейн загрязнен в местах сброса предприятий: р. Ангара и ее притоки накапливают Б(а)П в донных отложениях, особенно в черте городских и промышленных зон (до 15 ПДК); *большая* степень загрязнения воды (до 8 ПДК) и донных осадков (до 15 ПДК) наблюдается в устье р. Олхи, протекающей вблизи алюминиевого завода. Здесь же в колодезной воде определен Б(а)П выше фона, а в поверхностных водах – до 2 ПДК. Южный Байкал и его притоки умеренно загрязнены: до 1,5 и 3 ПДК соответственно воды и донных отложений. Коэффициенты накопления Б(а)П в осадках водоемов уменьшаются в ряду: р. Ангара и ее притоки (10^4 – 10^6), Южный Байкал (10^3 – 10^4), притоки оз. Байкала (10^2 – 10^4).

Почвы природных и техногенных сред. Региональный геохимический фон Б(а)П в поверхностных слоях разного типа почв Южного Прибайкалья варьирует от следовых до $4,0 \text{ мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$, что близко принятому фону (см. таблица 7).

Пространственное распределение Б(а)П в почвах поверхностных горизонтов разных экосистем характеризуется широкими вариациями. «Большая» степень загрязнения агропочв (5 ПДК) определена в промышленно-аграрных районах с алюминиевым производством (Шелеховский район), частного сектора с печным отоплением (Иркутский район), пунктом транспортирования нефтепродуктов (Ангарский район) (рисунок 1). В районах с нефтехимическим, химическим и промышленно-транспортным воздействием почвы загрязнены умеренно (< ПДК).



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Содержание бенз(а)пирена, мкг*кг⁻¹

	0,3 - 2,0 (0,015 - 0,10 ПДК)		10,0 - 20,0 (0,50 - 1,0 ПДК)		100,0 - 300,0 (5,0 - 15,0 ПДК)		1300,0 (65 ПДК)
	2,0 - 10,0 (0,10 - 0,50 ПДК)		20,0 - 100,0 (1,0 - 5,0 ПДК)		300,0 - 735 (15,0 - 37,0 ПДК)		

Рисунок 1 – Распределение Б(а)П в почвенном покрове Южного Прибайкалья (Ангарский, Иркутский, Усолье-Сибирский и Шелеховский районы Иркутской области). Масштаб 1: 400 000

Вертикально-профильное распределение Б(а)П зависит не так от типа почвы, как от ее назначения и водного режима. В необрабатываемых почвах не менее 90 % от суммарного количества Б(а)П накапливается в поверхностном слое до 10 см. В перемешиваемых пахотных почвах он равномерно распределен в слое до 30 см, а в аллювиальных лугово-болотных определен на глубине до 50 см. В профиле Б(а)П имеет органо-аккумулятивную дифференциацию с накоплением в легкой фракции и фрагментированном органическом веществе почв (206–6000 мкг·кг⁻¹). Между содержанием Б(а)П и $C_{орг}$ имеются тесные положительные корреляции.

Растения природных и техногенных сред. Региональные геохимические (фон) содержания Б(а)П в надземных органах травосмеси (7–15 мкг·кг⁻¹), деревьев (0,7–3,6 мкг·кг⁻¹) близки принятым для фоновых регионов мира (0,1–35,7 мкг·кг⁻¹), а в подземных частях растений – они ниже предела обнаружения (0,1 мкг·кг⁻¹).

В природных, агро- и урбоэкосистемах содержание Б(а)П в растениях зависит от техногенной нагрузки. В большей степени эти зависимости отражают не отмытые от пылеватого загрязнения надземные органы растений, в которых накопление вещества может достигать до 80 % от суммарного количества. Распределение Б(а)П в растениях имеет устойчивый тренд уменьшения содержания в ряду от надземных к подземным и репродуктивным органам со слабой видовой специфичностью.

Интегральное химическое загрязнение почв и растений относительно регионального геохимического фона характеризуется наибольшим вкладом Б(а)П по сравнению с элементами F_{ВР}, As, Zn, Pb, Ni, Mn, V, Fe, Ti. Интегральные гигиенические оценки зависят от специфики источника. Так, фтор F_{ВР} и Б(а)П формируют соответственно *чрезвычайное* и *высоко опасное* загрязнение почв в зоне выбросов алюминиевого завода. Большие уровни Б(а)П в надземных органах агрокультур относят сельскохозяйственные угодья к категории *катастрофической экологической ситуации*. Агрочерноземы районов с другими производствами имеют *допустимую* категорию загрязнения.

Комплексная оценка канцерогенной опасности Б(а)П и ПАУ для геосфер промышленного города (г. Шелехов), расположенного в 1–4 км зоне выбросов алюминиевого завода, классифицируется геохимической канцерогенной аномалией и экологическим бедствием по гигиеническим показателям. Состояние объектов территории за период 1992 – 2012 гг. оценивается как динамически не измененное.

Распределение и канцерогенная активность ПАУ в системе «источник загрязнения – снеговой и почвенно-растительные покровы». Закономерности распределения ПАУ изучены на примере локальной нагрузки выбросов от источников алюминиевого завода (см. таблица 6). В снеговом покрове найдены все ПАУ источника выбросов. В фоновых объектах преобладают 3,4-ядерные соединения, особенно фенантрен. Депонирующие среды содержат Б(а)П и другие ПАУ в сотни и десятки раз больше относительно регионального геохимического фона и норм ПДК соответственно.

В верхних горизонтах пахотных почв суммарное содержание ПАУ равномерно распределено (среднее 1140 мкг·кг⁻¹) на территории до 4 км вокруг алюминиевого завода. Выделяются непахотные почвы (7200 мкг·кг⁻¹), в которых средняя концентрация Б(а)П превышает 37 ПДК, тогда как в пахотных около 5 ПДК. Максимально ПАУ накапливают многолетние травы, растительная ветошь и дернина, находящиеся на непахотных почвах (3900–18600 мкг·кг⁻¹).

С помощью коэффициентов парных корреляций r_{xy} изучено соответствие составов ПАУ в сопряженных объектах системы «источник – объект». Значимые положительные значения r_{xy} найдены между содержаниями соединений в выбросах и снеговом покрове, в однолетних надземных органах растений. Слабее связи у почв и отсутствуют у объектов длительного загрязнения. Это – непахотные почвы и многолетние растительные материалы, в которых накапливаются менее летучие, более гидрофобные и канцерогенные 5,6-ядерные соединения. Данные объекты не дают также положительных корреляций между составами ПАУ в системах «снеговой покров – почва», «почва – растение».

Канцерогенная активность ПАУ в объектах системы оценена суммарным показателем $A^k_{\Sigma ПАУ}$ (см. таблица 6), который оказался чувствительной экологической характеристикой для оценивания состояния техногенных и природных компонентов. Оценка выбросов позволяет выявить наиболее канцерогенные. Значения $A^k_{\Sigma ПАУ}$ для загрязненных сред дают различия до нескольких порядков величин, например, между поверхностными горизонтами непахотных почв с пахотными и фоновыми ($\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$): 1000, 127 и 1,7 соответственно. В ряду объектов: дернина, многолетние травы, произрастающие на непахотных, пахотных и фоновых почвах, значения $A^k_{\Sigma ПАУ}$ соответствуют 1900, 720, 131 и 10 ($\text{мкг} \cdot \text{кг}^{-1}$). Смысл частиц с растительных тканей уменьшает их канцерогенную опасность в несколько раз.

Во всех объектах системы по массе преобладают 3,4-ядерные пирен, флуорантен, фенантрен. По значениям показателя $A^k_{\Sigma ПАУ}$ канцерогенную активность до 99 % от суммарной величины формируют 5,6-ядерные соединения. Бенз(а)пирен в составе ПАУ варьирует в диапазоне 1–12 % по массе и 65–87 % по канцерогенной активности. Наличие его во всех объектах, основной вклад в суммарную канцерогенную активность, тесные связи с суммарным содержанием ПАУ и их активностью $A^k_{\Sigma ПАУ}$ позволяют рекомендовать Б(а)П как индикатор группы ПАУ в условиях их контроля на территориях локального интенсивного загрязнения.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАУ В СИСТЕМЕ «СРЕДА ОБИТАНИЯ – РАСТЕНИЕ»

Система «атмосфера – почва – вода – растение». Распределение ПАУ в системе оценено с помощью концентрационных показателей (см. формулы 1–3) и коэффициентов K_b ПАУ. Надземные ткани растений, произрастающих в сильно загрязненной атмосфере, имеют показатели накопления Б(а)П типа 1K_p . По градиенту загрязнения среды показатели накопления ПАУ разными растениями уменьшаются.

Из полученных результатов (таблица 8) отмечается ряд закономерностей. Максимальные накопления $C \propto$ Б(а)П листьями растений зависят от степени загрязнения атмосферы: вблизи выбросов завода, у автомагистрали, в модельном эксперименте. В чистых воздушных средах максимальные накопления листьями агрокультур Б(а)П и бенз(а)антрацена не превышают их растворимости в воде. Коэффициенты поглощения Б(а)П $K_{b\text{БП}}$ имеют минимальные предельные значения с увеличением концентрации в субстрате. Максимальные накопления $C \propto$ Б(а)П уменьшаются от надземным к подземным и репродуктивным органам. Последние не контактируют с загрязненными средами и накапливают Б(а)П в концентрациях, не превышающих его растворимости в воде. Аналогичную закономерность показывают коэффициенты поглощения Б(а)П $K_{b\text{БИ}}$ (таблица 9).

Таблица 8 – Накопление ПАУ растениями в средах разной степени загрязнения

ПАУ. Растение и его орган	Место отбора. (содержание в субстрате)	Предельное накопление, C_{∞} , мкг·кг ⁻¹	Коэффициент $K_{бПАУ}$ (при $C_{п}$, мкг·кг ⁻¹)		
			$K_{б1}$ (1)	$K_{б10}$ (10)	$K_{б100}$ (100)
<i>Бенз(а)пирен (Б(а)П)</i>					
Картофель (Potato tubers) Листья	2 км от завода алюминиевого (10-400 мкг·кг ⁻¹ в почве)	167 ± 55	-	5,0 ± 2,5	1,0 ± 0,5
Клубни		0,2 ± 0,1	0,05 ± 0,03	0,01 ± 0,005	0,001 ± 0,0005
Пшеница (Triticum aestivum) Зерно	2 км от завода алюминиевого (10-400 мкг·кг ⁻¹ в почве)	0,7 ± 0,3	1,0 ± 0,7	0,13 ± 0,11	0,02 ± 0,01
Клен листья (Acer negundo L)	до 10 м от автомагистрали (20-100 мкг·кг ⁻¹ в почве)	5,9 ± 0,6	-	0,23 ± 0,14	0,05 ± 0,03
Тополь листья (Populus balsamifera)		5,5 ± 0,8	-	0,16 ± 0,14	0,03 ± 0,02
Тыква листья (Cucurbita sativus) [Дурмишидзе С.В., 1979]	Модельный эксперимент (0,25–250 мкг·дм ⁻³ в воде)	0,9 ± 0,7* (мкг·дм ⁻³)	0,16 ± 0,08	0,04 ± 0,02	0,01 ± 0,005
<i>Бенз(а)антрацен (Б(а)А)</i>					
Люцерна листья (Medicago glutinosa) [Девдариане Т.В., 1979]	Модельный эксперимент (0,3–300 мкг·дм ⁻³ в воде)	3,6 ± 2,5* (мкг·дм ⁻³)	0,16 ± 0,10	0,13 ± 0,08	0,10 ± 0,08

Примечание. * Растворимость Б(а)П в воде 0,11–10 мкг·дм⁻³, Б(а)А – равна 10–14 мкг·дм⁻³.

Таблица 9 – Интенсивность накопления Б(а)П растениями в незагрязненных средах

Растение	Травянистые				Древесные			Агрокультуры (клубнекорнеплоды)						
	лесная подстилка	мхи	лишайники	травы	хвоя сосны	листья опад	листья	ягоды	травы	морковь	свекла	картофель	семена масличные	зерно зерновые
Коэффициент поглощения $K_{бП}$ – среднее (n- число проб)	20 (14)	8,7 (14)	2,6 (14)	0,9 (38)	10 (17)	3,3 (10)	0,5 (59)	1,7 (8)	0,2 (16)	0,1 (10)	0,09 (17)	0,04 (31)	0,04 (36)	0,02 (135)
Относительная интенсивность	1000	435	130	45	520	165	25	85	10	5	4,5	2	2	1

Все полученные показатели одинаково отражают закономерность уменьшения биогеохимической активности Б(а)П от природных к техногенным средам с проявлением механизма предельного накопления вещества в растениях.

Специфичность растений по видовому составу ярко не выражена. В их тканях содержание Б(а)П закономерно уменьшается от надземных, вегетативных с повышенным содержанием воды и липидов органов и частей растений к подземным и репродуктивным. Такая активность определяется *абиотическими факторами* в виде физико-химических свойств Б(а)П: 1) интенсивностью его поступления в надземные и подземные органы в зависимости от содержания в атмосфере и воде; 2) формированием механизма предельного накопления в растении, обусловленного его растворимыми в воде и липидах концентрациями и возможностью превращения. В модельных водных растворах изучена кинетика окисления Б(а)П ($25\text{--}500 \text{ нг}\cdot\text{дм}^{-3}$) ферментными препаратами пероксидазы из хрена, полифенолоксидазы из картофеля и водоросли *Nitella sp.* Константы окисления Б(а)П $k_{\text{кат}}/K_M$ ($2,1\text{--}2,9$) $\cdot 10^3 \text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ превышают превращение вещества в воде ($1,8 \text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$).

Накопление растениями других ПАУ также зависит от их концентрации и физико-химических свойств. На примере системы «листья агрокультур – почва» найдены прямые корреляции между показателями $K_{\text{ПАУ}}$ ПАУ и их растворимостью в воде, парциальным давлением паров. Обратные связи проявляются по показателям гидрофобности, поляризуемости и потенциала ионизации соединений. Точность корреляций по значениям коэффициентов r_{xy} выше у показателей $K_{\text{б1}}$, $K_{\text{б10}}$, $K_{\text{б100}}$ по сравнению со средними коэффициентами ($\bar{K}_{\text{б}}$) и концентрациями ($\bar{C}_{\text{р}}$).

Зависимость распределения ПАУ от *биотических факторов*, включающих вид и сорт растений, менее интенсивная, чем от абиотических физико-химических свойств соединений. Для разных видов растений самые высокие показатели $K_{\text{ПАУ}}$ у надземных органов, между сортами растений одного вида различия отсутствуют.

Сравнительные оценки распределения ПАУ и элементов в природных и техногенных системах «почва – растение» показывают, что у Б(а)П показатели a , C_{∞} и $K_{\text{б}}$ уступают биофильным (Mn, Zn, Cu, Ni) и подвижным (F) элементам, но превышают токсичные (As, Pb, Cd, Hg). Активность других ПАУ сопоставима с биофильными элементами, особенно у 3,4-ядерных соединений, имеющих высокие парциальные давления паров и растворимость в воде (таблица 10).

Система «вода – растение». Распределение растворимых в воде ПАУ представляет процессы их активного поглощения, сорбции, накопления, окисления водными растениями. В модельных экспериментах гидрофиты как отдельно (харовые водоросли *Nitella sp.*), так и в составе симбиотических сообществ (пресноводная байкальская губка *Lubomirskia baicalensis*) извлекают вещества из воды. Убыль Б(а)П из растворов концентраций $0,025\text{--}1 \text{ мкг}\cdot\text{дм}^{-3}$ составляет 95–100 % от исходного количества за сутки. Расходование вещества превышает его физико-химическое окисление в воде, оцененное константой превращения $1,85\cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Интенсивность удаления ПАУ из воды в присутствии байкальской губки прямо зависит от гидрофобности соединения. Активная сорбция веществ обуславливает возможность использования гидробионта губка *Lubomirskia baicalensis* как биоиндикатора для мониторинга вод литорали оз. Байкал. Превращение Б(а)П может быть с участием окислительных ферментных систем (оксидоредуктазы), например, в клетках водорослей *Nitella sp.*

Таблица 10 – Ряды интенсивности накопления растениями ПАУ и элементов

Вид и орган растения	Показатель накопления	Ряд значений показателя поглощения (накопления)
<i>Травосмеси</i> (листья)	K_{61}	Ni (24) > Cu (16) ~ Б(а)П (16)
	K_{610}	Ni (6,8) > Cu (5,0) > Б(а)П (1,3) > Pb (0,38)
<i>Древесные растения</i> Сосна, лиственница, береза, тополь (хвоя, листья)	a	Cu (0,32–0,63)* ~ F (0,31–0,60) > Pb (0,17–0,19) > Cd (0,08–0,12) > Б(а)П (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) > Б(а)П (0,16–0,35) > Pb (0,04–0,19) > Cd (0,013–0,05)
	K_{6100}	Mn (0,39–4,79) > Zn (0,19–1,05) > F (0,10–0,46) > Cu (0,05–0,14) > Б(а)П (0,03–0,13) > Pb (0,009–0,038) > Cd (0,00004–0,0065)
	K_{610}	Zn ^{B**} (11) > Pb (0,7) > Б(а)П (0,2) ≈ Cd (0,2) > Hg (0,010)
Тополь (кора) Тополь (листья)	C_{∞} , мкг·кг ⁻¹	Cu (11 000) > Pb (1300) > Б(а)П (5,5)
<i>Агрокультуры</i> Капуста (листья) Травы, картофель, злаки (листья) Пшеница, ячмень (зерно) Картофель, свекла (клубне- и корнеплоды)	K_{61}	Б(а)П (~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 ^{П**} (4,3) > Б(а)А (3,2) ≈ Б(а)П (3,2) ≈ Б(в)Флу (3,2) > Хр (2,5) > БПер (1,6) > Pb (0,38)
	K_{61}	Zn ^П (19) > Zn ^B (13) > F (4,0) > Б(а)П (1,0)
	K_{610}	Zn ^П (3,2–3,6) > Zn ^B (1,1–2,5) > F (0,5) > Б(а)П (0,13) ≈ Pb (0,12)
	K_{61}	Zn ^П (13–15) > F (1–5) > Zn ^B (1,0) ≈ Cu (1,0) > Ni (0,5) > Б(а)П (0,10–0,25) > Cd (0,05) > As (0,0006)
	K_{610}	Cu (9) > Zn ^П (1,9–2,8) > Zn ^B (0,4–1,1) > F (0,3–1,0) > Ni (0,07) > Б(а)П (0,02–0,05) > Pb (0,005)

Примечание. * Диапазоны значений показателя относятся к растениям разных видов и органов.
** Индексы «В» и «П» соответствуют валовым и подвижным формам металлов.

Накопление и превращение ПАУ гидрофитами указывают на участие их в процессах самоочищения вод от канцерогенных соединений. Так как в наземных и водных системах «среда обитания – растение» максимальная активность ПАУ проявляется для растворимых в воде концентраций, то эффективность самоочищения водной среды выше, чем у воздушно-наземной.

Фитоактивность Б(а)П. Систематизированы результаты по активности Б(а)П в составе разных объектов. Показано, что влияние его на физиолого-биохимические реакции растения зависит от концентрации. С накоплением Б(а)П в растениях наблюдается увеличение пероксидазной активности в хвое сосны, синтеза полярных низкомолекулярных экстрактивных в древесине сосны и березы и дубильных в траве веществ. Концентрация Б(а)П в древесине деревьев влияет на ее деструкцию под действием лигнин- и целлюлозоразрушающих грибов с тенденцией ингибирования у хвойных и стимулирования у лиственных деревьев биохимических процессов.

В составе гуматосодержащих препаратов Б(а)П влияет на рост агрокультурных растений и их урожайность в зависимости от концентрации и способа обработки растений. Для содержаний, близких к растворимым в воде, проявляется стимулирование роста растений с последующей стабилизацией или ингибированием. Диапазон концентраций Б(а)П 150–200 нг·дм⁻³ эффективен для предпосевного способа обработки семян. Концентрации 3–10 нг·дм⁻³ действуют при некорневой (опрыскивание), а 0,1–0,3 нг·дм⁻³ – при корневой (гидропонной) подкормки растений. Предложены один из возможных механизмов активности гуматов как стимуляторов роста растений и эффективный способ тестирования гуматосодержащих препаратов по определению в них Б(а)П.

Накопление ПАУ в тканях пресноводной байкальской губки изменяет ее липидный состав: увеличивается содержание полиненасыщенных жирных кислот.

Анализ физиолого-биохимических реакций наземных растений в модельных и натуральных условиях в зависимости от концентрации Б(а)П позволяет выделить три диапазона его влияния: природный стимулирующий (0,1–2·10² нг·дм⁻³), переходный стимулирующий и ингибирующий (2·10²–2·10⁴ нг·дм⁻³), техногенный угнетающий и ингибирующий (2·10⁴–2·10⁸ нг·дм⁻³).

Биогеохимическая, биологическая и технофильная активность Б(а)П. Физико-химические процессы взаимодействия растений и Б(а)П в разных средах даны на схеме отдельных блоков биотического круговорота вещества (рисунок 2).

Биогеохимические, кинетические и биологические оценки показывают, что максимальная активность распределения, превращения и стимулирования роста растений проявляется в диапазоне природных растворимых в воде концентраций Б(а)П. Данный вывод подтверждают также высокие значения коэффициентов биофильности (1,2), биотичности (0,33–2,8), поглощения (1,28) и подвижности (0,3–0,8), найденные на основе фоновых содержаний Б(а)П в объектах системы «литосфера – живое вещество (растение)». Совокупность полученных оценок, включая биологическую активность в виде стимулирования роста и продуктивности растений, позволяет предложить гипотезу о Б(а)П как биологически активном органическом веществе в природных средах.

В техногенных средах Б(а)П имеет высокие показатели технофильности (1·10¹⁰) и деструктивной активности (>1), близкие таким токсичным элементам, как Hg, Cd, F, Pb, As. В зонах геохимических канцерогенных аномалий Б(а)П является высоко технофильным соединением с проявлением эффектов ингибирования физиолого-биохимических реакций растений. Это создает экологические риски для устойчивости фитоценозов, в частности уменьшения их биологической продуктивности.

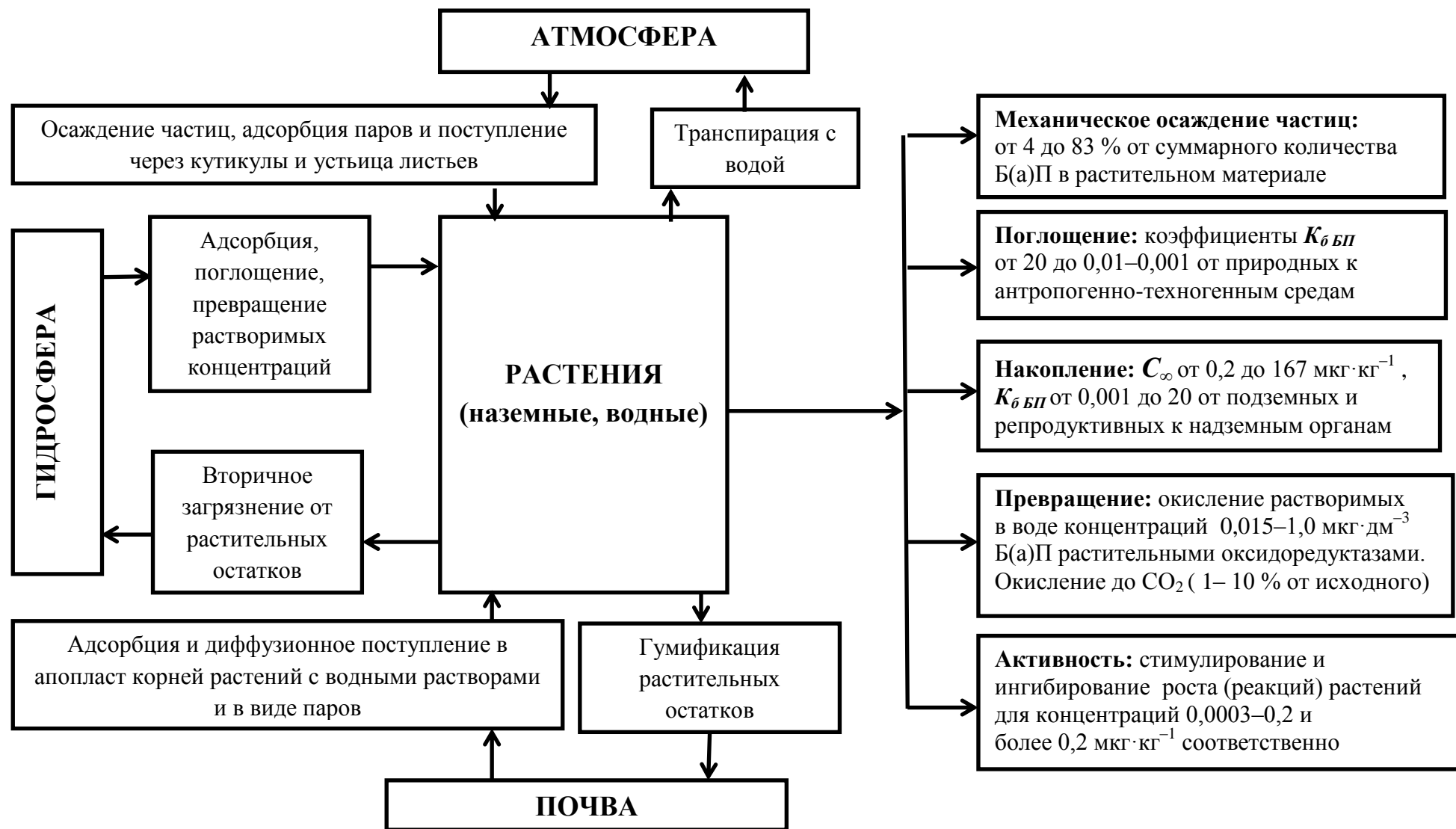


Рисунок 2 – Распределение и основные блоки биотического круговорота Б(а)П в системе «среда обитания – растение»

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 ее решения 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 и превращения вещества в основной системе функционирования биосферы «среда обитания – растение» с учетом степени антропогенной нагрузки. На основе разработанного методического обеспечения дана комплексная оценка техногенной, геохимической и гигиенической канцерогенной опасности ПАУ для экосистем Южного Прибайкалья. В продолжение развитых в диссертации методологии и подходов возможно изучение других органических и неорганических веществ.

Основные выводы работы сводятся к следующему.

1. Разработано методико-метрологическое обеспечение для контроля содержания Б(а)П в природных и техногенных объектах, которое состоит из методик отбора и анализа проб, что позволяет повысить надежность результатов контроля. Оно включает математические модели, на основании которых оптимизировано НТЛ определение Б(а)П, количественные критерии необходимости устранения мешающих примесей в экстракте, алгоритмы оценивания случайной и систематической погрешностей результатов анализа, оценки погрешности отбора проб и рекомендации по снижению ее величин.

2. Развита общая методология установления закономерностей распределения вещества в объектах системы «источник загрязнения – среда обитания», заключающаяся в комплексной оценке антропогенного воздействия на компоненты экосистем с большей достоверностью и информативностью. На ее основе для экосистем Южного Прибайкалья установлены тесные зависимости геохимического и гигиенического состояния природных объектов от техногенного образования ПАУ; отмечены особенности изменения их состава и канцерогенной активности в сопряженных объектах; проведено гидро, агро- и урбоэкологическое пространственно-вертикальное районирование по содержанию Б(а)П и других ПАУ, а также элементов F, As, Zn, Pb, Ni, V, Fe, Mn, Ti с выявлением зон геохимических канцерогенных аномалий и опасных уровней загрязнения. Даны рекомендации по оценке и снижению канцерогенной опасности ПАУ: методики контроля содержания Б(а)П в газопылевых выбросах, оптимальные технологии для канцерогенно опасных процессов и производств, подход определения норм смолистых ПАУ содержащих веществ, способы сорбционной и гидрботанической очистки загрязненных вод.

3. Разработаны методические подходы к более точному оцениванию распределения вещества в системе «среда обитания – растение», учитывающие его концентрации в субстрате (почва, вода). На основе этих подходов получены биогеохимические и кинетические показатели ПАУ, с помощью которых оценено их поглощение, накопление и превращение наземными и водными растениями в зависимости от абиотических и биотических факторов. Показано, что активность ПАУ больше определяется их физико-химическими свойствами, чем видом растения.

Обоснован механизм активного включения ПАУ в биотический круговорот на уровне биодоступных природных концентраций с предельным накоплением и превращением их в техногенных средах. По сравнению с наземными растениями гидрофиты имеют более высокий потенциал вовлечения ПАУ в биотический круговорот. Коэффициенты поглощения ($K_{ббп}$) Б(а)П растениями в системе «почва – растение» меньше, чем у 3,4-х ядерных ПАУ, биофильных (Mn, Zn, Cu, Ni) и подвижных (F) элементов, но больше, чем у токсичных (As, Pb, Cd, Hg).

4. Установлена зависимость эффектов фитоактивности Б(а)П от его концентрации в растениях, почвах, гуматосодержащих веществах и промышленных выбросах. Показано, что различные физиолого-биохимические реакции растений определяются абиотическими (доза) и биотическими (вид растения) факторами. Обнаружен тренд изменения стимулирования роста и продуктивности растений для природных концентраций Б(а)П на эффекты ингибирования в техногенных средах. Предложен один из возможных механизмов повышения продуктивности агрокультурный растений в результате активного действия Б(а)П в составе гуматов. С учетом данного фитоэффекта разработан способ определения биологической активности и тестирования гуматосодержащих препаратов и способ повышения биохимической активности растений по содержанию Б(а)П в гуматах.

5. Предложена гипотеза о Б(а)П как биологически активном органическом веществе в природных средах, основанная на высоких биогеохимических показателях и фитоактивности вещества в системе «литосфера – живое вещество». В техногенных средах Б(а)П отличается значительной технофильностью и деструктивной активностью с ингибирующими эффектами, что создает экологический риск для фитоценозов, в частности, снижение их биопродуктивности.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Монографии

1. 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.

2. 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.

Патенты

1. Патент на изобретение SU № 1673523. C02F 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. – 1994. – № 17.

2. 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.

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования научных результатов, и зарубежные статьи:

1. 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.
2. 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.* – 1981. – Bd. 9, N. 4. – S. 401–406.
3. Kirso, U. Cooxidation of carcinogenic Benzo(a)pyrene and Phenols by Horseradish Peroxidase (*Armoracia lapathifolia*) / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // *Acta hydrochim. hydrobiol.* – 1981. – Bd. 9, N. 4. – S. 427–432.
4. Kirso, U. Cooxidation of Carcinogenic Benzo(a)pyrene and Phenole by Plant Phenol Oxidase / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // *Acta hydrochim. Hydrobiol.* – 1983. – Bd. 11, N. 4. – S. 467–471.
5. Kirso, U. Oxidation of benzo(a)pyrene by plant enzymes / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 7-th* (1982), 1983, Springer-New-York-Acidelberg-Berlin. – S. 679–687.
6. Kirso, U. Kinetics of benzo(a)pyrene oxidation in aqueous solution / U. Kirso, L. Belykh, D. Stom // *Oxidation Communications.* Elseveer, Amsterdam. – 1983. Vol.4, № 1–4. – S. 35–44.
7. 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, Б.Н. Баженов, В.А. Серышев // Водные ресурсы. – 1997. – Т. 24, № 6. – С. 734–739.
8. Белых, Л.И. Содержание бенз(а)пирена в почвах некоторых районов Иркутской области / Л.И. Белых, В.А. Серышев, Э.Э. Пензина, Г.А. Белоголова, В.А. Хуторянский // *Почвоведение.* – 1998. – № 3. – С. 334–341.
9. 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, Э.Э. Пензина, С.Д. Паньков, Л.Е. Протасова // *Журн. аналит. химии.* – 1999. – Т.54, № 7. – С. 678–684.
10. 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.
11. Белых, Л.И. Закономерности распределения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды промышленного города с производством алюминия / Л.И. Белых, А.Н. Киреева, Э.Э. Пензина, А.Н. Смагунова, В.А. Серышев, Г.В. Ратовский // *Экологическая химия.* – 2000. – Т.9, Вып. 4. – С. 246–259.
12. Белых, Л.И. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью низкотемпературной люминесценции / Л.И. Белых, А.Н. Киреева, А.Н. Смагунова и др. // *Аналитика и контроль.* – 2000. – Т.4, № 1. – С. 24–30.
13. Филиппов, С.П. Экспериментальное определение выбросов сажи и полициклических ароматических углеводородов 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.

14. 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–S. 506.
15. 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. 944–948.
16. Малых, Ю.М. Метрологические исследования методики выполнения измерений содержания бенз(а)пирена в газопылевых организованных выбросах в атмосферу методом низкотемпературной люминесценции / Ю.М. Малых, Л.И. Белых, А.Н. Смагунова, Е.Н. Коржова, Э.Э. Пензина, В.А. Козлов // *Аналитика и контроль.* – 2002. – Т.6., № 1. – С. 61–70.
17. 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 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2003. – Т.69, № 2. – С. 59–64.
18. Смагунова, А.Н. Алгоритмы получения оценок систематической составляющей погрешности результатов анализа проб / А.Н. Смагунова, Л.И. Белых, Е.Н. Коржова, В.А. Козлов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2003. – Т.69, № 4. – С. 56–61.
19. 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, Э.Э. Пензина, В.А. Козлов // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т.58, № 7. – С. 746–753.
20. 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.
21. Рябчикова, И.А. Оценка состояния почв агроэкосистем Южного Прибайкалья / И.А. Рябчикова, В.А. Серышев, Л.И. Белых // *География и природные ресурсы.* – 2003. – № 3. – С. 147–150.
22. Белых, Л.И. Закономерности распределения бенз(а)пирена в почвах агроэкосистем Южного Прибайкалья / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев // *Агрехимия.* – 2004. – № 4. – С. 65–72.
23. 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. Мариняйте // *Сибирский экологический журнал.* – 2004. – № 6. – С. 793–802.
24. Смагунова, А.Н. Погрешности пробоотбора при контроле загрязнения объектов окружающей среды / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, Л.И. Белых, Ю.М. Малых, Н.Ф. Апрелькова, В.А. Козлов // *Журн. аналит. химии.* – 2004. – Т.59, № 12. – С. 1264–1270.
25. 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.

26. 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.
27. Белых, Л.И. Полициклические ароматические углеводороды в природно-техногенных средах Южного Прибайкалья / Л.И. Белых // *Геоэкология*. – 2005. – № 6. – С. 539–551.
28. 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. Л.И. Белых и др. // *Сибирский экологический журнал*. – 2005. – № 4. – С. 693-700.
29. 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.
30. Белых, Л.И. Количественные показатели распределения веществ в системе почва – растение / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев, Э.Э. Пензина, С.С. Тимофеева // *Почвоведение*. – 2007. – № 2. – С. 197–207.
31. Волчатова, И.В. Микогенный ксилолиз в условиях антропогенного загрязнения / И.В. Волчатова, Г.П. Александрова, Е.А. Хамидуллина, С.А. Медведева, Л.И. Белых и др. // *Лесоведение*. – 2007. – № 5. – С. 27–31.
32. Белых, Л.И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе почва – растение / Л.И. Белых // *Почвоведение*. – 2009. – № 9. – С. 1083–1089.
33. Белых, Л.И. Разработка и применение методик определения бенз(а)пирена в почве и растениях с помощью метода низкотемпературной люминесценции / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, Н.Е. Додонова, М.А. Максимова, Э.Э. Пензина, Е.Ф. Мартынович // *Известия вузов. Физика*. – 2009. – Т.52, №12/3. – С.57-63.
34. Белых, Л.И. Бенз(а)пирен в составе Иркутских гуматов – возможный стимулятор роста растений ? / Л.И. Белых, И.А. Рябчикова, В.А. Серышев, С.С. Тимофеева, Э.Э. Пензина // *Агрохимия*. – 2011. – № 3. – С. 76–82.
35. Белых, Л.И. Оценка экологического риска воздействия канцерогенного бенз(а)пирена на систему почва – растение / Л.И. Белых, Э.Э. Пензина, Е.Ф. Мартынович // *Известия вузов. Физика*. – 2011. – Т. 54, №2/2. – С. 79–85.
36. Belykh, L.I. The biological potency of benz(a)pyrene in the humates composition / L.I. Belykh, I.A. Ryabchikova, S.S. Timofeyva // *Agricultural Sciences*. – 2013. – Vol. 4, № 12. – P. 635–640.
37. Timofeyeva, S.S. Environmental and technological challenges of industrial cities / S.S. Timofeyeva, L.I. Belykh, I.A. Ryabchikova // *International Journal of Experimental Education*, № 4, 2014. – pp. 66–67.

Справочные издания, сформированные с участием соискателя:

1. Госдоклад «О состоянии окружающей природной среды Иркутской области в 1996 году». – Иркутск: Изд-во «Облмашинформ», 1997. – С. 175, 184.
2. Госдоклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2002 году». – Иркутск: Изд-во «Облмашинформ», 2004. – С. 270–271.
3. Госдоклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2003 году». – Иркутск: Изд-во «Облмашинформ», 2004. – С. 246–248.

4. Госдоклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2007 году». – Иркутск: Изд-во «Облмашинформ», 2008. – С. 321.
5. Доклад МПР России «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2003 году». – Иркутск: Изд-во «Оперативная типография «На Чехова», 2004. – С. 285–286.

Свидетельства об аттестации разработанных соискателем методик:

1. «МВИ содержания бенз(а)пирена в пробах организованных промышленных выбросов в атмосферу от источников алюминиевого, строительного, нефтехимического производств, топливно-энергетического комплекса и отопительных систем с применением метода низкотемпературной люминесценции (НТЛ)». УНИИМ, Свидетельство № 02.06.111/2000.
2. «МВИ массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах атмосферного воздуха населенных пунктов методом низкотемпературной люминесценции (НТЛ)». УНИИМ, Свидетельство № 224.02.06.104/2002.
3. «МВИ массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых и сточных вод методом низкотемпературной люминесценции (НТЛ)». УНИИМ, Свидетельство № 224.01.06.105/2002.
4. «Методика определения массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах почв и донных отложений методом низкотемпературной люминесценции» Свидетельство № 224.03.04.018/2008. ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург.
5. «Методика определения массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах растительных материалов методом низкотемпературной люминесценции». Свидетельство № 224.11.04.019/2008. ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург.