

УДК 504.054:547.62; 504.054:547.68; 665.1:664.3.014

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ТВЕРДОМ ОСАДКЕ И ЛЕГКОЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ФИЛЬТРАТЕ СНЕЖНОГО ПОКРОВА БРАТСКА

Янченко Наталья Ивановна,

доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
научно-исследовательской части Иркутского национального
исследовательского технического университета,
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. E-mail: fduescn@bk.ru

Белых Лариса Ивановна,

кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии
и безопасности жизнедеятельности Института недропользования
Иркутского национального исследовательского технического университета,
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. E-mail: bgd@istu.irk.ru

Слущкий Сергей Леонидович,

заместитель руководителя Иркутского управления по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды,
Россия, 664047, г. Иркутск, ул. Партизанская, 76. E-mail: sergey-sl74@mail.ru

Ланько Анна Викторовна,

старший преподаватель кафедры технологии геологической разведки
Института недропользования Иркутского национального исследовательского
технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.
E-mail: lav-and-lav@ya.ru

Актуальность исследования определяется необходимостью получения информации о составе газообразных и аэрозольных атмосферных примесей в зоне выбросов основной промышленной площадки Братска, на которой расположены крупные промышленные предприятия, такие как производство первичного алюминия и целлюлозно-бумажный комбинат, предприятия теплоэнергетики, завод ферросплавов. Так, содержание бенз(а)пирена в аэрозолях в 2013 г. в среднем по городу составило 3,3 ПДК. Также снижают качество жизни населения Братска дурнопахнущие вещества в приземном слое атмосферного воздуха, и последние два–три года в воздухе Центрального района ощущался новый неприятный запах, в дополнение к привычным, но неприятным запахам серосодержащих соединений, источником которых является целлюлозно-бумажное производство.

Объектом исследования является снежный покров.

Методика исследования – снегохимическая съемка.

Результаты. В декабре 2014 г. проведен отбор фильтрата снеговой воды, в конце февраля 2015 г. – отбор проб твердого осадка снега. Определены полициклические ароматические углеводороды в твердом осадке снежного покрова Братска, установлена высокая корреляционная связь между составами полициклических ароматических углеводородов в разных точках зоны выбросов, а также с ПАУ снежного покрова города с алюминиевым производством – Новокузнецка. Рассчитаны соотношения для ПАУ снежного покрова Братска, Новокузнецка и Шелехова. Индикаторные соотношения (флуоранте/флуорантен+пирен) и (пирен+флуорантен)/(хризен+фенантрен) указывают на пирогенный характер происхождения ПАУ. Впервые определены тридцать девять легколетучих органических соединений в фильтрате снежного покрова г. Братска, в их числе природные терпеноиды. Источником последних могут быть хвойные леса, или процессы переработки хвои на лесопромышленном комплексе.

Ключевые слова:

Полициклические ароматические углеводороды, легколетучие органические соединения, снежный покров, производство алюминия, целлюлозно-бумажное производство.

Известно, что качество атмосферного воздуха отражает снежный покров [1], в котором могут накапливаться и сохраняться загрязняющие неорганические и органические соединения. К загрязняющим веществам относятся и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), так как некоторые представители этого класса включены в группу наиболее опасных соединений для человека. Содержание их индикаторного представителя – бенз(а)пирена в аэрозолях атмосферы промыш-

ленного Братска в 2013 г. в среднем по городу составило $3,3 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ (3,3 ПДК) [2].

Дурнопахнущие вещества атмосферного воздуха также снижают его качество и качество жизни населения. Так, в последние два-три года в воздухе Центрального района Братска ощущался новый неприятный запах. ГОСТ 32673–2014 устанавливает правила контроля выбросов дурнопахнущих веществ в атмосферу (введен в действие с 01.07.2015 г.) [3]. Стандарт распространяется на

методы исследования запаха в атмосферном воздухе, требования к измерению концентрации запаха ольфактометрическим способом с привлечением группы волонтеров [3], но без идентификации соединения(ий). В связи с этим одно из направлений исследования – определение легколетучих органических соединений (ЛОС) как источника запаха по анализу такого объекта, как снежный покров.

Цель работы – определить состав полициклических ароматических углеводородов в твердых осадках и легколетучих органических соединений в фильтрате снежного покрова г. Братска.

Районом исследования является зона выбросов промышленных предприятий г. Братска. Координаты Братска: широта 56°7' с. ш., долгота 101°35' в. д. В районе Братска рельеф крупнохолмистый, с перепадами высот в пределах от 402 до 670 м. Городские поселки Братска расположены в основном на берегу Братского водохранилища, которое образовалось при перекрытии реки Ангары. В зимние месяцы преобладают ветры западного направления (повторяемость данного направления ветра 26,7 %), повторяемость скорости ветра по градации 1–5 м/с составляет 69,9 %, штиль – 25,8 %. Устойчивый снежный покров сохраняется с октября-ноября по март-апрель [4].

В Братске расположен один из крупнейших в мире алюминиевый завод (ОАО «РУСАЛ Братск») с современной производительностью 1 млн т/год. Данный завод наряду с алюминиевыми заводами гг. Новокузнецка и Шелехова, введенными в эксплуатацию с середины прошлого века, оснащены электролизерами с самообжигающимися анодами на основе каменноугольных пеков. Они являются источниками выделения канцерогенных ПАУ и различных малоизученных органических веществ. Другим источником загрязнения атмосферы ПАУ и ЛОС в г. Братске может быть целлюлозно-бумажный комбинат и другие производства в составе лесопромышленного комплекса (филиал

ОАО «Группа «Илим»), в частности открытая в 2013 г. линия производства хвойной беленой целлюлозы производительностью 720 тыс. тонн [5–6]. Кроме того, на территории города источником ПАУ могут быть завод ферросплавов, ТЭЦ, котельные, речной порт, частный сектор с печным отоплением, автомобильный транспорт.

Расположение основных промышленных предприятий г. Братска неблагоприятно, потому что их выбросы в атмосферу направлены в основном на жилые районы.

Объекты и методика исследования

В декабре 2014 г. в Братске проведен отбор проб фильтрата снеговой воды, в конце февраля 2015 г. – отбор проб твердого осадка снежного покрова (ТОС) в соответствии с рекомендациями «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» [7].

Первая проба ТОС (проба № 1) отобрана на территории санитарно-защитной зоны алюминиевого завода, а вторая (проба № 2) – в Центральном округе, на берегу Братского водохранилища около речного порта (рисунок).

Подготовка проб к химическим анализам проводилась в аккредитованной лаборатории и включала таяние снега при комнатной температуре, фильтрацию снеговой воды, высушивание твердого остатка снега (ТОС). Проба № 3 (фильтрат) отобрана на посту наблюдений за атмосферным воздухом Братского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (БЦГМС), который находится примерно на расстоянии 2–3 км от промышленной площадки лесопромышленного комплекса, включающей целлюлозно-бумажный комбинат, производство по переработке хвой и др. участки. Проба № 4 (фильтрат) отобрана в районе Телецентра, также на посту БЦГМС. Отмечаем, что при таянии снега проб № 3 и № 4 в комнате пробоподготовки ощущался неприятный запах, тот же, что и в районе отбора пробы снежного по-



Рисунок. Карта-схема отбора проб твердого осадка и фильтрата снежного покрова в г. Братске

Figure. Map-scheme of sampling sediment and snow cover filtrate in Bratsk

крова. Определение ПАУ и ЛЮС, соответственно, в твердых остатках и фильтрате воды снежного покрова проведено методом хромато-масс-спектрометрии в аккредитованной лаборатории Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва). Измерения выполнены на хроматографе Focus с масс-спектрометрическим детектором DSG.

Результаты и обсуждение

Основными источниками ПАУ в снежном покрове Братска могут быть выбросы от технологических процессов сжигания топлива, переработки органического сырья различных производств. В зависимости от механизма образования различают ПАУ пирогенного (сжигание) и петрогенного (не связанного с горением) происхождения [8].

Определение ПАУ в твердом осадке снежного покрова Братска. Из сотен ПАУ, обнаруженных в объектах окружающей среды, в список приоритетных включены 16 соединений: нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, индено(1,2,3-сд)пирен, бенз(г, h, i)перилен [9–11]. В пробе № 1 идентифицированы следующие 13 ПАУ: нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, флуорантенпирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, индено(1,2,3-сд)пирен, бенз(г, h, i)перилен, с общей концентрацией 92,52 мкг/кг. В пробе № 2 определено 14 ПАУ, те же соединения, что в пробе № 1, но с дибенз(а, h)антраценом, с общей концентрацией 91,91 мкг/кг.

Для ориентировочного установления техногенного источника ПАУ были рассчитаны коэффициент парной корреляции (табл. 1) и индикаторные отношения ПАУ между пробами Братска и Новокузнецка, Шелехова (табл. 2) отобранными в зимний период, для исключения (уменьшения) сезонных колебаний на состав ПАУ [12, 13]. Проба ТОС отобрана в Новокузнецке на ПНЗ-10 – в зоне влияния ОАО «РУСАЛ "Новокузнецкий алюминиевый завод"». В качестве сравнения использованы данные наблюдений на постах ПНЗ-9, ПНЗ-16, ПНЗ-23, которые не находятся в зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода. В работе [14] содержание твердых ПАУ (ТОС снежного покрова) указано в мг/дм³, в работе [15] – мкг/м², в наших пробах – в мкг/г. Для сравнения результатов был выполнен пересчет исходных единиц измерения в относительное процентное содержание. Так, суммарная концентрация 11 ПАУ (общих ПАУ в пробах Братска, Новокузнецка) была принята за 100 % и рассчитано относительное содержание в процентах для отдельных ПАУ. Установлена высокая степень корреляционной зависимости ($r=0,85; 0,96; 0,96$), свидетельствующая о близкой природе образования ПАУ в пробах № 1, 2 Братска и ПНЗ-10 – производство алюминия.

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции ($r_{xy}; f, \alpha$) между одинаковыми ПАУ в пробах твердого осадка снега Братска и Новокузнецка [14]

Table 1. Pair correlation coefficients ($r_{xy}; f, \alpha$) between the similar polycyclic aromatic hydrocarbons in samples of solid snow residue of Bratsk and Novokuznetsk [14]

Пункты опробования Sampling areas	Проба № 1 Sample no. 1	Проба № 2 Sample no. 2	ПНЗ-9	ПНЗ-10	ПНЗ-16	ПНЗ-23
Проба № 1 Sample no. 1	1					
Проба № 2 Sample no. 2	0,96 (9; 0,001)	1				
ПНЗ-9	0,71 (9; 0,02)	0,82 (7; 0,01)	1			
ПНЗ-10	0,85 (9; 0,001)	0,96 (7; 0,001)	0,88 (7; 0,01)	1		
ПНЗ-16	0,75 (9; 0,01)	0,80 (7; 0,01)	0,75 (7; 0,02)	0,89 (7; 0,01)	1	
ПНЗ-23	0,23 (н/з)	0,22 (н/з)	0,14 (н/з)	0,50 (н/з)	0,75 (7; 0,05)	1

Примечание: f – число степеней свободы, равное $m-2$ (m – количество ПАУ); α – уровень значимости; н/з – связь статистически незначима.

Note: f is the number of degrees of freedom, which is equal to $m-2$ (m is the amount of polycyclic aromatic hydrocarbons); α is the significance level; н/з (NS) the compound is nonsignificant.

Таблица 2. Соотношения ПАУ в твердом осадке снежного покрова Братска, Новокузнецка, Шелехова

Table 2. Ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in solid snow sediment in Bratsk, Novokuznetsk, Shelekhov

Пирогенные ПАУ [8] Pyrogenic PAH [8]	г. Братск Bratsk		г. Новокузнецк [14] Novokuznetsk [14]				г. Шелехов [15, 16] Shelekhov [15, 16]	
Отношение Ratio	Проба № 1 Sample no. 1	Проба № 2 Sample no. 2	НПЗ-9	НПЗ-10	НПЗ-16	НПЗ-23	[15]	[16]
Fl/(Fl+Py)	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,1	0,5	0,7
(Py+Fl)/(Chr+Ph)	2,8	1,8	1,3	1,5	1,1	0,2	1,7	0,7

В работе [8] отмечено, что «...картину происхождения загрязнений можно сформулировать, применяя индикаторные соотношения ПАУ» [8]. Известно, что для петрогенных ПАУ (нефтяного происхождения, не связанного с горением [8]) индикатором могут быть соотношения $Fl/(Fl+Py)<0,5$ и $(Fl+Py)/(Chr+Ph)<0,5$, а для пирогенных ПАУ (образовавшихся в результате различных процессов горения лигнина, древесины, большинства углей [8]) – $Fl/(Fl+Py)>0,5$ и $(Py+Fl)/(Chr+Ph)>0,5$. На основании данных о ПАУ в ТОС снежного покрова Братска, Новокузнецка [14] и Шелехова [15, 16] рассчитаны соотношения (табл. 2), указывающие на пирогенную природу источника. Источником ПАУ в выбросах алюминиевого завода

являются самообжигающиеся аноды, имеющие в своем составе нефтяной и пековый кокс, а в качестве связующего – каменноугольный пек [17, 18]. Аноды находятся в электролизной ванне при температуре примерно 950–960 °С [17, 18].

Определение легколетучих органических соединений в фильтрате снежного покрова. Известно, что дурнопахнущие вещества атмосферы можно определить, исследуя растения [19]. Некоторые легколетучие органические соединения (ЛОС), содержащиеся в атмосфере, оказывают влияние на концентрацию приземного озона [20, 21]. Как указано выше, мы пытались применить фильтрат снежного покрова для определения легколетучих органических соединений и идентифицировать вещество(а) с неприятным запахом в атмосфере города Братска. В пробах № 3 и № 4 пока определены 39 легколетучих органических соединения природного или техногенного происхождения. В фильтратах снеговой воды в концентрации более 1 мкг/л (в одной из проб) определены: толуол, п-ментан (1R,2R,3S,5)-пинандиол; 1,2,2,3-тетраметил-3-циклопентен-1-ол. Вещества с концентрацией менее 1 мкг/л: ксилолы, полиметилбензолы, нафталин, 2-метилнафталин, 1-метилнафталин, 1,1,3,4-тетраметилциклопентан, п-ментан, этилгексанол, П-цинеол, ангидрид каприловой кислоты, линалоол-оксид, линалил-оксид, L-камфор, 3,7-диметил-6-ноненаль, П-цимен-8-ол, а-терпинеол, вербенон, пентил-виниловый эфир, кислородсодержащее соединение, 3,4,5-триметил-4-гептанол, 2,3-пинандиол; 4-амино-1,5-гептандикарбоновая кислота, трихлорэтилфосфат, 4,5-диметил-1,3-диоксан-метанол, карбазол, 7,9-дитретбутил-1-оксапиран[4,5]дека-6,9-диен-2,8-дион, 4-гидрокси-9-флуоренон, соединение типа диэтил-4-оксогептадиота, ди(2-этилгексил)фталат и др. соединения. Впервые установлено, что в фильтрате снежного покрова в данных точках отбора одну группу веществ составили терпеноиды. Сумма терпеноидов в пробе № 3 – 80,44 мкг/л, в пробе № 4 – 63,56 мкг/л. Известно, «что терпеноиды углеродного состава C₁₀ в количественном отношении (по весу, валу) занимают лидирующее положение среди всех изопреноидов – они являются основными компонентами большинства эфирных

масел растений, живицы хвойных. Обычно свободные монотерпены – достаточно летучие вещества с сильным и оригинальным ароматом» [22]. К кислородсодержащим терпеноидам пинанового ряда относится вербенон (проба № 3 – 0,18 мкг/л, проба № 4 – 0,08 мкг/л), который является секс-феромоном жука короеда (*Dendroctonus ponderosae*) [22]. В настоящее время изучают влияние кристаллов снега на взаимодействие с ЛОС с целью влияния на уровень радиации и изменение климата [23]. Для этого изучили взаимодействие ряда ЛОС с искусственными кристаллами льда (снежинки) и установили, что возможно влажное удаление терпеноидов (terpenoids) льдом из атмосферы. Вопрос об идентификации дурнопахнущего вещества в атмосферном воздухе и его источнике требует дальнейшего исследования. Необходимо учесть много факторов. Так, Х. Аалтонен [24] совместно с коллегами подчеркивает, что и почва в бореальных лесах является важным источником летучих органических соединений (ЛОС) в атмосфере.

Выводы

1. Определено четырнадцать полициклических ароматических углеводородов в твердом осадке снежного покрова Братска, входящих в перечень приоритетных ПАУ. Установлена высокая корреляционная связь между составами ПАУ снежного покрова городов с алюминиевым производством (Братск, Шелехов, Новокузнецк). Индикаторные соотношения флуорантен/флуорантен+пирен и пирен+флуорантен/хризен+фенантрен указывают на пирогенный характер происхождения ПАУ.
2. Впервые определено тридцать девять легколетучих органических соединений в фильтрате снежного покрова г. Братска, в их числе природные терпеноиды, источником которых могут быть хвойные леса, находящиеся вокруг города, или процессы переработки хвои на лесопромышленном комплексе.

Результаты получены при частичной финансовой поддержке федеральной целевой программы Министерства образования и науки. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0190

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 182 с.
2. Состояние загрязнения атмосферного воздуха на территории деятельности ФГБУ «Иркутское УГМС» в 2013 году: доклад / Мин-во природных ресурсов РФ, Иркутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ФГБУ «Иркутское УГМС, Иркутский центр по мониторингу загрязнения окружающей среды (Иркутский ЦМС)). – Иркутск, 2013. – 328 с.
3. ГОСТ 32673–2014. Правила установления нормативов и контроля выбросов дурнопахнущих веществ в атмосферу. – М.: Стандартинформ, 2014. – 22 с.
4. Климат Братска / под ред. Ц.А. Швер, В.Н. Бабиченко. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 168 с.
5. Группа «Илим» начала выпуск товарной белой хвойной целлюлозы на новой линии в Братске // Сайт «Сделано у нас». URL: <http://sdelanounas.ru/blogs/32533> (дата обращения: 29.10.2014).
6. Группа «Илим» снова обещает, что братчане не будут чувствовать неприятный запах // Интернет-портал «Город». URL: <http://tkgorod.ru/news/2905> (дата обращения: 29.10.2014).
7. Руководство по контролю загрязнения атмосферы: РД 52.04.186–89: утверж. гл. гос. сан. врачом СССР 16.05.89: введ. в действ. 01.07.91. – М.: Госкомгидромет; Министерство здравоохранения СССР, 1991. – 693 с.
8. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загряз-

- нения окружающей среды // Экспозиция Нефть – Газ. – 2014. – № 4. – С. 92–96.
9. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду: Р 2.1.10.1920–04: утв. и первым заместителем министра здравоохранения Российской Федерации, гл. гос. сан. врачом РФ Г.Г. Онищенко: введ. в действие 05.03.2004. – М.: Роспотребнадзор; Минздрав России, 2004. – 340 с.
10. Harvey R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997. – 300 p.
11. ISPAC 2003 International Society for Polycyclic Aromatic Compounds 2003. PAH structure/properties URL: <http://www.ispac.org/links.html> (дата обращения: 29.10.2014).
12. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in snow of Mount Nanshan, Xinjiang / X. Lei, W. Li, J. Lu, Y. Tong, S. Li // Water and Environment Journal. – 2015. – V. 29. – Iss. 2. – P. 252–258.
13. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Street Dust from the Chang–Zhu–Tan Region, Hunan, China / Y. Long, G. Chi, H. Qing, T. Dai, Q. Wu // Journal of Environmental Protection. – 2011. – V. 2. – № 10. – P. 1331–1340.
14. Загрязнение снежного покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсическими элементами на примере г. Новокузнецка / Н.В. Журавлева, Р.Р. Потоккина, З.Р. Исмагилов, Е.Р. Хабибулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 21. – С. 445–454.
15. Распределение и биологическая активность полициклических ароматических углеводородов в системе источник – снежный покров – почва – растение / Л.И. Белых, А.Г. Горшков, И.А. Рябчиков, В.А. Серышев, И.И. Мариняте // Сибирский экологический журнал. – 2004. – № 11(6). – С. 793–802.
16. Распределение полициклических ароматических углеводородов в природных объектах на территории рассеивания выбросов Иркутского алюминиевого завода (г. Шелехов, Иркутская обл.) / И.И. Мариняте, А.Г. Горшков, Е.Н. Тараненко, Е.В. Чипанина, Т.В. Ходжер // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 21. – С. 143–154.
17. Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М., Селина Е.А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2012. – Т. 5. – № 7. – С. 752–759.
18. Сравнительная оценка эмиссии канцерогенных веществ при использовании средне- и высокотемпературных пеков в производстве алюминия в электролизерах Содерберга / А.Г. Аншиц, Л.И. Куртеева, С.И. Цыганова А.Р. Суздорф, Н.Н. Аншиц, С.В. Морозов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 345–352.
19. Мейсурова А.Ф., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Мониторинг воздушного загрязнения в районе свиноводческого комплекса // VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» и школа молодых ученых, посвященные 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова: Тезисы докладов. – Архангельск, 2011. – С. 189. URL: http://csl.isc.irk.ru/BD/Books/экоаналитика_2011.pdf (дата обращения: 29.10.2014).
20. Modeling the influence of biogenic volatile organic compound emissions on ozone concentration during summer season in the Kinki region of Japan / H. Bao, K.L. Shrestha, A. Kondo, A. Kaga, Y. Inoue // Atmospheric Environment. – 2010. – V. 3. – № 44. – P. 421–431.
21. Evaluation of light dependence of monoterpene emission and its effect on surface ozone concentration / H. Nishimura, H. Shimadara, A. Kondo, H. Bao, K.L. Shrestha, Y. Inoue // Atmospheric Environment. – 2015. – V. 104. – P. 143–153.
22. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Монотерпены // Химия растительного сырья. – 2006. – № 1. – С. 55–72.
23. Adsorption sites, adsorption enthalpies and potential removal of terpenoids by atmospheric ice / C. Czecha, S.M. Hammera, B. Bonn, M.U. Schmidta // Atmospheric Environment. – 2011. – V. 45. – Iss. 3. – P. 687–693.
24. Snowpack concentrations and estimated fluxes of volatile organic compounds in a boreal forest / H. Aaltonen, J. Pumpanen, H. Hakola, J. Back // Biogeosciences. – 2012. – V. 9. – Iss. 6. – P. 2033–2044. URL: www.biogeosciences.net/9/2033/2012/ (дата обращения: 29.10.2014).

Поступила 27.10.2015 г.

UDC 504. 054: 547. 62; 504. 054: 547. 68; 665.1: 664.3.014

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOLID RESIDUE AND VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SNOW COVER FILTRATE OF BRATSK

Natalia I. Yanchenko,

Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russia. E-mail: fduecn@bk.ru

Larisa I. Belykh,

Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russia. E-mail: bgd@istu.irk.ru

Sergey L. Slutsky,

Irkutsk Center for Hydrometeorology and Environmental Monitoring,
76, Partizanskaya street, Irkutsk, 664047, Russia. E-mail: sergey-sl74@mail.ru

Anna V. Lanko,

Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russia. E-mail: lav-and-lav@ya.ru

Relevance of the study is determined by the need to obtain information on composition of gaseous and particulate air pollutants in the area of emission of the main industrial site of Bratsk, where there are large industrial enterprises, such as the production of primary aluminum and pulp and paper mill, thermal power plant, ferroalloy plant. The content of benzo (a) pyrene in aerosols in 2013 in the middle of the city exceeded the norm by three times. The malodorous substances in the surface layer of air reduce as well the quality of life of the population in Bratsk. During the last two or three years in the air of the Central area one can feel new unpleasant smell, in addition to the familiar but unpleasant smell of sulfur compounds, originating from the pulp and paper industry.

Object of the study is snow cover.

Research methodology is the snow-chemical survey.

Results. In December 2014 the authors selected the snow water filtrate, at the end of February 2015 they selected solid snow sediment samples. The polycyclic aromatic hydrocarbons were determined in snow solid sediment of Bratsk. The authors defined high correlation between the polycyclic aromatic hydrocarbons compounds in different parts of the emission area, as well as with polycyclic aromatic hydrocarbons of snow cover in the town with aluminum production – Novokuznetsk, and calculated the ratios for PAH of snow cover in Bratsk, Novokuznetsk and Shelekhov. The indicating ratios (fluoranthene/pyrene, fluoranthene) and (fluoranthene pyrene)/(chrysene+phenanthrene) display the pyrogenic nature of polycyclic aromatic hydrocarbon origin. For the first time the authors determined thirty-nine volatile organic compounds in the filtrate of snow cover in Bratsk, including natural terpenoids. The coniferous forests or the pine needle processing can be a source of the latter.

Key words:

Polycyclic aromatic hydrocarbons, volatile organic compounds, snow cover, aluminum production.

The results of the research were obtained at partial financial support of the Federal special-purpose program of the Ministry of Education and Science «Unique identifier PNIER RFMEFI57715X0190».

REFERENCES

1. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova* [Monitoring of snow cover pollution]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 182 p.
2. Gosudarstvenny doklad «Sostoyanie zagryazneniya atmosfernogo vozdukh na territorii deyatel'nosti FGBU "Irkutskoe UGMS" v 2013 godu» [The condition of atmospheric air pollution on the territory of activity of the Federal state budgetary institution «Irkutsk UGMS» in 2013]. Irkutsk, 2013. 328 p.
3. GOST 32673-2014. *Pravila ustanovleniya normativov i kontrolya vybrosov durnopakhnushchikh veshchestv v atmosfere* [State Standard 32673-2014. Rules of establishing standards and control of emissions of odorous substances to the atmosphere]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 22 p.
4. Klimat Bratska [Bratsk climate]. Eds. Ts.A. Shver, V.N. Babichenko. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 168 p.
5. Gruppa «Ilim» nachala vypusk tovarnoy belenoy khvoynoy tsellyulozy na novoy linii v Bratske [The «Ilim» group started to produce market bleached long pulp in Bratsk]. *Sdelano u nas*. 2010–2015. Available at: <http://sdelanounas.ru/blogs/32533> (accessed: 29 October 2014).
6. Gruppa «Ilim» snova obeshchaet, chto bratchane ne budut chuvstvovat nepriyatny zapakh [The «Ilim» group promises again that citizens of Bratsk won't feel unpleasant smell]. *Gorod*. 2010–2015. Available at: <http://tkgorod.ru/news/2905> (accessed 29 October 2014).
7. *Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery* [Guide to the control of air pollution]. RD 52.04.186-89. Moscow, Gidrometeoizdat Publ., 1991. 693 p.
8. Khaustov A.P., Redina M.M. Politsiklicheskie aromatische uglevodorody kak geokhimicheskie markery neftyanogo zagryazneniya okruzhayushchey sredy [Polycyclic aromatic hydrocarbons as geochemical markers of oil pollution]. *Ekspozitsiya Neft – Gaz*, 2014, no. 4, pp. 92–96.
9. *Rukovodstvo po otsenke riska dlya zdorovya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchikh okruzhayushchuyu sredu* [Guidance on risk assessment for health when exposed to chemicals, polluting the environment]. R 2.1.10.1920-04. Moscow, Rospotrebnadzor Publ., 2004. 340 p.

10. Harvey R.G. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997. 300 p.
11. *ISPAC 2003 International Society for Polycyclic Aromatic Compounds 2003*. ISPAC- International Society for Polycyclic Aromatic Compounds. 2008. Available at: <http://www.ispac.org/links.html> (accessed 29 October 2014).
12. Lei X., Li W., Lu J., Tong Y., Li S. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in snow of Mount Nanshan, Xinjiang. *Water and Environment Journal*, 2015, vol. 29, Iss. 2, pp. 252–258.
13. Long Y., Chi G., Qing H., Dai T., Wu Q. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Street Dust from the Chang-Zhu-Tan Region, Hunan, China. *Journal of Environmental Protection*, 2011, vol. 2, no. 10, pp. 1331–1340.
14. Zhuravleva N.V., Potokina R.R., Ismagilov Z.R., Khabibulina E.R. Zagryaznenie snezhnogo pokrova polititsiklicheskim aromaticeskimi uglevodorodami i toksicheskimi ehlementami na primere g. Novokuznetska [Snow cover pollution with polycyclic hydrocarbons and toxic elements on the example of Novokuznetsk]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2014, no. 21, pp. 445–454.
15. Belykh L.I., Gorshkov A.G., Ryabchikov I.A., Seryshev V.A., Marinayte I.I. Raspredelenie i biologicheskaya aktivnost polititsiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v ekosisteme istochnik – snezhny pokrov – pochva – rastenie [Distribution and biological activity of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ecosystem source–snowpack–soil–plant]. *Sibirskiy ehkologicheskiy zhurnal*, 2004, no. 11 (6), pp. 793–802.
16. Marinayte I.I., Gorshkov A.G., Taranenko E.N., Chipanina E.V., Khodzher T.V. Raspredelenie polititsiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v prirodnykh obektakh na territorii rasseivaniya vybrosov Irkutskogo alyuminievogo zavoda (g. Shelekhov, Irkutskaya oblast) [Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural objects on the territory of dispersion of emissions at Irkutsk aluminium smelter (g. Shelekhov, Irkutsk region)]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2013, no. 21, pp. 143–154.
17. Vershinina E.P., Gildebrandt E.M., Selina E.A. Tendentsii razvitiya proizvodstva svyazuyushchego dlya anodov alyuminievykh elektrolizerov [Development trends of production of binders for anodes of aluminum electrolyzers]. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii*, 2012, vol. 5, no. 7, pp. 752–759.
18. Anshits A.G., Kurteeva L.I., Tsyganova S.I., Suzdorf A.R., Anshits N.N., Morozov S.V. Sravnitel'naya otsenka emissii kantserogennykh veshchestv pri ispolzovanii sredne- i vysokotemperaturnykh pekov v proizvodstve alyuminiya v elektrolizerakh Soderberga [Comparative evaluation of emission of carcinogenic substances when using medium- and high-temperature pitches in aluminum production in Soderberg pots]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2001, no. 9, pp. 345–352.
19. Meysurova A.F., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. Monitoring vozdušnogo zagryazneniya v rayone svinovodcheskogo kompleksa [Monitoring of air pollution near the pig-breeding complex]. *Ekoanalitika-2011. VIII Vserossiyskaya konferentsiya po analizu obektov okruzhayushchey sredy i shkola molodykh uchennykh, posvyashchennye 300-letiyu so dnya rozhdeniya M.V. Lomonosova. Tezisy dokladov* [Ecoanalitics-2011. VIII All-Russian conference on analysis of environmental objects and school for young scientists devoted to the 300 anniversary of the birth of M.V. Lomonosov]. Arhangelsk, 2011. P. 189. Available at: <http://csl.isc.irk.ru/BD/Books/ehkoanalitika2011.pdf> (accessed: 29.10.2014).
20. Bao H., Shrestha K.L., Kondo A., Kaga A., Inoue Y. Modeling the influence of biogenic volatile organic compound emissions on ozone concentration during summer season in the Kinki region of Japan. *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 3, no. 44, pp. 421–431.
21. Nishimura H., Shimadera H., Kondo A., Bao H., Shrestha K.L., Inoue Y. Evaluation of light dependence of monoterpene emission and its effect on surface ozone concentration. *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 104, pp. 143–153.
22. Plemenkov V.V. Khimiya izoprenoidov. Monoterpeny [Chemistry of isoprenoids. Monoterpenes]. *Khimiya rastitelnogo syrya*, 2006, no. 1, pp. 55–72.
23. Czecha C., Hammera S.M., Bonn B., Schmidta M.U. Adsorption sites, adsorption enthalpies and potential removal of terpenoids by atmospheric ice. *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, Iss. 3, pp. 687–693.
24. Aaltonen H., Pumpanen J., Hakola H., Back J. Snowpack concentrations and estimated fluxes of volatile organic compounds in a boreal forest. *Biogeosciences*, 2012, vol. 9, Iss. 6, pp. 2033–2044. Available at: www.biogeosciences.net/9/2033/2012 (accessed 29 October 2014).

Received: 27 October 2015.