

В. Ф. Рапута^{1}, М. А. Запезалов², В. А. Сурнин², А. А. Леженин¹, А. О. Корунов²*

Внутригодовая динамика изменения компонентного состава ПАУ в городах Сибири

¹ Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

² Научно-производственное объединение «Тайфун», г. Обнинск, Калужская обл.,
Российская Федерация

* e-mail: raputa@sscc.ru

Аннотация. Высокие уровни загрязнения бенз(а)пиреном (BaP) атмосферного воздуха фиксируются во многих городах Сибири. В связи с этим исследование процессов его переноса и трансформации в атмосфере является актуальной задачей. С использованием данных измерений концентраций десяти компонентов полиароматических углеводородов (ПАУ) на постах Росгидромета в гг. Красноярске и Лесосибирске изучен годовой ход их процентного содержания, включая BaP. Установлено, что наиболее высокие уровни содержания BaP преобладают в холодные месяцы года, достигая максимальных значений в октябре – декабре. Также показано, что в более теплые месяцы года, с апреля по сентябрь, уровни его относительного содержания в составе ПАУ заметно снижаются и достигают с минимума в июне. Для города Красноярска годовая изменчивость процентного содержания BaP существенно сглажена и находится в пределах от 3 до 8 %. Для г. Лесосибирска эта характеристика достигает большей амплитуды. Её изменения происходят в диапазоне от 2 до 12 %. Значительный разброс значений относительного содержания BaP в рассматриваемых городах указывает как на индивидуальность источников ПАУ, так и на особенности атмосферной циркуляции и химической трансформации ПАУ над городскими территориями. Для более адекватного описания процессов загрязнения и выявления источников выбросов необходимо существенное развитие программ наблюдения ПАУ.

Ключевые слова: атмосферный воздух, загрязнение городов, полиароматические углеводороды, бенз(а)пирен, годовой ход, ВЭЖХ

V. F. Raputa^{1}, M. A. Zapevalov², V. A. Surnin², A. A. Lezhenin¹, A. O. Korunov²*

Intra-Annual Dynamics of Changes in the Component Composition of PAHs in Siberian Cities

¹ Institute of the Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS, Novosibirsk,
Russian Federation

² Scientific and Production Association "Typhoon", Obninsk, Russian Federation

* e-mail: raputa@sscc.ru

Abstract. High levels of benzo(a)pyrene (BaP) pollution in atmospheric air are recorded in many cities of Siberia. In this regard, the study of the processes of its transfer and transformation in the atmosphere is an urgent task. Using measurement data of the concentrations of ten components of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) at Roshydromet posts in the cities. In Krasnoyarsk and Lesosibirsk, the annual variation of their percentage content, including benzo(a)pyrene, was studied. It has been established that the highest levels of benzo(a)pyrene content prevail in the cold months of

the year, reaching maximum values in October – December. It is also shown that in the warmer months of the year, from April to September, the levels of its relative content in the PAH composition decrease noticeably and reach a minimum in June. For the city of Krasnoyarsk, the annual variability of the percentage of BaP is significantly smoothed out and ranges from 3 to 8%. For the city of Lesosibirsk, this characteristic reaches a greater amplitude. Its changes occur in the range from 2 to 12%. A significant scatter in the relative content of BaP in the cities under consideration indicates both the individuality of PAH sources and the peculiarities of atmospheric circulation and chemical transformation of PAHs over urban areas. To more adequately describe pollution processes and identify emission sources, significant development of PAH monitoring programs is necessary.

Keywords: atmospheric air, urban pollution, polyaromatic hydrocarbons, benzo(a)pyrene, annual cycle, HPLC

Введение

Во многих городах Сибири загрязнение атмосферного воздуха полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) представляет большую проблему. Наиболее высокие уровни фиксируются в городах Чита, Улан-Удэ, Иркутск, Ангарск, Братск, Усолье-Сибирское, Красноярск, Кызыл, Лесосибирск, Минусинск, Кемерово, Новокузнецк [1 - 5]. Среди компонентов ПАУ одним из основных является бенз(а)пирен (БаП) [6, 7]. В годовом ходе максимальные концентрации БаП наблюдаются в зимние месяцы, что связано с усиленным режимом работы объектов теплоэнергетики, а также с особенностями атмосферной циркуляции [1]. БаП относится к высокомолекулярным ПАУ и обычно сорбирован на твердых аэрозольных частицах.

Источниками поступления ПАУ в атмосферу являются объекты теплоэнергетики, предприятия металлургического, нефтехимического, машиностроительного комплекса и автотранспорт [8 - 10]. Для решения задач, связанных с процессами атмосферной трансформации ПАУ и идентификации источников загрязнения, наряду с измерением БаП необходимо определение и других характерных компонентов ПАУ [11]. Уровни концентрации ПАУ в атмосфере городов зависят от объемов их эмиссии из источников, компонентного состава выбросов, а также от особенностей рельефа местности и метеорологических условий. Измеряемые концентрации ПАУ определяются как результат баланса различных процессов: прямой эмиссии, химической трансформацией, сухим и влажным осаждением, воздействием солнечной радиацией. Для измерения ПАУ в объектах окружающей среды необходимо использовать современные методы анализа, обладающие высокой селективностью и чувствительностью. К ним относится метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием [12, 13]. Целью настоящей работы является исследование годового хода относительного содержания БаП по отношению к сумме ПАУ в атмосферном воздухе городов Красноярского края по результатам измерений, выполненных методом ВЭЖХ, на постах ФГБУ «Среднесибирское УГМС» Росгидромета.

Объекты и материалы исследования

По климатическим и синоптическим условиям Красноярский край относится к территориям с высоким потенциалом загрязнения атмосферы. Формированию высоких уровней загрязнения атмосферы способствует высокая повторяемость неблагоприятных метеорологических условий, включающих слабые ветра, штили, инверсии температуры, туманы [1, 2].

Контроль за качеством атмосферного воздуха в городах Красноярского края проводится на постах наблюдений за загрязнением (ПНЗ) сети Росгидромета. Отбор проб воздуха осуществляется по действующим программам. Наибольшее количество постов ФГБУ “Среднесибирское УГМС” функционирует в г. Красноярске. В настоящее время сеть ПНЗ включает 10 постов, расположенных на территориях всех районов города. Всего в городах края, включая Красноярск, Норильск, Лесосибирск, Минусинск, Ачинск задействовано более 20 ПНЗ.

На ПНЗ отбор проб на содержание ПАУ осуществляется в соответствии с требованиями РД.52.04.186-89 [14]. При этом фиксируются направление и скорость ветра, атмосферное давление, влажность и температура воздуха. Прокачка атмосферного воздуха проводится через аэрозольные фильтры марки АФА–ВП–20 четыре раза в сутки, шесть дней в неделю. Анализ месячных проб выполнялся в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ “НПО “Тайфун” (г. Обнинск). Используемая методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не более 25% [15]. В 2018 г., кроме БаП, был проведён расширенный анализ ПАУ. В пробах атмосферного воздуха ряда крупных городов Красноярского края были количественно дополнительно определены: флуорантен (FLU), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), ди-бенз(а,h)антрацен (DBaAhA), бенз(g,h,i)перилен (BPL) и инден[1,2,3-с,d]пирен (INP). Они включают 4 – 6 конденсированных ароматических кольца и могут находиться, как в газовой фазе, так и на аэрозолях, в зависимости от температуры воздуха.

Для проведения исследования внутригодовой изменчивости ПАУ в качестве наиболее характерных были выбраны гг. Красноярск и Лесосибирск. Согласно данным наблюдений в 2018 г. в рассматриваемых городах было зафиксировано 30 случаев превышения среднемесячных ПДК по БаП в 10 и более раз [15].

Результаты и обсуждения

Анализ результатов мониторинга БаП и других ПАУ в гг. Красноярске и Лесосибирске в 2018 году показал высокую сезонную изменчивость их концентраций. В зимний период времени фиксируются наиболее высокие концентрации ПАУ, что связано с увеличением объёмов сжигания органического топлива, неблагоприятными метеоусловиями, снижением активности фотохимических реакций [16]. В свою очередь, в летний период времени наблюдаются минимальные уровни загрязнения ПАУ атмосферы этих городов.

Измеренные значения концентраций ПАУ на различных ПНЗ г. Красноярска достаточно близки друг другу, несмотря на их дифференциацию на “город-

ские фоновые”, “промышленные”, “авто” и “селитебные” [15]. Это указывает на условность такой классификации постов. Для г. Лесосибирска имеет место ярко выраженный сезонный ход загрязнения атмосферного воздуха ПАУ, что может быть связано с наличием в городе большого количества автономных источников теплоснабжения.

Анализ поведения ПАУ в атмосферном воздухе представляет непростую задачу. Как правило, он сводится к определению источников загрязнения петрогенной или пирогенной природы с привлечением молекулярных соотношений между компонентами ПАУ [10, 17, 18]. Необходимо учитывать, что на определенном удалении от источника процессы переноса и трансформации ПАУ в атмосфере могут привести к заметной перестройке молекулярных соотношений и существенно затруднить идентификацию источников [10, 19]. Отметим, что взаимное наложение выбросов от различных по компонентному составу источников ПАУ может также усложнить ситуацию.

На рис. 1 представлены круговые диаграммы процентного содержания 10-ти компонентов ПАУ на ПНЗ № 3 г. Лесосибирска в июне и декабре 2018 г.

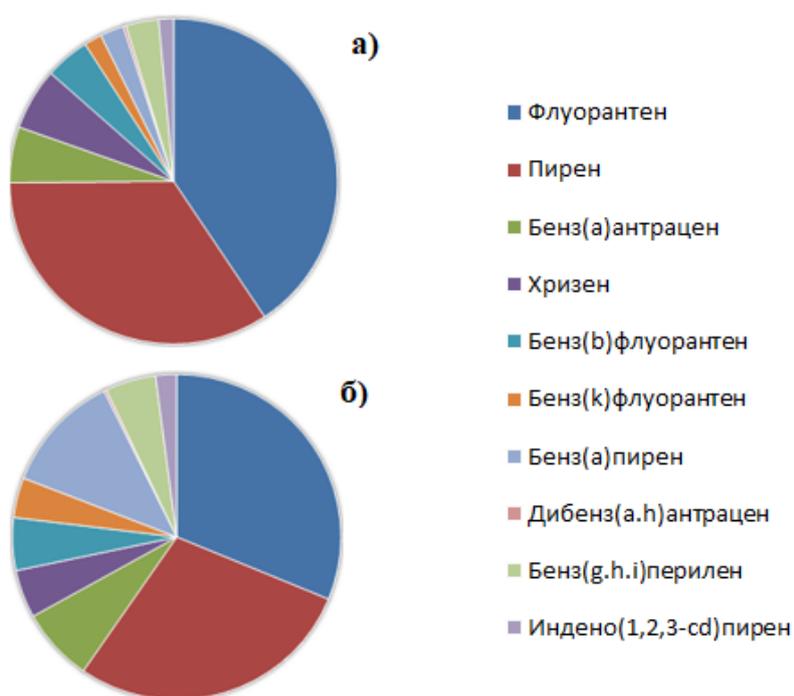


Рис. 1. Процентное содержание компонентов ПАУ на ПНЗ № 3 г. Лесосибирска в июне (а) и декабре (б) 2018 г.

Сравнительный анализ рис. 1а и рис. 1б показывает существенное снижение суммарного содержания флуорантена и пирена от 75 % в июне до 50 % в декабре. Доля же БаП наоборот выросла с 2 % до 12 %.

На рис. 2 представлен годовой ход по месяцам процентного содержания БаП в сумме ПАУ, зафиксированного на ПНЗ № 3 г. Лесосибирска в 2018 г.

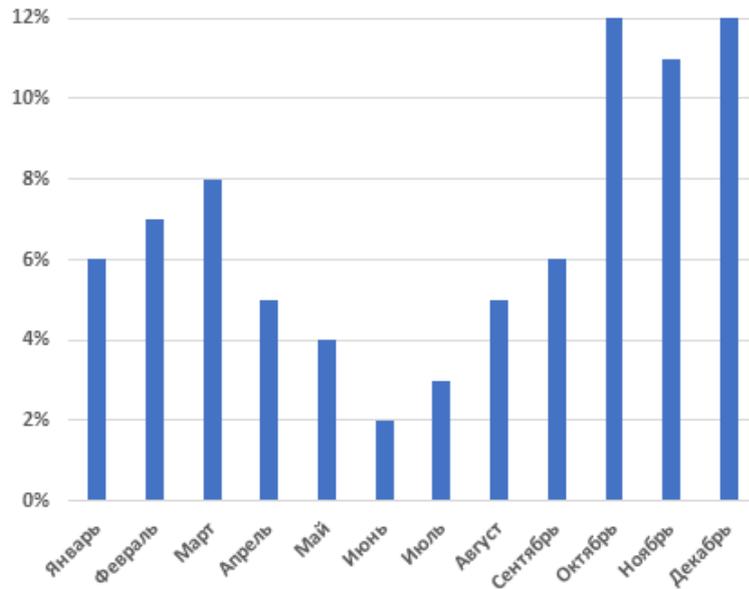


Рис. 2. Процентное содержание БаП в сумме ПАУ в 2018 г. на ПНЗ № 3 г. Лесосибирска

На рис. 3 приведены круговые диаграммы процентного содержания 10-ти компонентов ПАУ на ПНЗ № 21 г. Красноярск в июне и декабре 2018 г.

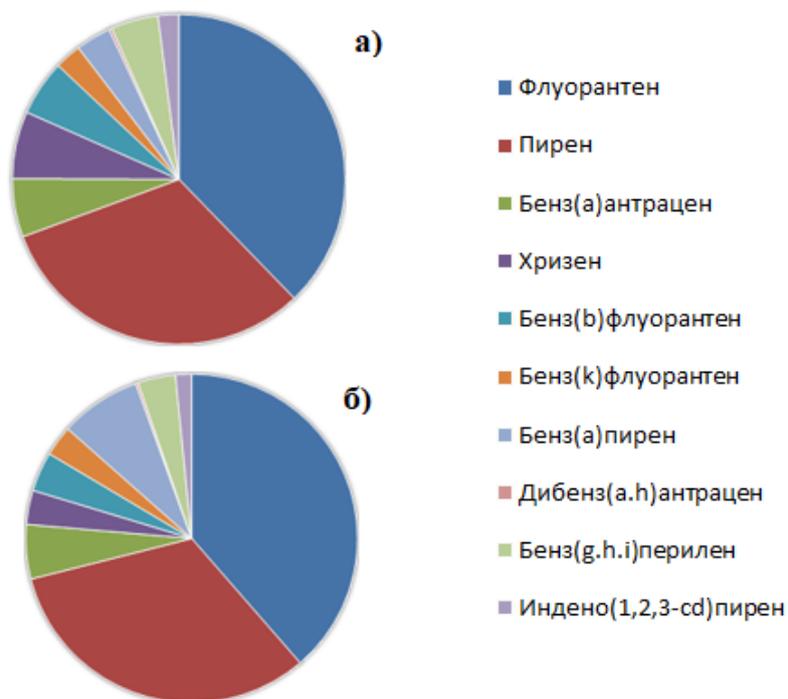


Рис. 3. Процентное содержание компонентов ПАУ на ПНЗ № 21 г. Красноярск в июне (а) и декабре (б) 2018 г.

Рис. 2 показывает весьма значительные различия содержания БаП в холодные и сравнительно тёплые месяцы года. Наиболее высокие уровни содержания БаП пришлись на октябрь – декабрь 2018 г. В январе – марте значения БаП принимали промежуточные позиции. Из рис. 3 вытекает, что процентное содержание флуорантена и пирена в июне и декабре практически не изменилось. Доля БаП выросла с 3 % в июне, до 8 % в декабре. Некоторые изменения произошли и в содержаниях остальных компонентов ПАУ.

На рис. 4 представлен годовой ход процентного содержания БаП в сумме ПАУ, зафиксированного на ПНЗ № 21 г. Красноярска.

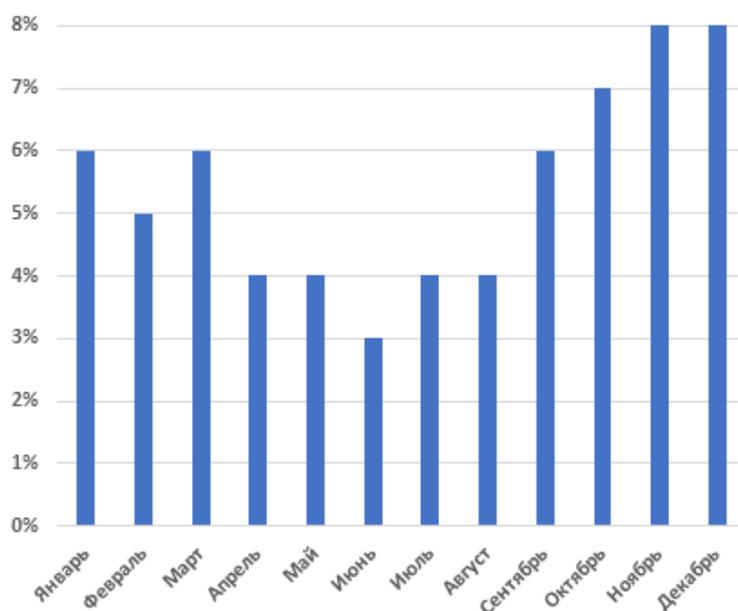


Рис. 4. Процентное содержание БаП в сумме ПАУ в 2018 г. на ПНЗ № 21 г. Красноярска

Рис. 4 по сравнению с рис. 2 показывает более плавную динамику изменения содержания БаП в течение года. Тем не менее определённая контрастность содержания БаП между холодными и тёплыми месяцами года сохранилась. Наиболее высокие уровни содержания БаП также пришлись на октябрь – декабрь 2018 г., а январь – март оказались в промежуточном положении.

Заключение

Проведено исследование годового хода процентного содержания бенз(а)пирена в сумме ПАУ для гг. Красноярска и Лесосибирска. Показано, что относительно высокое содержание БаП преобладает в холодные месяцы года, достигая максимума в октябре – декабре. В теплые месяцы года, с апреля по сентябрь диапазон изменения этой характеристики ограничен, с минимумом в июне месяце. Для Красноярска годовая изменчивость процентного содержания БаП существенно сглажена и меняется в пределах от 3 до 8 %. Для Лесосибирска эта ха-

рактика является более контрастной. Её изменения происходят в диапазоне от 2 до 12 %. Значительный разброс значений относительного содержания БАП указывает как на индивидуальность источников ПАУ, так и на особенности атмосферной циркуляции ПАУ над территориями рассматриваемых городов.

Для многих городов Сибири характерно наличие высоких концентраций БАП в зимние месяцы и относительно низких его значений в тёплые месяцы года, что может быть связано не только с соответствующими изменениями эмиссии источников, но и процессами химической трансформации ПАУ в городской атмосфере. В этом плане для более адекватного описания процессов загрязнения и выявления источников выбросов необходимо дополнение и расширение программ наблюдения ПАУ.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гранта № 075-15-2024-533 Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект «Фундаментальные исследования Байкальской природной территории на основе системы взаимосвязанных базовых методов, моделей, нейронных сетей и цифровой платформы экологического мониторинга окружающей среды»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селегей Т. С. Формирование уровня загрязнения атмосферного воздуха в городах Сибири. – Новосибирск: Наука, 2005. – 347 с.
2. Безуглая Э. Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 200 с.
3. Безуглая Э. Ю., Расторгуева Г. П., Смирнова И. В. Чем дышит промышленный город. – Л.: Гидрометеоздат, 1991. – 256 с.
4. Ануфриева А. Ф., Загайнова М. С., Ивлева Т. П., Любушкина Т.М., Смирнова И.В. Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2016 г. – Санкт-Петербург: ФГБУ “Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова”, 2017. – 228 с.
5. Raputa V. F., Kokovkin V. V., Morozov S. V., Yaroslavtseva T. V. Organic Carbon in the City Territories of the South of West Siberia // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. - № 4. – С. 483–489.
6. ГН 2.1.6.1338-03. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест”, Москва, 2003.
7. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 20 октября 2023 года N 2909-р «Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды».
8. Пшенин В. Н. Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде. – Москва: ВИНТИ, 1995. – 19 с.
9. Суздорф А. Р., Морозов С. В., Кузубова Л. И., Аншиц Н. Н., Аншиц А. Г. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т. 2. – № 2–3. – С. 511–540.
10. Халиков И. С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. – 2018. – Т. 27. - № 2. – С. 76-85.

11. Халиков, И. С. Оценка возможности диагностики источников загрязнения атмосферного воздуха полициклическими ароматическими углеводородами по их компонентному составу. – Тамбов: ООО "Консалтинговая компания Юком", 2024. – 80 с.
12. Басова Е. М., Иванов В. М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2011. – Т. 52. – № 3. – С. 163–174.
13. Pandey S. K., Kim K. H., Brown R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2011. – Vol. 30. – Iss. 11. – P. 1716–1739.
14. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – Москва, 1989. – 615 с.
15. Корунов А. О., Халиков И. С., Сурнин В. А., Запевалов М. А, Булгаков В. Г. Загрязнение атмосферного воздуха городов Красноярского края полициклическими ароматическими углеводородами // Экологическая химия. – 2020. – Т. 29. – № 2. – С. 82–93.
16. Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1988. – 224 С.
17. Хаустов А. П., Редина М. М., Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций полициклических ароматических углеводородов в компонентах окружающей среды // Вода: химия и экология. – 2014. – № 12. – С. 98–107.
18. Stogiannidis E., Laane R. Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities // Rev. Environ. Contam. Toxicol. – 2015. – Vol. 234. – P. 49–133.
19. Lammel G. Polycyclic Aromatic Compounds in the Atmosphere – A Review Identifying Research Needs // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2015. – Vol. 35. – Iss. 2–4. – P. 316–329.

© В. Ф. Рапута, М. А. Запевалов, В. А. Сурнин, А. А. Леженин, А. О. Корунов, 2024