

Л.И. Белых, Ю.М. Малых, Э.Э. Пензина, А.Н. Смагунова

## Источники загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами в промышленном Прибайкалье

*Иркутский государственный университет*

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.

Изучены выбросы бенз(а)пирена и других полициклических ароматических углеводородов в атмосферу, и установлено, что эти процессы зависят от технологии топливно-энергетического, алюминиевого, строительного, нефтехимического производств, от типа и режима работы используемых установок. Найдена корреляция между содержанием бенз(а)пирена и сопутствующих ему загрязняющих веществ, таких как твердые частицы, оксиды углерода и азота, смолистые вещества, полициклические ароматические углеводороды. На основе полученной информации даны рекомендации по принятию необходимых мер, способствующих снижению выбросов бенз(а)пирена и его аналогов в атмосферу.

### Введение

Многие города Восточной Сибири, в частности промышленно развитого региона Прибайкалья, отличаются значительный уровень загрязнения атмосферы продуктами сгорания и переработки топлива, органического сырья [1]. Среди них наибольшую опасность представляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), индикаторным представителем которых является бенз(а)пирен (Б(а)П) (I класс опасности). Обычно [1, 2] идентификацию источников загрязнения проводят по анализу объектов окружающей среды на содержание загрязняющих веществ вблизи промышленных, антропогенных, транспортных выбросов. При этом ограничены исследования определения ПАУ непосредственно в самих источниках, что обеспечивает более точную и надежную информацию по их качественному-количественным показателям.

Цель работы – изучение содержания Б(а)П и сопутствующих ему ПАУ, различных загрязняющих веществ в организованных выбросах в атмосферу от источников приоритетных типов производств, отопительных систем, автотранспорта промышленного региона Прибайкалья Иркутской области.

## 1. Объекты и методы исследований

### 1.1. Объекты анализа.

#### *Источники выбросов*

Объекты анализа – газопылевые организованные выбросы в атмосферу от различных источников производств теплоэнергетики, алюминия, строительных материалов, нефтехимии, отопительных систем, автотранспорта, расположенных на территории гг. Иркутска, Шелехова, Ангарска, Черемхово. Выбросы представляют собой продукты сгорания, выделения, деструкции, синтеза топлива, органического сырья и ма-

териалов, которые значительно отличаются по физико-химическим свойствам и природе сопутствующих компонентов.

*Источники теплоэнергетики* – котлы разных типов, соответственно технологий процессов сжигания топлива (уголь, дрова, мазут). Пылеугольные котлы производительностью свыше 50 МВт условно отнесены к «большой» теплоэнергетике. «Средняя» теплоэнергетика включает слоевые угольные котлы производительностью от 5 до 50 МВт и характеризуется стационарным режимом горения. К «малой» теплоэнергетике отнесены угольные и мазутные котлы производительностью до 5 МВт.

*Отопительные системы* – слоевые угольные котлы с неподвижной колосниковой решеткой и домовые печи с ручной загрузкой топлива, отличающиеся нестационарным (циклическим) режимом сжигания угля, дров и относящиеся к теплоисточникам «малой» мощности.

*Источники производства алюминия (ОАО «ИрКАЗ-СУАЛ», г. Шелехов)* – организованные, очищенные (дожигание в горелочных устройствах, очистка в электрофильтрах и пенно-вихревых промывателях) газопылевые потоки (ГПП) каменноугольных пеков в самообжигающихся анодах электролизных цехов и неочищенные возгоны этих же пеков в аэрационном фанаре, а также организованные выбросы от прокаточной печи цеха анодной массы.

*Источники производства строительных материалов* – асфальтобетонные установки, установки вспученного перлита разных типов, использующие мазут и нефтебитум при обжиге строительного материала.

*Источники нефтехимического производства (ОАО «АНХК», г. Ангарск)* – установки разного типа для сжигания газа, мазута, промышленных стоков, а также печи термического коксования угля, пиролиза.

*Автомобили* – с бензиновыми и дизельными двигателями внутреннего сгорания.



Они характеризуются нестационарным режимом процесса горения угля, дров. Механизм образования различных загрязняющих веществ при слоевом сжигании топлива в этих источниках подробно рассмотрен в работе [5].

В продуктах сгорания топлива ПАУ формируются и находятся преимущественно в адсорбированном состоянии на мелкодисперсных частицах летучей золы, сажи, аэрозолей. Максимальные содержания Б(а)П в них обнаружены для теплоисточников «малой» мощности (табл. 1). Изучение дисперсного состава летучей золы в [5] показало, что до 90% общего числа частиц имеют диаметр менее 1 мкм при средней величине 0,6...0,7 мкм. Частицы таких размеров практически не улавливаются существующими устройствами очистки, что приводит к загрязнению атмосферы аэрозолями с ПАУ. Этот результат хорошо согласуется с распределением Б(а)П по размерам частиц атмосферных аэрозолей, которое показывает, что углеводород находится преимущественно на аэро-

зольных частицах диаметром 1,2...0,3 мкм [7]. При анализе химического состава летучей золы установили, что она обогащена сажей, которая в свободной форме представляет собой конденсированные частицы или покрывает частицы золы несгоревшего углерода исходного топлива. Содержание сажи в летучей золе составляет для котлов малой производительности 58...69% и для домашней печи 67...89%. Высокие содержания Б(а)П в саже (см. табл. 1) обуславливают ее биологическую активность. В целом можно отметить, что для источников теплоэнергетики уровни содержания Б(а)П, ПАУ в организованных выбросах в атмосферу определяются в основном тремя факторами: технологией процесса сжигания, видом топлива, системой очистки отходящих газопылевых потоков.

Образование ПАУ в источниках электролитического способа *производства алюминия* связано с использованием в качестве анодной массы пекококсовых композиций, в состав которых входят каменноугольные или нефтяные пеки с высоким содержанием

Таблица 1

**Содержание бенз(а)пирена в организованных выбросах в атмосферу от источников различных производств на территории Прибайкалья**

Производство. Технологический процесс. Источники	Содержание бенз(а)пирена ( <i>n</i> – число проб)			
	массовая концентрация, мкг·м <sup>-3</sup>	массовый выброс, мкг·с <sup>-1</sup>	в летучей золе (саже), мкг·кг <sup>-1</sup>	в нелетучей золе, мкг·кг <sup>-1</sup>
<i>Теплоэнергетика</i>				
Продукты сгорания угля, мазута «Большая» (50 МВт)	0,005...0,150 ( <i>n</i> = 48)	0,2...8	0,1...0,3	1,4
«Средняя» (5...50 МВт)	0,6...50 ( <i>n</i> = 35)	4...250	(3...50)·10 <sup>3</sup>	–
«Малая» (до 5 МВт)	1...10000 ( <i>n</i> = 100)	0,1...6000	(1,2...9)·10 <sup>5</sup> (1,8...11)·10 <sup>5</sup>	3100
Мазутные котлы:	0,1...1 ( <i>n</i> = 15)	1...6	5·10 <sup>3</sup> (8·10 <sup>3</sup> )	–
<i>Алюминиевое</i>				
Продукты сгорания, выделения, деструкции каменноугольного пека Электролизный цех	200...3000 ( <i>n</i> = 51)	(7...50)·10 <sup>3</sup>	(9...10)·10 <sup>5</sup>	–
Аэрационный фонарь	0,9...67 ( <i>n</i> = 30)	(4...8)·10 <sup>4</sup>	7·10 <sup>5</sup>	–
Цех анодной массы	10...100 ( <i>n</i> = 33)	(0,7...12)·10 <sup>2</sup>	(3...8)·10 <sup>3</sup>	–
<i>Строительное</i>				
Продукты сгорания, выделения, деструкции мазута, нефтебитума Установки вспученного перлита	0,05...50 ( <i>n</i> = 13)	2...80	(1...200)·10 <sup>2</sup>	1...2
Асфальтобетонные установки	20...300 ( <i>n</i> = 33)	80...1100	(2...30)·10 <sup>4</sup>	(2...3)·10 <sup>3</sup>
<i>Нефтехимическое</i>				
Продукты сгорания, выделения, деструкции газа, мазута, кокса Установки сжигания, пиролиза, др.	0...15 ( <i>n</i> = 55)	0...40	–	–
<i>Автотранспорт</i>				
Двигатели внутреннего сгорания: бензиновые	0,09...0,23 ( <i>n</i> = 20)	–	–	–
дизельные	0,20...0,70 ( <i>n</i> = 20)	–	(4...10)·10 <sup>3</sup>	–

смолистых веществ, преимущественно углеводородов [8]. Это обуславливает обнаружение Б(а)П в выбросах различных технологических процессов в широком диапазоне содержания (см. табл. 1), сопоставимого с данными для газопылевых потоков от теплоисточников «малой» мощности. Наиболее неравномерно Б(а)П распределен в выбросах аэрационных фонарей, так как этот источник можно квалифицировать как неорганизованный, отличающийся большими объемами газопылевых выбросов.

Массовые концентрации Б(а)П в ГПП выбросов установок *строительного производства* (см. табл. 1) значительны и сопоставимы с результатами источников производства алюминия, хотя по показателям массовых выбросов уступают источникам электролизных цехов и аэрационных фонарей. Сравнительный анализ концентраций Б(а)П в отдельных источниках этих типов производств позволил получить следующий ряд в порядке уменьшения: электролизные цехи, асфальтобетонные установки, цех анодной массы – установки вспученного перлита, с соотношением примерно 100:10:1. Как видно из табл. 1, содержание Б(а)П обусловлено не столько типом производства, сколько технологическим процессом. В источниках цеха анодной массы и установок обжига перлита выбросы представляют собой продукты сгорания мазута.

Самые низкие значения содержания Б(а)П характерны для организованных источников загрязнения атмосферы в результате сжигания и переработки газа, мазута в установках *нефтехимического производства* и в отработанных газах ДВС *автотранспорта* (см. табл. 1).

Для большинства исследуемых источников Б(а)П обнаруживается в основном на мелкодисперсных частицах летучей золы, сажи (см. табл. 1), которые загрязняют атмосферный воздух.

Характеристика индивидуального состава ПАУ в сумме одиннадцати идентифицированных соединений для источников «малой» теплоэнергетики и производства алюминия приведена в табл. 2.

Во всех выбросах по массе преобладают легколетучие пирен, флуорантен, фенантрен: они составляют 40...80% от всех ПАУ. Их вклад еще более возрастает, например, в составе очищенных выбросов дымовой трубы электролизного цеха по сравнению с неочищенными. Напротив, менее летучие ПАУ, начиная с бенз(а)антрацена, вносят больший вклад в газопылевые потоки до их очистки, тогда как в выбросах в атмосферу относительное содержание этих углеводородов уменьшается. Так, доля Б(а)П в составе всех ПАУ выбросов электролизного цеха составляет 1,2%, т.е. снижается относительно исходных ГПП до шести раз, а бенз(g,h,i)перилена и индено(1,2,3-с,d)пирена более чем на порядок. Приведенные данные показывают, что используемая система очистки выбросов на этом источнике эффективна для менее летучих ПАУ, адсорбированных на твердых частицах, хорошо улавливаемых очистными установками. Следует отметить, что данные ПАУ отличаются большей канцерогенной активностью по сравнению с легколетучими.

В табл. 3 приведены коэффициенты корреляции линейных зависимостей концентраций Б(а)П от содержания сопутствующих ему загрязняющих веществ. Обнаруживаются положительные связи с такими компонентами, как твердые частицы, оксиды углерода, смолистые вещества, сумма ПАУ и отрицательная – с оксидами азота, что отражает возможные механизмы образования Б(а)П. Так, зависимости высокой степени точности с концентрациями ПАУ, оксидами азота и углерода свидетельствуют о протекании процессов горения. Существующая корреляция с твердыми частицами обусловлена тем, что последние являются носителями ПАУ. Для источников алюминиевого производства содержание Б(а)П зависит от концентраций смолистых веществ, в состав которых входят ПАУ.

В целом можно заключить, что уровни содержания Б(а)П, состав ПАУ в различных источниках загрязнения определяются не столько типом производства,

Таблица 2

Состав индивидуальных ПАУ в сумме обнаруженных соединений для источников теплоэнергетики и производства алюминия

ПАУ	Относительное содержание, %						
	Теплоэнергетика				Алюминиевое производство		
	домовая печь		слоевой котел	мазутный котел	ЭЛЦ* с очисткой		АФ**
	уголь	дрова			до	после	
Фенантрен	21	10	21	26	13	18	18
Антрацен	5	1	4	2,5	2,5	3	4
Флуорантен	19	11	19	5	22	32	25
Пирен	24	17	28	13	23	32	26
Бенз(а)антрацен	4	7	5	5	4	2,5	5
Хризен	5	8	6	11	10	7	6
Бенз(в)флуорантен	4	11	4	8	9	2,5	5
Бенз(к)флуорантен	4	9	5	18	2,5	0,8	2
<b>Бенз(а)пирен</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>2,5</b>	<b>5,8</b>	<b>1,2</b>	<b>5</b>
Бенз(g,h,i)перилен	3	5	1	4	5	0,6	2
Индено (1,2,3-с,d) пирен	3	11	2	5	3,2	0,4	2

\* ЭЛЦ – электролизный цех; \*\*АФ – аэрационный фонарь.

Таблица 3

**Зависимости между содержанием Б(а)П ( $C_{Б(а)П}$ ,  $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) и сопутствующих ему загрязняющих веществ в различных источниках загрязнения атмосферы**

Загрязняющее вещество. Производство. Источник	Число проб	Коэффициент корреляции	
		$r_{xy}$	$r_{xy}(0,05; f^*)$
<i>Твердые частицы, <math>C_{\text{тв.ч}}</math>, <math>\text{Г}\cdot\text{м}^{-3}</math></i>			
Теплоэнергетика: «средняя» + «малая»	15	0,943	0,514
Алюминиевое производство: электролизный цех + цех анодной массы	6	0,947	0,811
<i>Моноксид углерода, <math>C_{\text{СО}}</math>, ppm</i>			
Теплоэнергетика «малая»	8	0,766	0,707
<i>Смолистые вещества, <math>C_{\text{с.в.}}</math>, <math>\text{Г}\cdot\text{м}^{-3}</math></i>			
Алюминиевое производство: электролизный цех	4	0,820	0,950
цех анодной массы	5	0,956	0,878
<i>Оксиды азота, <math>C_{\text{NO}_x}</math>, <math>\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}</math></i>			
Алюминиевое производство: электролизный цех + цех анодной массы	5	-0,939	0,873
<i><math>\Sigma</math> ПАУ, <math>C_{\text{ПАУ}}</math>, <math>\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}</math></i>			
Теплоэнергетика «малая»	8	0,977	0,707
Алюминиевое производство: электролизный цех, $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$	6	0,960	0,811
аэрационный фонарь	24	0,830	0,400

\* $f$  – число степеней свободы.

сколькими технологическими процессами, режимами работы источника, видами используемого топлива, органического сырья и наличием систем очистки. Применение эффективных способов очистки от твердых частиц, и особенно мелкодисперсной фракции, будет способствовать снижению выбросов канцерогенных соединений в атмосферу.

Авторы благодарят сотрудника Лимнологического института СО РАН к.х.н. А.Г. Горшкова за сотрудничество в проведении анализа проб на содержание ПАУ.

Работа проводилась при поддержке ФЦП «Интеграция» № С0096+С0012/2001 и гранта Министерства образования РФ (код проекта Е001-12.0-94).

1. Безуглая Э.Ю., Расторгуева Г.П., Смирнова И.В. Чем дышит промышленный город. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 255 с.
2. Безуглая Э.Ю., Брук С.А., Сазанова С.Г., Федорова А.К. Об идентификации источников выбросов бенз(а)пирена в атмосфере городов // Тр. Гл. геофиз. обсерватории. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 17–24.
3. *Оборудование* газоочистное и пылеулавливающее. Ме-

тоды определения запыленности газопылевых потоков. ГОСТ Р 50.820-95. М.: Изд-во стандартов, 1996. 31 с.

4. Белых Л.И., Киреева А.Н., Смагунова А.Н., Малых Ю.М., Пензина Э.Э. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью низкотемпературной люминесценции // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 1. С. 24–30.
5. Филитов С.П., Павлов П.П., Кейко А.В., Горшков А.Г., Белых Л.И. Экспериментальное определение выбросов сажи и ПАУ котельными и домовыми печами // Изв. РАН. Энерг. 2000. № 3. С. 107–117.
6. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 300 с.
7. Милукайте А.А. Распределение бенз(а)пирена по размерам атмосферных аэрозолей и время его пребывания в атмосфере // Физика атмосфер. (Вильнюс). 1989. № 3. С. 170–174.
8. Ицков М.Л., Ильницкая Г.И., Дыблина Н.П., Белохвостова В.Н., Денисенко В.И., Фролова Т.В. Исследование канцерогенных компонентов каменноугольных пеков с различным содержанием  $\alpha_1$ -фракции // Решение экологических проблем в производстве алюминия. Л.: Гидрометеиздат, 1990. С. 47–51.

**L.I. Belykh, Yu.M. Malykh, E.E. Penzina, A.N. Smagunova. Sources of pollution of the atmosphere with polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial Baikal Region.**

The emission of benz(a)pyrene (B(a)P) and other polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere was studied, and it was established that these processes depend on technology of fuel-energy, aluminum, building, petrochemical industries and on the type and operating conditions of used installations. The correlation between B(a)P content and associated pollutants, for example, dust, oxides of carbon and nitrogen, resinous substances, polycyclic aromatic hydrocarbons was found. On the basis of these studies, the recommendations about necessary actions for reduction of the B(a)P emissions in the atmosphere were suggested.