

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 504.054

# ИНДИКАТОРНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2016 г. А. П. Хаустов, М. М. Редина

ФГАОУ ВО “Российский университет дружбы народов”,  
Подольское ш., 8/5, к. 326, Москва, 115093 Россия. E-mail: akhaustov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2015 г.

После исправления 31.03.2015 г.

Обоснована роль полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в геоэкологических исследованиях. Рассмотрены индикаторные соотношения, применяемые для идентификации происхождения ПАУ. Оценена их надежность для природных и техногенных объектов с учетом стабильности в окружающей среде, а также региональной и сезонной специфики природных условий. Определены наиболее точные индикаторы для установления продуктов сжигания бытовых и медицинских отходов.

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), геохимические маркеры, устойчивость ПАУ, петрогенный, пирогенный, генезис.

### ВВЕДЕНИЕ

ПАУ – интенсивно изучаемые приоритетные экотоксиканты, что связано с их высокой токсичностью, канцерогенными и мутагенными эффектами, а также относительной устойчивостью в окружающей среде. Это позволяет рассматривать часть ПАУ как стойкие органические загрязнители (СОЗ). Сочетание этих свойств делает их крайне актуальным объектом для изучения в геоэкологии и контроля. Если в США государственным мониторингом охвачено не менее 16 ПАУ (список Американского агентства по охране окружающей среды – ЕРА), то в России чаще контролируют лишь 3,4-бензпирен.

Применение ПАУ как маркеров обусловлено тем, что они могут иметь не только техногенное происхождение, но и генерируются естественными процессами. Многие практические задачи требуют четкой идентификации генезиса ПАУ либо установления границ влияния их источника. Поэтому оценка их происхождения – актуальная геоэкологическая проблема. В предлагаемой статье акцент сделан на анализ широко используемых за рубежом коэффициентов-маркеров происхождения ПАУ (индикаторных соотношений) и возможности их применения к условиям генерации из различных источников.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

В перечень приоритетных ПАУ, сформированный ЕРА, входят: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(а)пирен (БП), бенз(к)флуорантен, дибензо(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен и индено(1,2,3-с,д)пирен. В объектах природной среды на фоновом уровне распространены флуорен, фенантрен, пирен, хризен, 3,4-бензпирен, бенз(ɡ,һ,і)перилен. Реже встречаются фенантрен, антрацен, аценафтен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен и дибенз(а,һ)антрацен [1]. Часть ПАУ является одновременно индикаторами техногенеза и природных процессов: пирен, флуорантен, бенз(ɡ,һ,і)перилен, бенз(б)флуорантен.

Пирен и флуорантен преобладают в продуктах пиролиза органических веществ. Их содержание в воздухе фоновых районов существенно превышает содержание 3,4-бензпирена. Флуорантен рассматривается как приоритетное соединение для контроля в природных водах. Еще один яркий индикатор загрязнения сред – менее распространенный, но более стабильный и канцерогенный бенз(а)антрацен.



Рис. 1. Источники ПАУ в окружающей среде.

Общепринятый индикатор ряда естественных и техногенных процессов – трициклический ПАУ – фенантрен, он отличается стабильностью, в том числе к фотоокислению, репрезентативен для контроля. Достоверно обоснована его индикаторная роль в процессах генерирования ПАУ из погребенной биомассы.

Также стоек к фотоокислению в адсорбированном состоянии хризен, который представляет особый интерес для контроля в природных средах на фоновом уровне, поскольку его происхождение может быть не только антропогенным, но и естественным. Об этом может свидетельствовать присутствие частично гидрированных производных хризена.

В большинстве исследований акцент делается на поступление ПАУ с продуктами горения, а также с попаданием в окружающую среду из нефти и нефтепродуктов. В связи с этим условно ПАУ подразделяют на *пирогенные* (образовавшиеся в результате процессов горения, в том числе и отходов), *петрогенные* (нефтяного происхождения, не связанные с горением) и *биогенные* (рис. 1).

Несмотря на относительную устойчивость многих ПАУ, они могут мигрировать, подвержены процессам трансформации и разложения. Например, в водной среде поведение и петрогенных, и пирогенных ПАУ в силу их слабой растворимости, как правило, сходно, однако биотой они могут усваиваться в разной степени в силу различия

форм, в которых они поступают в среды (ассоциации). Пирогенные ПАУ имеют сильное сродство к летучим органическим частицам (сажа, биогенные взвеси), способным перемещаться на большие расстояния.

Последовательность разложения ПАУ определяется сложностью строения молекул (для ароматических соединений – числом бензольных колец), наличием алкильных групп и их количеством. Следствие деградации – изменение состава загрязнения. Зная скорости деградации и исходный компонентный состав ПАУ-загрязнения, можно прогнозировать дальнейшую “судьбу” поллютантов. С другой стороны, на основе данных о современном загрязнении можно давать оценки их исходного состава, что позволяет идентифицировать их источник.

Способность ПАУ к перемещению оценивается по ряду показателей, наиболее интересный из них – расстояние миграции. В работе [29] предложено оценивать “характерное расстояние миграции” – расстояние от источника, на котором концентрация вещества сокращается на 63%, при этом оставшаяся часть ПАУ может мигрировать на расстояния, многократно превышающие характерное. Сами ПАУ по формам нахождения в средах (следовательно, особенностей миграции) разделены на три группы: *газообразные* (фенантрен, флуорантен), *переменного состояния* (газообразные летом, сорбированные на твердых частицах зимой – бенз(а)антрацен, хризен),

и преимущественно сорбированные в течение всего года на твердых частицах – бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, 3,4-бензпирен, индено(1,2,3-с,д)пирен. В той же работе приводятся эмпирические данные о расстояниях миграции ПАУ: максимальные установлены для 3,4-бензпирена (321 км от источника – торфоразработка), 310 км для индено(1,2,3-с,д)пирена, 292 км для хризена и 281 км для бенз(б)флуорантена и бенз(к)флуорантена. Такие значения сопоставимы с расстояниями для группы стойких органических загрязнителей (СОЗ), *запрещенных к применению Стокгольмской конвенцией*, что еще раз показывает необходимость их мониторинга в окружающей среде.

Независимо от происхождения ПАУ осаждаются на частицах (глина, ил, организмы, детрит и др.), где микробные сообщества усваивают их до более простых соединений [2, 14, 15, 20, 22]. Так, в [3] демонстрируются примеры формирования ассоциаций ПАУ в грунтах вследствие миграции нефтепродуктов по разрезу. Это наглядно свидетельствует о качественном изменении, казалось бы, консервативных соединений СОЗ. Поэтому вопрос о нормировании их содержаний не только в почвах, но и в горных породах весьма актуален. Так, разработаны нормативы ПДК для некоторых ПАУ в донных отложениях, которые в ряде случаев распространяют и на грунты, мкг/кг: фенантрен (1.0); антрацен (0.8); флуорантен (2.3); хризен (1.0); бенз(а)антрацен (1.0); 3,4-бензпирен (0.9); индено(1,2,3-с,д)пирен (0,8); бенз(ghi)периллен (0.8) [4]. Данные нормы – одна из первых попыток регулировать концентрации ПАУ в средах (помимо бенз(а)пирена, для которого нормативы разработаны давно) и являются региональным нормативом. Но, по нашему мнению, они слабо обоснованы теоретически и могут служить лишь для ориентировочных оценок.

Накопление и биологическая аккумуляция ПАУ в водной среде и организмах обратно коррелируют с потенциалом и их подверженностью метаболизму, а также химическими превращениям. Тем не менее роль воды, несмотря на слабую растворимость ПАУ, в этих процессах весьма велика и определяет избирательный характер деградации во всех средах. Важно, что при окислении нефти образуются полярные молекулы с большей растворимостью, чем исходные. Экспериментально установлено, что во влажных грунтах скорость деградации нефтепродуктов (соответственно и ПАУ) несоизмеримо выше, чем в обедненных влагой. В первую очередь биоразложению, следовательно, и формированию вторичных соеди-

нений, подвержены относительно легко растворимые в воде ПАУ – нафталины, аценафтилен, аценафтен, флуорен, флуорантен и др. Одна из ведущих ролей принадлежит растворенному в воде кислороду, используемый аэробными бактериями для жизнедеятельности (в т.ч. деградации ПАУ). Установлено [9], что даже многоядерные ПАУ подвержены биоокислению до 70–80%. В связи с опасностью данных соединений весьма своевременны исследования по подбору оптимальных штаммов биодеструкторов [18].

Задачи идентификации источников загрязнения (и границ зон их влияния) решаются с помощью подходов, учитывающих кинетику реакций трансформации ПАУ. Чаще всего при выявлении источников используют: отношение пар изомеров ПАУ [5, 19, 25, 27, 32], отдельные коэффициенты и биомаркеры. Однако эти методы не всегда позволяют дать однозначный ответ о происхождении и возрасте загрязнений.

#### МЕТОДИКА

Относительно точно природу источников загрязнений можно выявить, применяя индикаторные соотношения ПАУ. Их использование основано на представлении о предпочтительном образовании того или иного изомера в конкретных процессах. Так, существуют 3 ПАУ-соединения молекулярной массы 228; при массе 252 – 7 соединений-изомеров. Для конкретных источников ПАУ характерны строго определенные изомеры, а изменение соотношений со временем будет свидетельствовать, например, о возрасте того или иного объекта или удалении от источника.

Применяя индикаторные соотношения, необходимо учитывать относительную термодинамическую стабильность исходных ПАУ, характеристики самих источников ПАУ и изменения в составе выбросов (относительную устойчивость изомеров) при их миграции от источника к “принимающей” среде (седиментам, почвам и др.). Стабильность ПАУ весьма относительна и зависит от многих факторов, главный из которых – температура.

Для сокращения числа влияющих процессов и свойств доноров (различия соединений по свойствам летучести, растворимости в воде, адсорбции и т.д.) довольно часто расчеты соотношений ПАУ ограничивают пределами одной молекулярной массы. Принадлежность к продуктам сгорания или антропогенное происхождение устанавливают по увеличению доли менее стабильных (“кинетических”) изомеров ПАУ по отношению

к более стабильным (“термодинамическим”) изомерам. Также используются и соотношения концентраций ПАУ различных молекулярных масс, но эти расчеты менее распространены вследствие сложности обоснования кинетических и термодинамических зависимостей. Можно отметить работу [5], в которой используются соотношения заведомо известных источников ПАУ техногенного генезиса к природным.

В работе [32] оценена стабильность изомеров ПАУ по относительной теплоте их образования ( $H_f$ ). Для всех масс, кроме 228, этот подход позволяет расположить ПАУ с соответствующими молекулярными массами по степени стабильности следующим образом (в скобках – средние значения разностей  $H_f$ , ккал/моль): 276 (33.2); 202 (24.2); 252 (20.6); 178 (5.9); 278 (4,6); 228 (2.4). Изомеры с массами 276 и 202 наиболее стабильны и, следовательно, *перспективны* для их использования в качестве индикаторов петрогенности или пирогенности, а вещества с молекулярными массами 278 и 228 менее информативны [32]. Соотношения прочих ПАУ позволяют характеризовать другие свойства источников загрязнения (например, различия видов сжигаемых топлив). Молекулярной массой 252 обладает 3,4-бензпирен – одно из наиболее стойких соединений ПАУ, индикаторные соотношения для которого не столь популярны именно в связи с его стабильностью.

Дегградация приводит к селективным потерям ПАУ, например, антрацена по отношению к 3,4-бензпирену. Так формируется соотношение остаточных количеств ПАУ. Подсчитано [25], что до 80% антрацена и 40% 3,4-бензпирена может быть деградировано в течение двух лет прохождения твердых частиц с осажденными на них ПАУ через аэробный слой в лабораторных условиях (период полураспада антрацена – 0.87 лет, 3,4-бензпирена – 2.73 года). Данный пример наглядно иллюстрирует разницу в темпах дегградации ПАУ по сравнению с почвами [9].

Другой процесс, контролирующий концентрации ПАУ – фотоокисление. Для конкретных ПАУ оно селективно: бенз(а)антрацен более неустойчив к фотоокислению, чем хризен и трифенилен, поэтому соотношение *бенз(а)антрацен / (бенз(а)антрацен + хризен + трифенилен)* должно быть в атмосфере ниже летом, чем зимой [25].

С учетом многообразия процессов трансформации и миграции исходных ПАУ, авторы сгруппировали данные из многочисленных зарубежных источников (табл. 1). В качестве примера

приведем значения наиболее распространенных коэффициентов для различных сред и условий (табл. 2).

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования – продукты сжигания отходов на инсинераторных установках различных типов как возможные источники загрязнения геологической среды. В России термические методы утилизации отходов наименее популярны, что обосновывается высокими экологическими рисками в связи выбросами, в частности, ПАУ. Источники их генерации – сжигаемые пластмассы, древесина, текстиль и другие органические вещества. Экспериментами показано, что максимальная степень утилизации (термодеструкции) ПАУ достигается при температуре около 900°C и содержании кислорода до 20%. В России крайне мало таких специализированных организаций по утилизации отходов, несмотря на возможности получения энергии при сжигании ТБО как дополнительного экономического эффекта [12]. Особенно плохо обстоит дело с утилизацией медицинских и биологических отходов, которые чаще всего захоранивают на полигонах. Условия образования ПАУ в процессе сжигания бытовых и медицинских отходов представлены ниже.

*Зола московского МСЗ № 2 (Алтуфьевское ш., 33).* На момент анализа проб зольного остатка на МСЗ (в настоящее время завод прошел реконструкцию) утилизация отходов проводилась при температуре 850°C с использованием электрофильтрации для очистки выбросов. Специфика процессов сжигания в том, что в летучей золе современных установок отмечено максимальное количество ПАУ (на 8 порядков выше, чем в зольном остатке: от 0.005–0.01 золы в зольном остатке до 50 000–2 000 000 нг/кг – в летучей золе) [8]. Это объясняется как технологией сжигания, так и способностью ПАУ сорбироваться на фракциях малого диаметра. Не исключено концентрирование ПАУ на частицах сажи при электрофильтрации выбросов.

*Зольный остаток японских инсинераторов для сжигания муниципальных отходов.* Рассмотрены 10 наиболее типичных установок – с фиксированной решеткой и полунепрерывные печи, мощность от 9.6 до 600 т/сут [26]. Летучая зола не рассматривалась (ее утилизация организуется отдельно от зольного остатка на дне инсинератора). Температура сжигания 850–900°C в инсинераторах, а отходящих газов – 900–1200°C.

*Зола инсинераторов по уничтожению медицинских отходов [23].* Рассмотрены два типа

Таблица 1. Индикаторы генезиса ПАУ для различных сред, по [5, 25, 27, 28, 30, 32]

Значение для ПАУ	
петрогенных	пирогенных
<b>Фенантрен/антрацен (Ph/An)</b>	
<b>Ph/An &gt; 10</b>	<b>Ph/An &lt; 10; Ph/A ≈ 3</b> при горении дерева и угля
<b>Антрацен/(сумма изомеров массой 178), An/(Ph + An) или An/178</b>	
<b>An/(Ph+An) &gt; 0.10</b> – дизельное масло, сланцевое масло, уголь и некоторые образцы сырой нефти	<b>An/(Ph+An) &lt; 0.10</b> – лигнит, выбросы дизельного топлива и мазута
<b>Флуорантен/пирен, Fl/Py</b>	
<b>Flu/Py &lt; 0.4</b> [25, 27, 30]	<b>Fl/Py &lt; 1</b> пирогенные источники [32]; • <b>Fl/Py &lt; 1.4</b> сжигание угля; • <b>Fl/Py &lt; 1.0</b> сжигание древесины; <b>Fl/Py &gt; 0.4</b> сжигание [25, 27, 30]
<b>Флуорантен/(флуорантен + пирен), Fl/(Fl + Py)</b>	
<b>Fl/(Fl + Py) &lt; 0.50</b> – большинство НП и продуктов их сгорания	<b>Fl/(Fl + Py) &gt; 0.50</b> – сжигание керосина и травы, большинства углей и древесины; креозот
<b>Бенз(а)антрацен/(бенз(а)антрацен + хризен (трифенилен)), BaA/228</b>	
<b>BaA/228 &lt; 0.20</b>	<b>BaA/228 &gt; 0.50</b> ПАУ – продукт сжигания <b>BaA/228 &gt; 0.35</b>
<b>Индено(1,2,3-cd)пирен/индено (1,2 3-cd)пирен + бенз(ghi)перилен, IP/(IP+Bghi)</b>	
<b>IP/(IP+Bghi) &lt; 0.20</b>	• <b>IP/(IP+Bghi) &gt; 0.5</b> сжигание травы, древесной сажки, креозота, древесины и угля, кустарниковых пожаров, • <b>IP/(IP+Bghi) &lt; 0.5</b> пожары в саванне; продукты сгорания НП и сырой нефти
<b>Сумма пирена и флуорантена к сумме хризена и фенантрена (Py+Fl)/(Chr+Ph)</b>	
<b>&lt; 0.5</b>	<b>&gt; 0.5</b>
<b>Соотношение концентраций низко- (НМ) и высокомолекулярных (ВМ) ПАУ</b>	
<b>НМ/ВМ &gt; 1</b>	<b>НМ/ВМ &lt; 1</b>
<b>Метилфенантрен и фенантрен (MP/P)</b>	
<b>MP/P &gt; 4.0</b> – моторные масла	• ≈ 1.0 для улиц и образцов городской пыли; • 2 ... 6 сжигание ископаемого топлива (технологии прямого впрыска)
<b>Сумма метилфлуорантена и метилпирена к флуорантену (MFI+MPy)/Fl</b>	
<b>(MFI+MPy)/Fl &gt; 1</b>	<b>(MFI+MPy)/Fl &lt; 1</b>

инсинераторов, применяемых в тайваньском медицинском центре для уничтожения общих и специфических медицинских отходов – с механической решеткой и фиксированной решеткой. Оба используют дизтопливо как вспомогательную основу для горения, что не исключает возможность образования дополнительных количеств ПАУ. Установка с механической решеткой применяется

для уничтожения культур и штаммов, человеческой крови и продуктов на ее основе, использованных и неиспользованных режущих инструментов, изолирующих материалов (общие медицинские отходы). Инсинератор с фиксированной решеткой применяется для уничтожения патогенных отходов и животных отходов (специальные медицинские отходы). Состав этих отходов различен:

**Таблица 2.** Соотношение концентраций ПАУ для нефтепродуктов, источников сжигания и образцов из окружающей среды [3, 5–8, 17, 24, 32]

Источник ПАУ	An/178	Fl/(Fl+Py)	BaA/228	IP/(IP+Bghi)
<b>Нефть и нефтепродукты; горючие материалы</b>				
Керосин	0.04	0.46	0.35	0.48
Дизельное топливо	0.03–0.17	0.01–0.47	0.12–0.71	0.25–0.65
Сырая нефть [32]	0.07	0.14–0.26	0.04–0.23	0.09
Смесь 48 сырых нефтей, США [24]	0.03	0.10	0.99	
Смазочные масла	–	0.17–0.30	0.11–0.12	0.00–0.13
Нефтьшламы в старых амбрах (ХМАО)	0.03–0.64	0.11–0.92	0.01–0.92	0.00–1.00
<b>Продукты сжигания</b>				
Битуминозный уголь	0.31–0.36	0.48–0.58	0.18–0.50	0.35–0.62
Угольная смола	0.18	0.58	0.54	0.53
Древесина	0.14–0.29	0.41–0.67	0.30–0.54	0.49–0.77
Трава	0.13–0.23	0.53–0.63	0.44–0.49	0.52–0.69
Бензин	0.11	0.44	0.33–0.38	0.09–0.22
Керосин	0.12–0.16	0.50–0.50	0.30–0.44	0.37
Дизтопливо	0.01–0.27	0.20–0.58	0.18–0.69	0.19–0.50
Мазут	0.06	0.47–0.55	0.12–0.22	0.47
Сырая нефть	0.22–0.22	0.42–0.46	0.47–0.50	0.46–0.48
Уголь (Иркутская обл.)	0.08–0.16	0.26–0.45	0.29–0.58	0.56–0.82
<b>Пробы из окружающей среды</b>				
Дорожная пыль	0.18	0.42	0.13	0.51
Моторное масло	0.22	0.30	0.50	0.18
Летучая зола мусоросжигательного завода	0.05 – 0.11	0.48–0.66	0.14–0.26	0.14–0.61
Зола при сжигании медицинских отходов	0.29–0.82	0.50–0.89	0.71–0.89	0.23–0.65
Загрязненные нефтью грунты, Нигерия:				
Сухой сезон	0.11–0.50	0.29–0.86	0.10–0.45	0.18–0.89
Сезон дождей	0.50–0.98	0.550–0.53	0.18–0.71	0.08–0.877
Фоновые почвы северной и средней тайги	0.00–0.50	0.00–0.93	0.00–1.00	0.19–1.00

специальные содержат до 70% влажной фракции, но лишь 25% сжигаемой фракции, а общие – соответственно 38.2 и 49.4%. В инсинераторе с механической решеткой отходы предварительно осушаются и сжигаются в передней камере при температуре 750–1000°C, а затем транспортируются для дожига при температуре 1000–1200°C. В инсинераторе с фиксированной решеткой специальные отходы уничтожаются при 700–1000°C без перемешивания. Отходящие газы направляются во вторую сжигательную камеру с темпера-

турой 1000–1200°C. Зольный остаток образуется в первой сжигательной камере. Отобраны пробы зольных остатков из передней камеры и второй камеры инсинераторов с механической решеткой, а также летучей золы, осевшей на электрофильтре и скруббере влажной очистки.

*Зола инсинераторов, используемых для получения энергии (Нью-Йорк).* К сожалению, данные по технологиям сжигания не приводятся. Скорее всего, технологии аналогичны применяемым в

японских инсинераторах для муниципальных отходов [16].

Зола инсинератора по сжиганию осадков биологических очистных сооружений по удалению шлама нефтехимического производства [31]. Рассмотрены два инсинератора с технологией сжигания в кипящем слое (температура сжигания – 870 и 800°C) и один с неподвижным слоем (800°C). Вспомогательное топливо во всех установках – мазут. Само происхождение биошлама связано с использованием культур микроорганизмов для утилизации нефтехимических отходов. В установках уничтожается шлак нефтехимического производства с содержанием ПАУ 1–10 мг/кг.

Отметим, что имеются некоторые особенности технологий сжигания ТБО на МСЗ и инсинераторах для муниципальных отходов в Японии. Общеизвестно, что фракционный состав отходов в странах может различаться весьма существенно. В связи с этим вполне объяснимы различия состава и концентраций ПАУ в зольном остатке и других продуктах сгорания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Анализ информативности индикаторных соотношений ПАУ.** Оценка эффективности соотношений ПАУ – важная задача выявления генезиса загрязнителей. На практике возможности использования индикаторных соотношений ПАУ также требуют оценки информативности: она неодинакова для различных объектов и природных сред. Наиболее ярко это демонстрируется для явно пирогенных соединений – ПАУ, содержащихся в продуктах сжигания ТБО (табл. 3).

В таблице выделяются характеристики золы с электрофилтра МСЗ № 2, а также пробы других инсинераторных установок с максимумами концентраций для летучей золы. Учитывая высокую активность сорбции ПАУ на взвесах, можно сделать весьма важный практический вывод, что *летучая зола – идеальный сорбент даже при высоких температурах сгорания отходов.*

Особенно очевидно этот эффект проявляется для золы с электрофилтра установки по сжиганию медицинских отходов с фиксированной решеткой (Тайвань). В этом случае электрическое поле инициирует максимально возможный захват частицами ПАУ, а концентрации отдельных соединений достигают рекордных значений по сравнению с иными пробами и технологиями. Также высоки содержания ПАУ в летучей золе МСЗ № 2.

Сравнительный анализ содержаний ПАУ в пробах золы с использованием индикаторных соотношений показал, что общепризнанные границы (см. табл. 1) для разных индикаторов выдерживались в 8.6–97.1% случаев:

- соотношение  $Ph/An < 10$  выдерживалось лишь для 20 проб из 35 (57.1%);
- соотношение  $Fl/Py < 1$  – для 3 из 35 проб (8.6%); однако при введении границы  $Flu/Py < 0.4$  практически все пробы оказались в “пирогенной” зоне (97.1%);
- соотношение  $An/(Ph+An) < 0.10$  – для 17 из 35 проб (48.6%);
- соотношение  $Fl/(Fl+Py) > 0.50$  – для 32 из 35 проб (91.4%);
- соотношение  $BaA/228 > 0.35$  – для 21 пробы из 35 (60.0%); практически для всех образцов летучей золы МСЗ № 2 оно оказалось неинформативным;
- соотношение  $IP/(IP+Bghi) < 0.5$  – для 22 проб из 35 (62.6%).

Резюмируя проведенное “тестирование” коэффициентов, можно отметить *высокую информативность* индикаторов  $Fl/(Fl+Py)$  и  $Fl/Py$  (при задании границы пирогенности 0.4). Соотношение  $Fl/Py$  (при задании границы 1.0) наименее репрезентативно. По мнению авторов, это обусловлено *ошибкой задания границ* для коэффициента в [32] либо *непригодностью его* для данного вида объектов.

Проведенная оценка индикаторных соотношений показывает, что для продуктов сжигания различных категорий отходов они в разной степени информативны. Необходимы теоретическое обоснование и оптимизация набора индикаторов для анализа генезиса ПАУ.

**Статистический анализ данных.** Расчет коэффициентов корреляции показал *тесную взаимосвязь практически для всех концентраций исходных соединений ПАУ.* Это может объясняться способом их экстракции, а также тем, что они действительно образуются как самостоятельная группа веществ при сжигании различных видов отходов. Наименее тесно связанным с прочими соединениями оказался антрацен, а отрицательных связей вообще не было выявлено.

Анализ корреляционной матрицы показал высокую степень взаимосвязей практически для всех соотношений ПАУ за исключением  $IP/(IP+Bghi)$ . Можно сделать предположение об

**Таблица 3.** Концентрации ПАУ (мкг/кг) и коэффициенты для идентификации их природы (в числителе – диапазон данных, в знаменателе – среднее значение)\*

Объекты – разновидности ПАУ и их соотношения (маркеры)	Летучая зола московского МСЗ № 2	Зола инсинераторов по сжиганию муниципальных отходов, Япония	Зольный остаток инсинераторов для получения энергии, Нью-Йорк	Зола инсинераторов по сжиганию медицинских отходов, Тайвань	Зола инсинераторов по сжиганию биошлама, Тайвань
<b>Ph</b>	<u>520.0–165.0</u> 943	<u>11.8–305.1</u> 70.65	<u>131.0–382.0</u> 256.5	<u>9.98–3110.0</u> 873.9	<u>0.04–6.74</u> 2.73
<b>An</b>	<u>40.0–100.0</u> 65.38	<u>1.10–48.9</u> 10.6	<u>27.6–71.9</u> 49.8	<u>9.33–1280.0</u> 574.3	<u>0.03–1.01</u> 0.48
<b>Fl</b>	<u>720.0–2430.0</u> 1429.23	<u>5.7–78.0</u> 33.2	<u>135.0–408.0</u> 271.5	<u>12.3–3750.0</u> 1127.3	<u>0.02–2.36</u> 0.77
<b>Chr</b>	<u>3140.0–11240.0</u> 7269.23	<u>1.1–27.7</u> 11.1	<u>60.9–215.0</u> 137.9	<u>0.68–1640.0</u> 466.3	<u>0.01–5.72</u> 1.48
<b>Py</b>	<u>560.0–1540.0</u> 1059.23	<u>5.8–65.9</u> 27.6	<u>107.0–374.0</u> 240.5	<u>12.3–1490.0</u> 478.2	<u>0.03–2.06</u> 0.61
<b>BaP</b>	<u>990.0–3170.0</u> 1982.31	<u>0.5–17.8</u> 4.6	<u>61.2–227.0</u> 144.1	<u>1.83–1000.0</u> 273.1	<u>0.05–40.80</u> 10.65
<b>BaA</b>	<u>780.0–2260.0</u> 1540.0	<u>0.8–17.7</u> 8.2	<u>51.9–190.0</u> 120.9	<u>5.7–4920.0</u> 1848.5	<u>0.08–8.06</u> 2.14
<b>IP</b>	<u>2470.0–27900.0</u> 19069.23	<u>0.3–8.6</u> 2.95	<u>34.6–160.0</u> 97.3	<u>0.95–6050.0</u> 1328.6	<u>0.00–13.8</u> 2.89
<b>BghiP</b>	<u>6610.0–28700.0</u> 17451.54	<u>0.4–16.7</u> 3.97	<u>33.8–163.0</u> 98,4	<u>3.15–4180.0</u> 1018.9	<u>0.15–11.50</u> 2.66
<b>Ph/An</b>	<u>8.38–20.63</u> 14.75	<u>5.5–10.8</u> 7.8	<u>4.75–5.31</u> 5.03	<u>0.23–2.43</u> 1.20	<u>1.15–9.80</u> 5.83
<b>Fl/Py</b>	<u>0.92–1.94</u> 1.33	<u>0.5–1.4</u> 1.2	<u>1.09–1.26</u> 1.18	<u>1.00–8.28</u> 3.05	<u>0.60–6.32</u> 2.12
<b>An/(An+Ph)</b>	<u>0.05–0.11</u> 0.07	<u>0.08–0.15</u> 0.12	<u>0.16–0.17</u> 0.17	<u>0.29–0.82</u> 0.51	<u>0.09–0.47</u> 0.23
<b>Fl/(Fl+Py)</b>	<u>0.48–0.66</u> 0.57	<u>0.34–0.58</u> 0.53	<u>0.52–0.56</u> 0.54	<u>0.50–0.89</u> 0.67	<u>0.38–0.86</u> 0.58
<b>(Py+Fl)/(Chr+Ph)</b>	<u>0.24–0.39</u> 0.31	<u>0.40–1.64</u> 0.85	<u>1.26–1.31</u> 1.29	<u>0.33–2.33</u> 1.29	<u>0.18–0.38</u> 0.32
<b>BaA/(BaA+Chr)</b>	<u>0.14–0.26</u> 0.18	<u>0.30–0.51</u> 0.41	<u>0.46–0.47</u> 0.47	<u>0.71–0.89</u> 0.83	<u>0.35–0.89</u> 0.65
<b>IP/(IP+BaP)</b>	<u>0.14–0.61</u> 0.51	<u>0.33–0.53</u> 0.44	<u>0.50–0.51</u> 0.50	<u>0.23–0.65</u> 0.44	<u>0.00–0.94</u> 0.43

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значения, для которых выдерживаются значения границ индикаторов генезиса ПАУ.

их универсальности. На самом деле при дальнейшей обработке данных методом главных компонент (МГК) выявлена их многомерная структура.

Компонентный анализ концентраций ПАУ по всей выборке (35 проб) показал, что вся мно-

гомерная структура признаков (концентраций) объединяется в две главные компоненты с общей дисперсией 95%. На первую ГК приходится практически все концентрации с факторными нагрузками от –0.86 до –0.98, а вторая сформирована

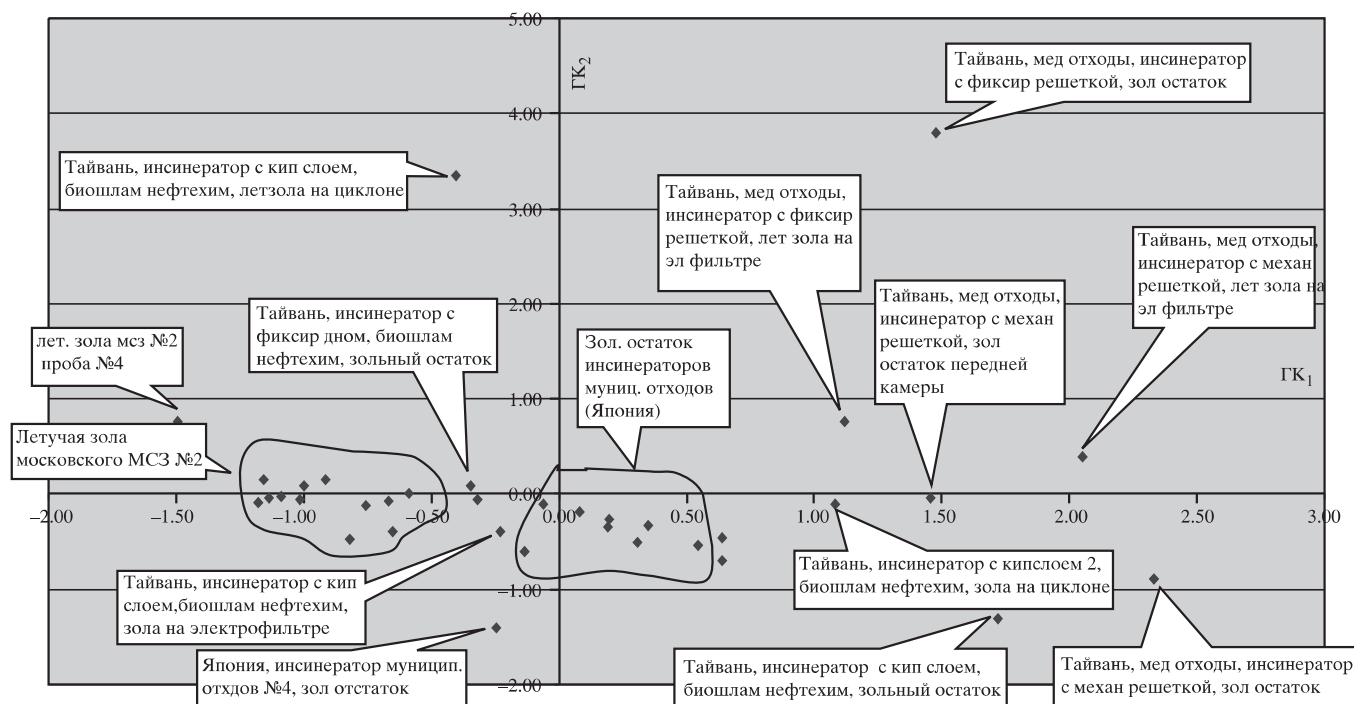


Рис. 2. Распределение объектов в плоскости  $GK_1, GK_2$ .

только концентрацией антрацена с факторной нагрузкой  $-0.91$ . Это свидетельствует о том, что с ростом концентраций суммы ПАУ увеличиваются и содержания всех соединений за исключением антрацена.

Гораздо более объективен компонентный анализ индикаторных соотношений. Три ГК извлекли 87% дисперсии при следующем распределении значимых нагрузок:

$GK_1$ :  $Ph/An$ ,  $An/(Ph+An)$ ,  $(Fl+Py)/(Chr+Ph)$ ,  $BaA/(BaA+Chr)$  – фактор соотношений легких ПАУ;

$GK_2$ :  $Fl/Py$ ,  $Fl/(Fl+Py)$  – фактор соотношений ПАУ молекулярной массы 202;

$GK_3$ :  $IP/(IP+Bghi)$  – фактор соотношений ПАУ молекулярной массой 276.

Компонентный анализ свидетельствует о более сложной структуре соотношений принятых коэффициентов, чем при сравнительном анализе (см. табл. 3). Судя по результатам анализа, коэффициенты  $An/178$ ,  $(Fl+Py)/(Cr+Ph)$  и  $BaA/228$  дублируют друг друга и имеют равные возможности по идентификации пирогенной и петрогенной природы ПАУ. Соотношения  $Fl/Py$  и  $Fl/(Fl+Py)$  также имеют родственную структуру. Рекомендуемая в работе [32] для соотношения  $Fl/Py$  область значений  $<1$ , которая должна соответствовать пиролитическому происхождению

ПАУ, скорее всего, определена ошибочно. По нашему мнению, соотношение  $>1$  как раз и соответствует пиролитическому генезису для золы сжигательных установок.

**Типизация и идентификация объектов на основе индикаторных соотношений.** Процессы преобразования ПАУ в природе весьма разнообразны, поэтому идентификация их природы возможна на основе множеств состояний как объектов, так и признаков. Несмотря на стойкий характер загрязнителей, исследуются неравновесные системы взаимодействия ПАУ с компонентами окружающей среды [10, 11, 13, 21, 22]. Неравновесность – такое же необходимое свойство, как и для многих процессов в открытых природных системах. Отсюда, универсальную меру для разграничения ПАУ исключительно пирогенной и исключительно петрогенной природы, скорее всего, установить невозможно ввиду большого разнообразия их физико-химических форм.

На рис. 2 приводится диаграмма факторных значений (собственных векторов) в плоскости двух первых факторов, которая подтверждает приведенные выше доводы о значительных различиях содержаний ПАУ и позволяет выделить группы объектов в соответствии с происхождением ПАУ в продуктах сгорания отходов. По сути это эмпирическая многомерная типизация. Достаточно четко выделяются две группы объектов: пробы золы уноса МСЗ и зольные остатки

инсинераторов муниципальных отходов Японии. Установлено, что концентрации ПАУ значительно возрастают при сжигании древесных отходов. Для японских инсинераторов это зольные остатки с другим химическим составом по сравнению с летучей золой МСЗ и с иной способностью сорбции ПАУ. Как правило, общее содержание ПАУ в золах гораздо ниже, чем в летучих формах, представленных преимущественно сажей (до 70%). Для зол необходимы свои индикаторные значения, как и величина эмиссионного фактора по сравнению с летучей золой.

Большое значение при идентификации продуктов сгорания имеют методы и интенсивность очистки отходящей золы и газов. Представленная типизация (см. рис. 2) хорошо иллюстрирует сказанное выше. Так, пробы инсинераторов, оборудованных специальными приспособлениями для более эффективного сжигания отходов и улавливания продуктами сгорания, представлены разобщенными точками, что указывает на индивидуальность химического состава отходящих ПАУ. Это косвенно свидетельствует о том, что применяемые для конкретных установок значения эмиссионных факторов определяются не только типом установки, но и режимом ее работы, а также характером сжигаемых отходов. Таким образом, технологии пиролиза таких специфических категорий как медицинские отходы должны подбираться индивидуально, исходя их вещественного состава и физико-химических свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что ПАУ могут перемещаться на расстояние несколько сот километров, загрязняя геологическую среду вдали от своего источника. Отсюда следует актуальность задачи их идентификации на основе индикаторных соотношений. Приведенные коэффициенты позволяют оценить зоны влияния техногенных объектов в различных природных средах и более точно обосновывать принадлежность ПАУ к конкретным источникам. Однако их информативность различна.

Анализ соотношений показал, что коэффициенты на основе концентраций ПАУ с четырьмя и более кольцами (масса 202 и выше) не позволяют уверенно проводить разделение источников ПАУ на пирогенные или петрогенные. ПАУ массой 178 и 228 имеют намного меньшие разности  $N_f$  между изомерами, и их соотношения менее чувствительны к различиям в источнике (петрогенные или пирогенные). Так, данные табл. 3

свидетельствуют, что сажа мусоросжигательного завода по значению  $An/178$  попала в “нефтяную” категорию. Однако в отечественных исследованиях именно эти индикаторные соотношения пользуются наибольшей популярностью [1]. Отсюда – многочисленные неопределенности в отношении генезиса ПАУ-загрязнений. Более объективно проводится интерпретация коэффициентов для ПАУ масс 202 и 276 (с максимальными различиями термодинамической стабильности изомеров). Из рассмотренных индикаторов наиболее четко идентифицировать генезис ПАУ в продуктах сгорания различных категорий отходов позволяют соотношения  $Pu/FI$  и  $Pu/(FI+Pu)$ .

Для различных природных и техногенных сред не должно быть единых граничных значений индикаторов. Попытки механического переложения границ для идентификации происхождения ПАУ в разных средах, приведенные в табл. 1, показали, что в каждом случае необходима их “индивидуальная настройка” [13, 14].

При интерпретации индикаторных соотношений необходимо вводить коррективы с учетом методики определения ПАУ (экстракции), характера анализируемой среды, возраста загрязнения, природы источника ПАУ, их концентраций и моделей поведения. В противном случае возможны значительные искажения и ошибки в определении источников загрязнений.

Максимальный эффект идентификации ПАУ в продуктах сгорания достигается при рассмотрении комплекса коэффициентов, который, однако, должен быть оптимизирован с учетом информативности индикаторов генезиса ПАУ.

Учитывая возможное число пространственно-временных состояний компонентов природной среды, а также разнообразие условий и видов источников воздействия в системе “доза – эффект”, в предлагаемые значения индикаторных коэффициентов могут быть внесены региональные и средовые коррективы.

По сравнению с почвами, грунты по отношению к ПАУ – менее защищенная компонента: они обладают малым потенциалом самоочищения вследствие малого содержания органики и отсутствия биоты. Поэтому приведенные выше нормативы нуждаются в существенной корректировке. Табл. 3 наглядно свидетельствует, что продукты сгорания явно пирогенной природы, содержащие максимально возможные количества ПАУ, оказываются менее загрязненными по сравнению с допустимым уровнем загрязнений донных отложений (грунтов). Это особенно актуально в го-

родских условиях при отсыпке искусственными грунтами строительных площадок, а также реабилитации сред в районах нефтезагрязнений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батоев В.Б., Вайсфлог Л., Венцель К.-Д. и др. Загрязнение бассейна озера Байкал: полиароматические углеводороды // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11(6). С. 837–842.
2. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глеватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.
3. Галицкая И.В., Позднякова И.А. К проблеме загрязнения подземных вод и пород зоны аэрации нефтепродуктами и ПАУ на территории города Москвы // Геоэкология. 2011. № 4. С. 337–343.
4. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. С.-Пб., 1996. 13 с. – [Электронный документ]. – URL//<http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?base=SPB;n=59281;req=doc>. – Дата обращения 15.02.2014.
5. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 226 с.
6. Смола В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения: в 2-х ч. Ч. 1. М.: Полиграфсервис, 2013. 384 с.
7. Соромотин А.В., Самсонов Д.П., Гертер О.В., Пислегин Д.В. Методические подходы к совместному анализу полиароматических соединений и суммы углеводородов старых шламовых амбаров геологоразведочных скважин // Вестн. Тюмен. ГУ. 2010. № 7. С. 210–217.
8. Фандеева Е.А., Семенов С.Ю. Разработка метода определения полициклических ароматических углеводородов в летучей золе / Актуальные проблемы экологии и природопользования. Вып. 11: Сб. научн. Тр. М.: ИД ЭНЕРГИЯ, 2009. С. 256–258.
9. Филатов Д.А., Овсянникова В.С., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К. Микробиологическое окисление высоковязких нефтей месторождений Западной Сибири // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 3. С. 15–20.
10. Хаустов А.П. Принципы самоорганизации техногенного загрязнения геологической среды углеводородами / Техногенные процессы в гидросфере (идентификация, диагностика, прогноз, управление, оптимизация и автоматизация). Второй национальный научн. форум “Нарзан-2013” 25.09.2013–27.09.2013 г., Кисловодск. Пятигорск: РИА-КМВ, 2013. С. 356–384.
11. Хаустов А.П. Техногенные системы как феномен самоорганизации материи (на примере загрязнения геологической среды углеводородами) // Литосфера. 2014. № 1. С. 105–116.
12. Хаустов А.П., Редина М.М. “Отходы – в энергию”: оценка экологических последствий с учетом супертоксичных выбросов // Энергобезопасность и энергосбережение. 2015. № 2. С. 24–37.
13. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция. Нефть. Газ. 2014. № 4(36). С. 92–97.
14. Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтепродуктов как источник токсичных загрязнений природных сред // Экология и промышленность России. 2012. № 12. С. 38–44.
15. Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтяных загрязнений геологической среды под влиянием живого вещества // Нефть. Газ. Новации. 2013. № 10. С. 22–30.
16. Incinerator Monitoring Program Screening Summary for Organic Constituents. – [Электронный документ]. – URL//<http://www.ongov.net/health/documents/2012IncineratorReport-Organics.pdf>. – Дата обращения 15.02.2014.
17. Inengite A.K., Oforka N.C., Osuji Leo C. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Environment Urbanised by Crude Oil Exploration // Environment & Natural Resources Research. 2012. V. 2. № 3. P. 62–70.
18. Khaustov A., Redina M. Justification of Optimal Methods of Rehabilitation of Geological Environment at the Leaks of Oil Products During Their Storage // SPE Arctic and Extreme Environments Conference & Exhibition (AEE 2013). Moscow, 15–16 October 2013. Conference proceedings. V. 3. P. 2440–2462.
19. Khaustov A., Redina M. Identification of Sources of Environmental Pollution at the Sites of Production, Storage and Transportation of Oil Using the PAH Indicator Ratios // SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition, 12–14 November 2014, Astana, Kazakhstan. Conference proceedings. – [Электронный ресурс]. – Society of Petroleum Engineers, 2014. 15 с.
20. Khaustov A.P., Redina M.M. Supertoxicants: Modeling of Their Formation and Distribution Caused by the Oil Spills on the Objects of Production and Transportation of Oil. SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition. Moscow, 16–18 October 2012. – [Электронный ресурс]. – Society of Petroleum Engineers, 2012. 9 с.
21. Khaustov A., Redina M. The Risks of Changes of Soils Properties at the Transformation of Oil Pollutions of Geological Environment Under the Influence of Living Matter. SPE Arctic and Extreme Environments Conference & Exhibition. Moscow, 15–16 October 2013. Conference proceedings. V. 3. P. 2292–2312.

22. Khaustov A.P., Redina M.M. Transformation of Petroleum Products in the Geological Environment Accompanying Changes in Their Bitumen Status // *Water Resources*, 2014. V. 41. № 7. P. 854–864.
23. Lee W.-J., Liow M.-Ch. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators // *Atmospheric Environment*. 2002. V. 36. P. 781–790.
24. Pampanin D.M., Sydnes M.O. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment. 2013. – [Электронный документ] – URL: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/41885.pdf>. – Дата обращения 15.02.2014.
25. Sakari M. Depositional History of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Reconstruction of Petroleum Pollution Record in Peninsular Malaysia // *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*. Ed. Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng. InTech. 2011. 472 p.
26. Sato M., Tojo Y., Matsuo T., Matsuto T. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in bottom ashes from some Japanese waste incinerators and simple estimation of their fate in landfill // *Sustain Environ. Res*. 2011. V. 21(4). P. 216–227.
27. Soclo H.H., Garrigues P., Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas // *Mar. Pollut. Bull*. 2000. V. 40. P. 387–396.
28. Takada H., Onda T., Harada M., Ogura N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from Tokyo metropolitan area // *Science of the Total Environment*. 1991. V. 107. P. 45–69.
29. Thuens S., Blodau C., Wania F., Radke M. Comparison of Atmospheric Travel Distances of Several PAHs Calculated by Two Fate and Transport Models (The Tool and ELPOS) with Experimental Values Derived from a Peat Bog Transect // *Atmosphere*. 2014. V. 5(2). P. 324–341.
30. Țigănuș D., Coatu V., Lazăr L. et al. Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector // *Cercetări Marine*. 2013. V. 43. P. 187–196.
31. Wang L.-C., Lin L.-F., Lai S.-O. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from fluidized and fixed bed incinerators disposing petrochemical industrial biological sludge // *J. of hazardous Materials*. 2009. V. 168. P. 438–444.
32. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Organic Geochemistry*. 2002. V. 33. P. 489–515.

## REFERENCES

1. Batoev, V.G., Weissflog, L., Wenzel, K.-D., et al. *Zagryaznenie basseina ozera Baikal: poliaromaticheskie uglevodorody* [Pollution of Lake Baikal basin: polyaromatic hydrocarbons]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*, 2003, no. 11(6), pp. 837–842 (In Russian).
2. Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., and Kondratenok, B.M. *Politsiklicheskie aromatische uglevodorody v podzolistykh i torfyanisto-podzolisto-gleevatykh pochvakh fonovykh landshaftov* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in podzolic and peaty-podzolic-gleyic soils of the background landscapes]. *Pochvovedenie*, 2007, no. 3, pp. 282–291 (In Russian).
3. Galitskaya, I.V. and Pozdnyakova, I.A. *K probleme zagryazneniya podzemnykh vod i porod zony aeratsii nefteproduktami i PAU na territorii goroda Moskvy* [To the problem of pollution of groundwater and aeration zone deposits with oil products and PAH in the Moscow territory]. *Geoekologiya*, 2011, no. 4, pp. 337–343 (In Russian).
4. *Normy i kriterii otsenki zagryaznennosti donnykh otlozhenii v vodnykh ob'ektakh Sankt-Peterburga. Regionalnii normativ* [Standards and criteria of assessing pollution of bottom sediments in the water bodies of St. Petersburg. Regional standard]. St. Petersburg, 1996, 13 p. (In Russian). Available at: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?base=SPB;n=59281;req=doc> (accessed 20.01.2015).
5. Rovinskii, F.Ya., Teplitskaya, T.A., and Alekseeva, T.A. *Fonovi monitoring politsiklicheskih aromatischeki uglevodorodov* [Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons]. Leningrad, Gydrometeoizdat Publ., 1988, 226 p. (In Russian).
6. Smola, V.I. *PAU v okruzhayushchey srede: problemy i resheniya* [PAH in the environment: problems and solutions], in 2 parts. Part 1. Moscow, Poligraf servis Publ., 2013, 384 p. (In Russian).
7. Soromotin, A.V., Samsonov, D.P., Gerter, O.V., and Pislegin, D.V. *Metodicheskie podhody k sovmestnomu analizu poliaromaticheskikh soedinenii i summy uglevodorodov starykh shlamovykh ambarov geologorazvedochnykh skvazhin* [Methodic approaches to the combined analyzes of polyaromatic compounds and total hydrocarbons of the old slime pits of exploration wells]. *Vestnik Tyumeskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2010, no. 7, pp. 210–217 (In Russian).
8. Fandeeva, E.A., and Semenov, S.Yu. [Development of the method of identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash]. *Actual'nye problemy ekologii i prirodopol'zovaniya. Sb. Nauchn. trudov, vyp. 11* [Collection of articles "Actual problems in ecology and nature management"], Vol. 11, Moscow, "Energiya" Publ., 2009, pp. 256–258 (In Russian).
9. Filatov, D.A., Ovsyannikova, V.S., Svarovskaya, L.I., and Altunina, L.K. *Mikrobiologicheskoye okislenie vysokovyazkikh neftei mestorozhdenii Zapadnoi Sibiri*

- [Microbiological oxidation of high-viscosity oils from the oil fields of Western Siberia]. *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2014, no. 3, pp. 15–20 (In Russian).
10. Khaustov, A.P. [Principles of self-organization of the technogenic pollution of the geological environment with hydrocarbones]. *Tekhnogennye protsessy v gidrolitosfere (identifikatsiya, diagnostika, prognoz, upravlenie, optimizatsia i avtomatizatsya. Vtoroi natsionalnyi nauchnyi forum "Narzan-2013"* [Proc. 2nd National Sci. Forum "Narzan-2013" Technogenic processes in hydrolythosphere (identification, diagnostic, forecasting, management, optimization and authomatization)]. Kislovodsk, Pyatigorsk, RIA-KMW Publ., 2013, pp. 356–384 (In Russian).
  11. Khaustov, A.P. *Tekhnogennye sistemy kak fenomen samoorganizatsii materii (na primere zagryazneniya geologicheskoi sredy uglevodorodami* [Technogenic systems as a phenomenon of self-organization) of matter (a case of geological environment pollution with hydrocarbons)]. *Litosfera*, 2014, no. 1, pp. 105–116 (In Russian).
  12. Khaustov, A.P., and Redina, M.M. "Otkhody v energiyu": otsenka ekologicheskikh posledstviy s uchetom supertoksichnykh vybrosov ["Waste to energy": assessment of environmental consequences taking into account the supertoxic emissions]. *Energobezopasnost' i energosberezhenie*, 2015, no. 2, pp. 24–37 (In Russian).
  13. Khaustov, A.P., and Redina, M.M. *Politsiklicheskie aromatische uglevodorody kak geokhimicheskie markery nefyanogo zagryazneniya okruzhayushchei sredy* [Polycyclic aromatic hydrocarbons as geochemical markers of oil pollution in the environment]. *Ekspozitsiya. Neft'. Gaz.*, 2014, no. 4(36), pp. 92–97 (In Russian).
  14. Khaustov, A.P., and Redina, M.M. *Transformatsiya nefteproduktov kak istochnik toksichnykh zagryaznenii prirodnykh sred* [Transformation of oil products as a source of toxic pollution in natural environments]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2012, no. 12, pp. 38–44 (In Russian).
  15. Khaustov, A.P., and Redina, M.M. *Transformatsia neftyanykh zagryaznenii geologicheskoi sredy pod vliyaniem zhivogo veshchestva* [Transformation of oil pollution in the geological environment under the influence of the living matter]. *Neft'. Gas. Novatsii.*, 2013, no. 10, pp. 22–30. (In Russian).
  16. Incinerator Monitoring Program Screening Summary for Organic Constituents. Available at: <http://www.ongov.net/health/documents/2012IncineratorReportOrganics.pdf>. – (accessed at 15.02.2014).
  17. Inengite, A.K., Oforka, N.C., and Osuji, L.C. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in an environment urbanized by crude oil exploration. *Environment & Natural Resources Research*, 2012, Vol. 2, no. 3, pp. 62–70.
  18. Khaustov, A. and Redina, M. Justification of optimal methods of rehabilitation of geological environment at the leaks of oil products during their storage. *Proc. SPE Arctic and Extreme Environments Conference & Exhibition (AEE 2013)*. Moscow, 15–16 October 2013, Vol. 3, pp. 2440–2462.
  19. Khaustov, A. and Redina, M. Identification of sources of environmental pollution at the sites of production, storage and transportation of oil using the PAH indicator ratios. *Proc. SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition*, 12–14 November 2014, Astana, Kazakhstan. Society of Petroleum Engineers, 2014, 15 p.
  20. Khaustov, A.P. and Redina, M.M. Supertoxicants: modeling of their formation and distribution caused by the oil spills on the objects of production and transportation of oil. *Proc. SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition*. Moscow, 16–18 October 2012. Society of Petroleum Engineers, 2012, 9 p.
  21. Khaustov, A., and Redina, M. The risks of changes of soils properties at the transformation of oil pollutions of geological environment under the influence of living matter. *Proc. SPE Arctic and Extreme Environments Conference & Exhibition*. Moscow, 15–16 October 2013, Vol. 3, pp. 2292–2312.
  22. Khaustov, A.P., and Redina, M.M. Transformation of petroleum products in the geological environment accompanying changes in their bitumen status. *Water Resources*, 2014, Vol. 41, no. 7, pp. 854–864.
  23. Lee, W.-J., Liow, M.-Ch. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. *Atmospheric Environment*, 2002, Vol. 36, pp. 781–790.
  24. Pampanin, D.M. and Sydnes, M.O. Polycyclic aromatic hydrocarbons a constituent of petroleum: presence and influence in the aquatic environment. 2013. Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/41885.pdf>. (accessed at 15.02.2014).
  25. Sakari, M. Depositional history of polycyclic aromatic hydrocarbons: reconstruction of petroleum pollution record in Peninsular Malaysia. Organic pollutants, ten years after the Stockholm Convention – environmental and analytical update. Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng, Eds, InTech. 2011. 472 p.
  26. Sato, M., Tojo, Y., Matsuo, T., and Matsuto, T. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in bottom ashes from some Japanese waste incinerators and simple estimation of their fate in landfill. *Sustain. Environ. Res.*, 2011, Vol. 21(4), pp. 216–227.
  27. Soclo, H.H., Garrigues, P., and Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.*, 2000, Vol. 40, pp. 387–396.
  28. Takada, H., Onda, T., Harada, M., and Ogura, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocar-

- bons (PAHs) in street dust from Tokyo metropolitan area. *Science of the Total Environment*, 1991, Vol. 107, pp. 45–69.
29. Thuens, S., Blodau, C., Wania, F., and Radke, M. Comparison of atmospheric travel distances of several PAHs calculated by two fate and transport models (the tool and ELPOS) with experimental values derived from a peat bog transect. *Atmosphere*, 2014, Vol. 5(2), pp. 324–341.
30. Țigănuș D., Coatu V., Lazăr L. et al. Identification of the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Romanian Black Sea sector. *Cercetări Marine*, 2013, Vol. 43, pp. 187–196.
31. Wang, L.-C., Lin, L.-F., and Lai, S.-O. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from fluidized and fixed bed incinerators disposing petrochemical industrial biological sludge. *J. of hazardous Materials*, 2009, Vol. 168, pp. 438–444.
32. Yunker, M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, Vol. 33, pp. 489–515.

## INDICATOR RATIOS OF THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON CONCENTRATIONS FOR GEOENVIRONMENTAL STUDIES IN NATURAL AND TECHNOGENIC OBJECTS

A. P. Khaustov, M. M. Redina

*Ecological Faculty, Peoples' Friendship University of Russia,  
115093 Podolskoye shosse 8/5, Moscow, Russia.  
E-mail: akhaustov@yandex.ru, redina@yandex.ru*

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are the object of study. Due to their physicochemical properties and taking into account their prevalence in the analyzed objects, PAH are considered as markers of environmental pollution processes. The role of PAHs in geocological research is substantiated. The aim of the study is to establish the PAH suitability for identifying combustion products in geoenvironmental studies. For this purpose, the indicator ratios used for the identification of PAH origin were examined; the most important physicochemical, chemical and microbiological processes that change their concentrations in the environment were briefly summarized; and the indicator ratios of PAH were calculated for samples of waste combustion products using various Russian and foreign incinerators.

The indicator ratios of PAH concentrations widely adopted in the foreign studies were used as a method of identifying the PAH source. The reliability of indicator ratios was assessed taking into account their stability in the environment, as well as regional and seasonal specifics.

As a result, we have identified the most precise indicators for revealing combustion products of municipal and medical waste. The indicators allow us to estimate the impact zone of technogenic objects in different environments and to substantiate more precisely the particular sources of PAH. However, the informativeness of indicators varies. Among the considered concentration ratios, only that of pyrene and fluoranthene permits to identify most reliably the origin of PAHs in waste combustion products. The maximal effect of PAH genesis identification in the combustion products is achieved upon considering complex coefficients.

**Keywords:** *polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), geochemical markers, stability of PAH, petrogenic, pyrogenic, genesis.*