

УДК 504.4.05:621.182.004 (571.16)

ОЦЕНКА АЭРОТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТЯХ УГОЛЬНЫХ И НЕФТЯНЫХ КОТЕЛЬНЫХ ПО СОСТОЯНИЮ СНЕГОВОГО ПОКРОВА (НА ПРИМЕРЕ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ)

Таловская Анна Валерьевна¹,
talovskaj@yandex.ru

Язиков Егор Григорьевич¹,
yazikoveg@tpu.ru

Шахова Татьяна Сергеевна¹,
tatyagnags29@yandex.ru

Филимоненко Екатерина Анатольевна¹,
filimonenkoea@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью исследования слабо изученной специфики влияния локальных котельных, использующих различный вид топлива, на загрязнение прилегающей к ним территории.

Цель работы: качественная и количественная оценка уровня аэротехногенного загрязнения в окрестностях локальных угольной и нефтяной котельных по данным изучения микроэлементного состава твердой фазы снегового покрова.

Методы исследования: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, статистические методы.

Результаты. Определено, что в окрестностях угольной котельной величина пылевой нагрузки превышает в 3 раза фоновую пылевую нагрузку и в 2 раза среднюю величину пылевой нагрузки для Томской области. В окрестностях нефтяной котельной пылевая нагрузка находится на уровне фона и средней величины для области. Техногенная геохимическая специализация твердой фазы снегового покрова в окрестностях угольной котельной проявляется в повышенных уровнях накопления (3–25 фона) и среднесуточного выпадения (3–125 фона) Cd, Sb, Mo, Pb, Sr, Ba, Ni, Mo, Zn и Co. Высокое относительно фона содержание данных микроэлементов в твердой фазе снегового покрова формирует средний уровень загрязнения и умеренно опасную экологическую ситуацию в окрестностях угольной котельной. Для твердой фазы снегового покрова из окрестностей нефтяной котельной специфичными элементами можно считать V, Ni и Sb, уровень накопления и среднесуточное выпадение этих элементов определено на уровне от 3 до 8 фонов. В окрестностях данной котельной сформирован низкий уровень загрязнения и неопасная экологическая ситуация по уровню накопления микроэлементов в твердой фазе снегового покрова по сравнению с фоном. Величина суммарного показателя имиссии микроэлементов статистически значимо выше в окрестностях угольной котельной по сравнению с аналогичным показателем в окрестностях нефтяной котельной. Исследование проб с помощью сканирующей электронной микроскопии позволило определить металлосодержащие фазы некоторых выявленных элементов-индикаторов, по размерам относящиеся к крупным (размером от 2,5 до 10 мкм) и мелким (размером менее 2,5 мкм) частицам, способные проникать в респираторные органы человека.

Выводы. Сравнительный анализ показал, что в окрестностях угольной котельной сформирована более опасная экологическая ситуация по сравнению с окрестностями нефтяной котельной. Это связано не только с деятельностью самой угольной котельной, но и с ветровым переносом от открытого угольного склада. Выявленные элементы-индикаторы, а также их металлосодержащие фазы в твердой фазе снегового покрова с высокой долей вероятности отражают геохимическую специализацию используемого топлива, зольных уносов котельных, особенности сгорания топлива, а также могут быть связаны с физико-химическими процессами в атмосферном воздухе и снеговом покрове. Определённые элементы-индикаторы и их металлосодержащие фазы в твердой фазе снегового покрова могут использоваться при идентификации источников загрязнения.

Ключевые слова:

Снеговой покров, микроэлементы, угольная котельная, нефтяная котельная, техногенез, металлосодержащие фазы.

Введение

Одним из главных антропогенных источников выбросов является сжигание ископаемого топлива (уголь, нефть, мазут, природный газ). В связи с тем, что объекты теплоэнергетики, использующие уголь, находятся на первом месте по объемам выбросов твердых частиц, а использующие жидкое топливо – на втором месте [1, 2], актуальным является изучение размеров и состава выбрасываемых частиц. В настоящее время основное внимание уделяется изучению выбросов объектов теплоэнергетики, которые расположены на промышленно-урбанизированных терри-

ториях. Во время сжигания различных типов топлива выбрасываются твердые частицы с различным химическим составом и размером, зависящие от условий сжигания и химического состава топлива [3]. В результате сжигания ископаемого топлива в атмосферный воздух поступают преимущественно мелкие (диаметр менее 2,5 мкм) и ультрамелкие (диаметр менее 0,1 мкм) частицы [1], содержащиеся в своем составе токсичные микроэлементы [4–6]. Они способны проникать в легкие и оказывать серьезное воздействие на респираторную, сердечно-сосудистую и нервную системы [7–9].

На сегодняшний день менее изученным остается вопрос об уровне аэротехногенного загрязнения в окрестностях локальных котельных, расположенных в сельских населённых пунктах и являющихся основными источниками загрязнения воздуха в этих местах. Хотя сельские котельные являются маломощными котельными, однако поступление твердых выбросов достигает несколько десятков тонн в год. Например, было рассчитано, что количество валовых выбросов твердых частиц от сжигания угля изменяется от 10,2 до 81,8 т/год в зависимости от установленной мощности локальных котельных в Томской области [10]. Анализ химического состава и форм нахождения токсичных микроэлементов в выбросах, поступающих от локальных котельных, на данный момент не осуществляется. Следовательно, появляется необходимость получения новых данных об элементах-индикаторах техногенного воздействия маломощных локальных котельных, использующих различные виды топлива.

Для восполнения пробела такого рода исследований нами в качестве модельных объектов были выбраны угольная и нефтяная котельные, расположенные в районах Томской области. Выбор обоснован тем, что в большинстве сельских населённых пунктов области теплоснабжение обеспечивается котельными, на которых используется в основном уголь и нефть. В данной работе для анализа были выбраны As, Hg, Cd, Se, Pb, Zn, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr, Ba, V, Mn, Sr и W как наиболее токсичные элементы согласно российскому общетоксикологическому ГОСТу 17.4.1.02.83 [11] и Программе ООН по окружающей среде (ЮНЕП).

Снеговой покров является одним из наиболее информативных объектов при выявлении аэротехногенного загрязнения территории, что показано многими авторами [12–16], а также нашими исследованиями в окрестностях различных предприятий г. Томска и на территории сельских населённых пунктов Томской области [17–21].

Для получения новых данных качественной и количественной оценки уровня аэротехногенного загрязнения в окрестностях локальных угольной и нефтяной котельных на основе изучения снегового покрова нами решались следующие задачи: 1) определение уровня пылевой нагрузки в окрестностях изучаемых котельных; 2) выявление экологически наиболее опасных элементов-загрязнителей (элементов-индикаторов), имеющих максимальные величины выпадения и накопления в твердой фазе снегового покрова в зависимости от типа используемого топлива; 3) определение металлосодержащих фаз и их морфологических характеристик; 4) установление уровня загрязнения микроэлементами в окрестностях угольной и нефтяной котельных.

Характеристика объектов исследований

Для получения информации о составе твердой фазы снегового покрова нами были выбраны ко-

тельные, расположенные в населённых пунктах Асиновского и Шегарского районов Томской области. В населённом пункте Асиновского района, где проводились исследования, расположена только угольная котельная, которая обслуживает три объекта: школу, гараж и административное здание. В технологическом процессе котельной используется уголь Кузнецкого бассейна. Высота трубы составляет 20 м. Количество котлов – 2 шт. Расход топлива в год – 416 т. Фактическая годовая выработка тепла – 7700 Гкал/год. В населённом пункте Шегарского района, где проводились исследования, расположена только нефтяная котельная, обслуживающая психоневрологический интернат. Котельная функционирует на сырой нефти, поступающей с молчановской НПС, которая входит в состав нефтепровода Александровское–Анжеро-Судженск. Высота трубы составляет 24 м. Количество котлов – 2 шт. Выработка тепловой энергии – 6674 Гкал/год.

С метеорологических позиций выбросы вышеобозначенных котельных распространяются на частный сектор и близко расположенные объекты социальной инфраструктуры согласно преобладающему направлению ветра. Особенности циркуляции атмосферы обуславливают преобладание юго-западных и южных ветров. Зимой в области господствуют ветры южной четверти: южные, юго-восточные и юго-западные.

Методика исследования

Отбор проб снегового покрова проводили в конце февраля 2016 г., до периода снеготаяния. Выбор пунктов отбора проб снегового покрова осуществляли в соответствии с нормативным документом [22]. Расположение пунктов отбора проб обусловлено следующими факторами: 1) преобладающее направление ветра; 2) высота трубы котельной; 3) доступность к месту отбора; 4) неизменный снеговой покров; 5) удаленность на 20–30 м от дорог для исключения влияния выбросов автотранспорта; 6) удаленность от домов с печным отоплением для исключения их влияния. Все пункты отбора проб в окрестностях изучаемых котельных были расположены за пределами границ промышленной территории котельных.

В окрестностях угольной котельной пункты отбора проб были расположены в северо-восточном направлении на расстоянии 50, 120 и 210 м от труб котельной; северном – 30, 100 и 200 м; северо-западном – 100 и 230 м; юго-восточном – 100 и 250 м и юго-западном – 100 и 180 м (рис. 1, а). Следует отметить, что пункт отбора проб в 50 м в северо-восточном направлении от котельной был расположен во дворе школы, а пункт отбора в 30 м в северном направлении – вблизи открытого угольного склада. Всего было отобрано 12 проб снегового покрова.

В окрестностях нефтяной котельной пункты отбора были расположены в северо-восточном направлении на расстоянии 50, 150 и 250 м от труб

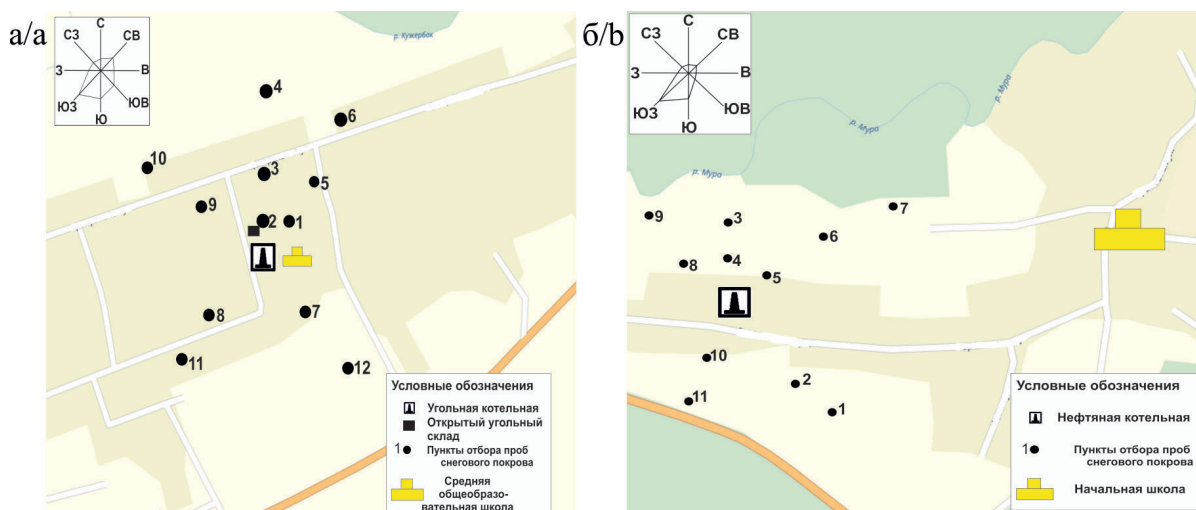


Рис. 1. Схема отбора проб снега в окрестностях: а) угольной котельной; б) нефтяной котельной (карты 2GIS, с дополнениями авторов)

Fig. 1. Location of snow sampling in the vicinity of: a) coal-fired boiler house; b) oil-fired boiler house (map 2GIS with additions of the authors)

котельной; северном – 50 и 150 м; северо-западном – 100 и 200 м; юго-восточном – 200 и 300; южном – 100 и 200 м (рис. 1, б). Всего было отобрано 11 проб снежного покрова.

Отбор и подготовку проб снега проводили в соответствии с нормативным документом [22], опубликованными работами различных исследователей [12, 13, 15, 23] и с учетом нашего опыта работы [17–21]. Пробы снега отбирали методом шурфа на всю глубину снежного покрова за исключением 5-см слоя над почвой. Вес проб изменялся от 16 до 18 кг. Пробы помещали в полиэтиленовые пакеты и доставляли в лабораторию, где помещали в пластиковые контейнеры и растапливали при комнатной температуре в течение суток. Затем часть отстоянной чистой снеговой воды (5–6 л) сливалась, тогда как оставшаяся часть воды была профильтрована через беззольные фильтры типа «синяя лента» для получения твердой фазы снежного покрова. Эта фаза представляет собой взвешенные частицы в снеговой воде. Затем на фильтре твердая фаза была просушена при комнатной температуре, просеяна через сито с диаметром ячейки 1 мм и взвешена.

Для анализа на элементный состав были подготовлены пробы, максимально приближенные к изучаемым котельным: 8 проб из окрестностей угольной котельной и 7 проб – нефтяной котельной. Содержание As, Cd, Se, Pb, Zn, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr, Ba, V, Mn, Sr и W в пробах было определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в аккредитованной лаборатории Химико-аналитического центра «ПЛАЗМА» (г. Томск). Исследования выполняли на масс-спектрометре Elan DRC-E фирмы PerkinElmer Instruments LL S (США). Точность анализа ICP-MS соответствует 5 % при высокой правильности, обеспечиваемой контрольными измерениями госу-

дарственных стандартных образцов состава (ГСО) и аттестованными методиками анализа.

Содержание Hg в пробах определяли атомно-абсорбционной спектроскопией (метод пиролиза) в лаборатории микроэлементного состава природных сред МИНОЦ «Урановая геология» (ТПУ, г. Томск). Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре РА-915+ («ЛЮМЭКС», Россия) с помощью пиролизической приставки ПИРО-915, с зеемановской коррекцией с использованием пакета программ RA915P (ПНД Ф 16.1:2.23–2000). Граница относительной погрешности измерений составила 25 %.

В пробах для выявления металлосодержащих частиц и их морфологических особенностей использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования выполняли в лаборатории электронно-оптической диагностики МИНОЦ «Урановая геология» на электронном сканирующем микроскопе (S-3400N фирмы Hitachi, Япония) с энергодисперсионной приставкой для микроанализа (Bruker XFlash 4010, Германия) для проведения рентгеноспектрального анализа. Элементный состав частиц определяли с помощью программы EDAX Esprit, которая основана на полуквантовом элементном анализе с 10–15%-й ошибкой анализа в зависимости от определяемого элемента.

Методика обработки данных, согласно работам [12, 13, 23], включала расчеты следующих показателей: пылевая нагрузка (P_n , мг/м² в сутки) – по формуле $P_n = P_o / St$, где P_o – масса взвеси на фильтре, мг; S – площадь шурфа, м²; t – время от даты снегопада до даты отбора проб, сутки; величина среднесуточного выпадения каждого микроэлемента на поверхность снежного покрова ($P_{общ}$, мг/км² в сутки) – по формуле $P_{общ} = C \cdot P_n$, где C – концентрация элемента в пробе твердой фазы снегово-

го покрова, мг/кг. Для выявления аномального содержания микроэлементов и их среднесуточного выпадения над фоном определяли, соответственно, коэффициент концентрации (K_c) по формуле $K_c = C/C_\phi$ и коэффициент превышения выпадений над фоном (K_p) по формуле $K_p = P_{\text{общ}}/P_\phi$. В качестве локальных фоновых значений использовали полученные нами ранее данные на полигоне «Фоновый» Института оптики атмосферы СО РАН (г. Томск), в 70 км от г. Томска [19, 20].

Атмотехногенную нагрузку на изучаемые территории оценивали двумя суммарными показателями – загрязнение снегового покрова элементами Z_c и имиссии элементов Z_p (потока элементов из атмосферы), которые представляют собой сумму K_c и K_p соответственно: $Z_c = \sum K_c - (n-1)$; $Z_p = \sum K_p - (n-1)$, где n – число химических элементов в данной выборке с аномальной величиной K_c или K_p (с учетом флуктуаций фона в качестве аномального обычно принимается значение $\geq 1,5$). При условии K_c или $K_p \geq 1,5$ источником элемента являются локальные объекты, а в противоположном случае – региональные. Степень экологической опасности загрязнения территории определяли в зависимости от значений Z_c и Z_p для твердой фазы снегового покрова и пылевой нагрузки P_n согласно градациям [12, 23] с изменениями [13].

При выполнении аналитических исследований содержания некоторых элементов в пробах были определены в концентрациях ниже предела обнаружения анализа. Такие значения заменялись величиной половины предела обнаружения анализа. Аномальные содержания W в пробе из окрестностей нефтяной котельной, V и Sb в пробах из окрестностей угольной котельной были заменены на средние значения по выборке, чтобы избежать оценки точечного загрязнения и искусственного завышения среднего содержания элемента в выборке.

Статистическая обработка и анализ данных проводили посредством программного обеспечения STATISTICA 7.0 и Microsoft Excel. Корреляция между содержанием микроэлементов в пробах характеризовалась ранговым коэффициентом корреляции Спирмена. Оценка различий двух выборок по вышеуказанным эколого-геохимическим показателям проводилась с помощью критериев Колмогорова–Смирнова и Манна–Уитни [24]. Определение элементов-индикаторов в твердой фазе снегового покрова из окрестностей угольной и нефтяной котельных проводилось по эколого-геохимическим показателям – K_c и K_p (значения ≥ 3 [12, 23]), а также по величине уровня значимости различия двух выборок по содержанию микроэлементов в твердой фазе снегового покрова и среднесуточного выпадения микроэлементов согласно работе [24]. Степень значимости отличия двух выборок по сравниваемым параметрам распределения качественно определяется по уровню значимости (p-level): не значимые (p-level $\geq 0,100$), слабо значимые ($0,100 > \text{p-level} \geq 0,050$), статистически зна-

чимые ($0,050 > \text{p-level} \geq 0,010$), сильно значимые ($0,010 > \text{p-level} \geq 0,001$), высоко значимые ($0,001 > \text{p-level}$) различия [24].

Результаты и их обсуждение

Угольная котельная

Анализ данных показал, что в окрестностях угольной котельной величина пылевой нагрузки изменяется от 5,2 до 112, при средней величине 24,4 мг/м² в сутки (рис. 2). Минимальные величины пылевой нагрузки были выявлены в пунктах отбора, расположенных в юго-западном и юго-восточном направлениях от труб котельной. Максимальные величины пылевой нагрузки приходятся на пункт отбора проб во дворе школы, а именно в 50 м на северо-восток от трубы котельной (82,2 мг/м² в сутки), а также в 30 м на север от трубы, где также расположен открытый склад угля (112 мг/м² в сутки). Средняя величина пылевой нагрузки в 3 раза превышает локальный (6,1 мг/м² в сутки [20]) и региональный фон (7 мг/м² в сутки [17]), в 2 раза – среднюю величину для области (11,0 мг/м² в сутки [20]) и соответствует низкому уровню загрязнения согласно нормативной градации (< 200 мг/м² в сутки [12, 13, 23]).

Величина пылевой нагрузки превышает локальный и региональный фон в 11 и 16 раз в пунктах отбора проб в 50 м в северо-восточном и 30 м в северном направлениях от трубы котельной, вблизи угольного склада.

В пробах твердой фазы снегового покрова из окрестностей угольной котельной проявляется вариабельность содержания элементов (рис. 3, а), что может свидетельствовать о наличии точечных аномалий с очень высоким содержанием элементов. В пробах было определено, что Sb ($K_c=24,8$), а также Cd, Sr, Ba и Zn составляют группу элементов с высоким накоплением элементов ($K_c=3,0...7,2$) по средним значениям коэффициентов концентрации (табл. 1). Максимальные накопления Sb ($K_c=27,9...37,7$) были определены в пробах, отобранных в 30, 100 и 200 м на север от труб котельной. Кроме того, в пункте отбора в 30 м от труб также расположен открытый угольный склад. В пробах, отобранных в 30 и 100 м на север от труб котельной, также выявлено повышенное накопление Cd ($K_c=8,9$ и $8,7$ соответственно) и Ba ($K_c=5,2$ и $5,7$). В пробах, отобранных в 50 м на северо-восток и 30 м на север от трубы котельной, было определено высокое накопление Ni ($K_c=6,2$ и $4,7$ соответственно), Sr ($K_c=7,1$ и $7,8$), Mo ($K_c=4,4$ и $4,8$), Ba ($K_c=5,7$ и $5,2$), Co ($K_c=5,2$ и $5,2$).

Суммарный показатель загрязнения составляет в среднем 47,8, что соответствует среднему уровню загрязнения и умеренно опасной для здоровья человека экологической ситуации ($Z_c=32...64$ [12, 13, 23]). Наибольший вклад в загрязнение вносят Sb, Cd, Sr, Ba и Zn. Максимальные значения Z_c в пределах того же уровня загрязнения характерны для следующих пунктов отбора: в 30 м на север от труб котельной, где еще расположен от-

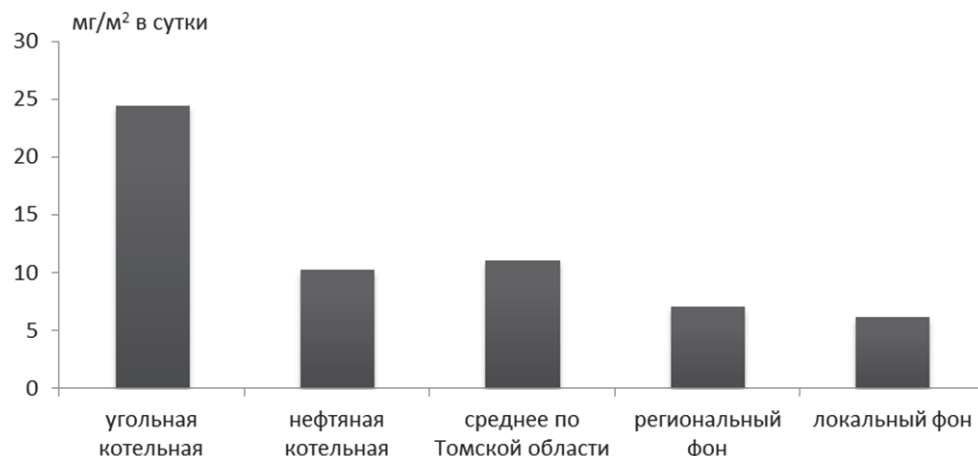


Рис. 2. Величина пылевой нагрузки в окрестностях угольной и нефтяной котельных (среднее по Томской области, локальный фон [20], региональный фон [17])

Fig. 2. Dust load in the vicinity of coal-fired and oil-fired boiler houses (average value for Tomsk region and local background according [20] and region background according [17])

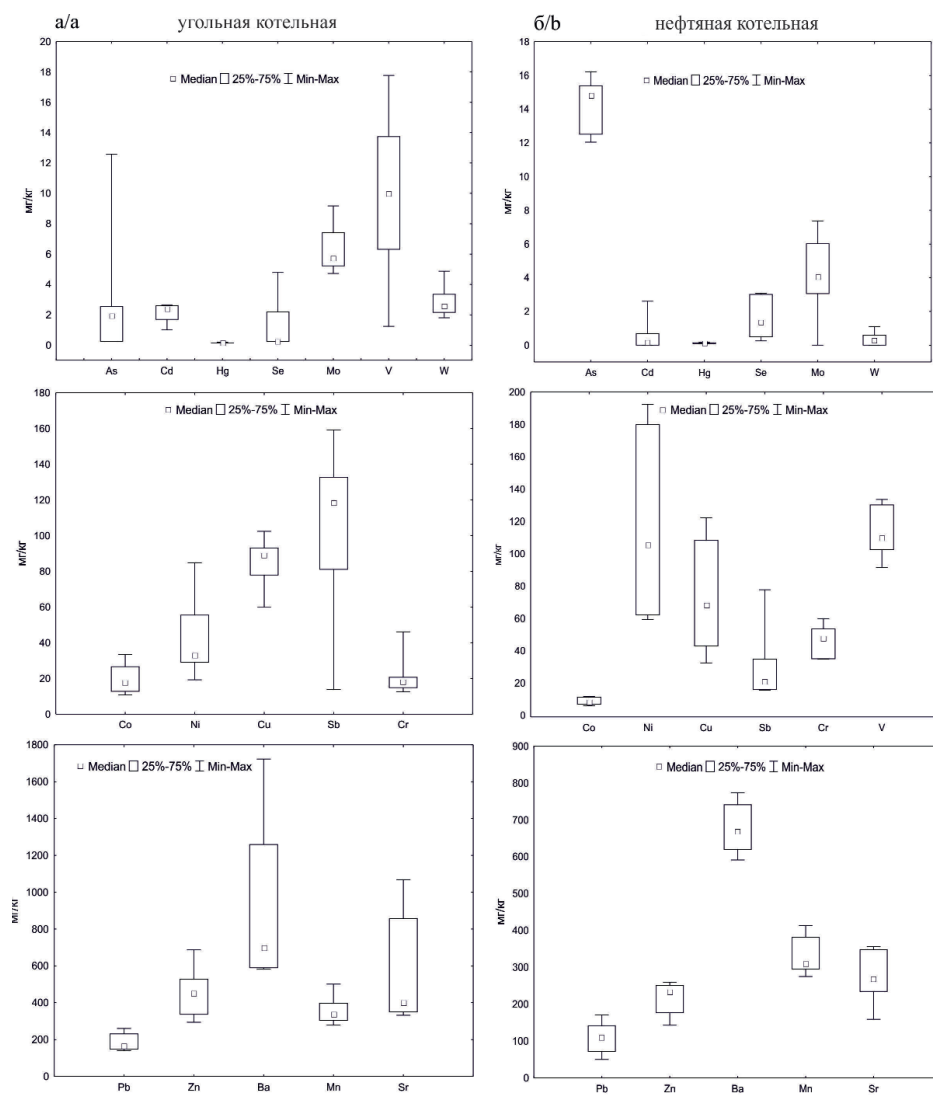


Рис. 3. Диаграммы размаха содержания микроэлементов в пробах твердой фазы снежного покрова в окрестностях: а) угольной котельной; б) нефтяной котельной

Fig. 3. Diagrams of trace elements concentration in solid phase of snow in the vicinity of: а) coal-fired boiler house; б) oil-fired boiler house

крытый склад угля, и 200 м на север от труб (62,9 и 60,0 соответственно).

Наибольшие превышения среднего значения среднесуточного выпадения элементов над фоном наблюдаются для Sb ($K_p=120$), а также для Sr, Mo, Cd, Ni, Ba, Zn и Co ($K_p=21,7...38,7$) (табл. 2). Значения среднесуточного выпадения данных элементов неоднородны в окрестностях котельной (рис. 4, а). Например, среднесуточное выпадение Sb изменяется от 8,6 до 540 мг/км² в сутки. Меньшее значение K_p (от 3,4 до 11,9) определено для остальных элементов. Только среднесуточное выпадение Se не превышает фоновое значение.

Суммарный показатель имиссии элементов, определяемый величиной Z_p , составляет 349 и соответствует низкому уровню загрязнения с неопасной экологической ситуацией ($Z_p < 1000$ [12, 13, 23]). Наибольший вклад в данный показатель вносит среднесуточное выпадение Sb, Sr, Mo, Cd, Ni, Ba, Zn и Co. Средний уровень загрязнения с умеренно опасной экологической ситуацией ($Z_p=1443$) характерен для пункта отбора в 100 м на север от труб котельной и сформировано за счет высокого относительно фона среднесуточного выпадения Sb ($K_p=539$), Cd ($K_p=172$), Sr ($K_p=150$), Co и Ba ($K_p=100$).

По результатам корреляционного анализа в пробах были выявлены коэффициенты корреляции (r) между некоторыми парами элементов ($r > 0,7$), что свидетельствует о сильной взаимосвязи этих элементов и предполагает их единый источник поступления (табл. 3).

Например, типичный элемент Ba в выбросах от сжигания угля [8] образует сильные связи с Ni, Sr и Co. Также Ni образует сильные связи с Pb, Sr и Co, а Sr – с Co. Следует отметить, что значения $K_c=3$ для Ba, Ni и Co и $K_c=4$ для Sr. Видимо, этим также можно объяснить ассоциации между этими элементами. Обращает на себя внимание сильная

отрицательная связь между Pb и Mo, Se и V, Se и W, что может свидетельствовать о разных источниках их поступления.

Изучение проб, отобранных в 30 и 50 м от котельной, где расположена также и школа, с помощью СЭМ позволило выявить в них некоторые металлосодержащие фазы (табл. 4). В пробах были обнаружены частицы сульфата Ba, сульфида Pb и сульфида Cu. Кроме того, Ba был выявлен в качестве примеси в Al-Si-сферулах (рис. 5, а) и шлаковых алюмосиликатных частицах. Стоит отметить, что Al-Si-сферулы являются типичными частицами в выбросах угольных теплоэлектростанций, также Al-Si сферулы с примесями Ba и Fe были выявлены в составе мелких выбрасываемых частиц [6]. Обнаружена шлаковая частица с сульфидом Zn (рис. 5, б). На поверхности алюмосиликатной частицы была выявлена частица, содержащая Pb, Fe и Ti. В пробах присутствуют частицы неправильной формы интерметаллического состава: Fe, Cr, Ni и Fe, Cr, Ti. Выявленные металлосодержащие фазы возможно использовать как индикаторные для твердой фазы снегового покрова в окрестностях угольных котельных.

Нефтяная котельная

Величина пылевой нагрузки изменяется от 3,4 до 14,2, при средней величине 10,2 мг/м² в сутки в окрестностях нефтяной котельной (рис. 2). Минимальные величины данного показателя соответствуют пунктам отбора в юго-восточной части, а максимальная величина – пунктам в северо-восточной части, на расстоянии 150 м от труб котельной. Средняя величина пылевой нагрузки сопоставима с величиной локального фона (6,1 мг/м² в сутки [20]) и регионального фона (7 мг/м² в сутки [17]), а также со средней величиной для Томской области (11,0 мг/м² в сутки [20]). Согласно норма-

Таблица 1. Геохимическая характеристика твердой фазы снегового покрова в окрестностях угольной и нефтяной котельных
Table 1. Geochemical characteristics of solid phase of snow in the vicinity of coal-fired boiler and oil-fired boiler houses

Котельная Boiler house	Коэффициент концентрации, K_c Coefficient of concentration, K_c			Z_c
	$\geq 1,5$	1,6–5	5–25	
Угольная котельная Coal-fired boiler house	Se _{0,1} As _{0,3} V _{0,4} Cr _{0,5} Cu _{0,8} W _{1,1} Mn _{1,5}	Hg _{1,9} Pb _{2,4} Ba ₃ Co _{3,1} Ni _{3,1} Zn _{3,2} Mo _{3,3} Sr _{4,2}	Cd _{7,2} Sb _{24,8}	47,8
Нефтяная котельная Oil-fired boiler house	Se _{0,1} W _{0,1} Cu _{0,7} Cr _{1,1} Pb _{1,4} As _{1,4} Co _{1,4} Hg _{1,5} Mn _{1,5} Zn _{1,5}	Sr ₂ Cd ₂ Mo _{2,2} Ba _{2,2} V _{4,8}	Sb _{7,0} Ni _{8,4}	23,1

Таблица 2. Интенсивность среднесуточного выпадения микроэлементов на снеговой покров в окрестностях угольной и нефтяной котельных
Table 2. Daily average deposition of trace elements on snow cover in the vicinity of coal-fired and oil-fired boiler houses

Котельная Boiler house	Коэффициент превышения среднесуточного выпадения элементов над фоном, K_p Coefficient ratio of daily deposition of trace elements in sampling site to background, K_p					Z_p
	$\geq 1,5$	1,6–5	5–15	15–30	≥ 30	
Угольная котельная Coal-fired boiler house	Se _{0,4}	As _{2,5} V _{3,4} Cr _{3,6} Hg _{4,4} Cu _{4,5}	W _{6,0} Mn _{8,9} Pb _{11,9}	Zn _{21,7} Mo _{23,4} Co _{25,6} Ba _{26,1} Ni _{27,0}	Sr _{36,5} Cd _{38,7} Sb ₁₂₀	349
Нефтяная котельная Oil-fired boiler house	Se _{0,2} W _{0,2} Cu _{0,7} Cr _{1,2} As _{1,5} Co _{1,5} Pb _{1,5} Hg _{1,5}	Mn _{1,7} Zn _{1,8} Cd _{2,0} Sr _{2,1} Mo _{2,3} Ba _{2,6}	V _{5,4} Sb _{8,6} Ni _{8,8}	–	–	28,4

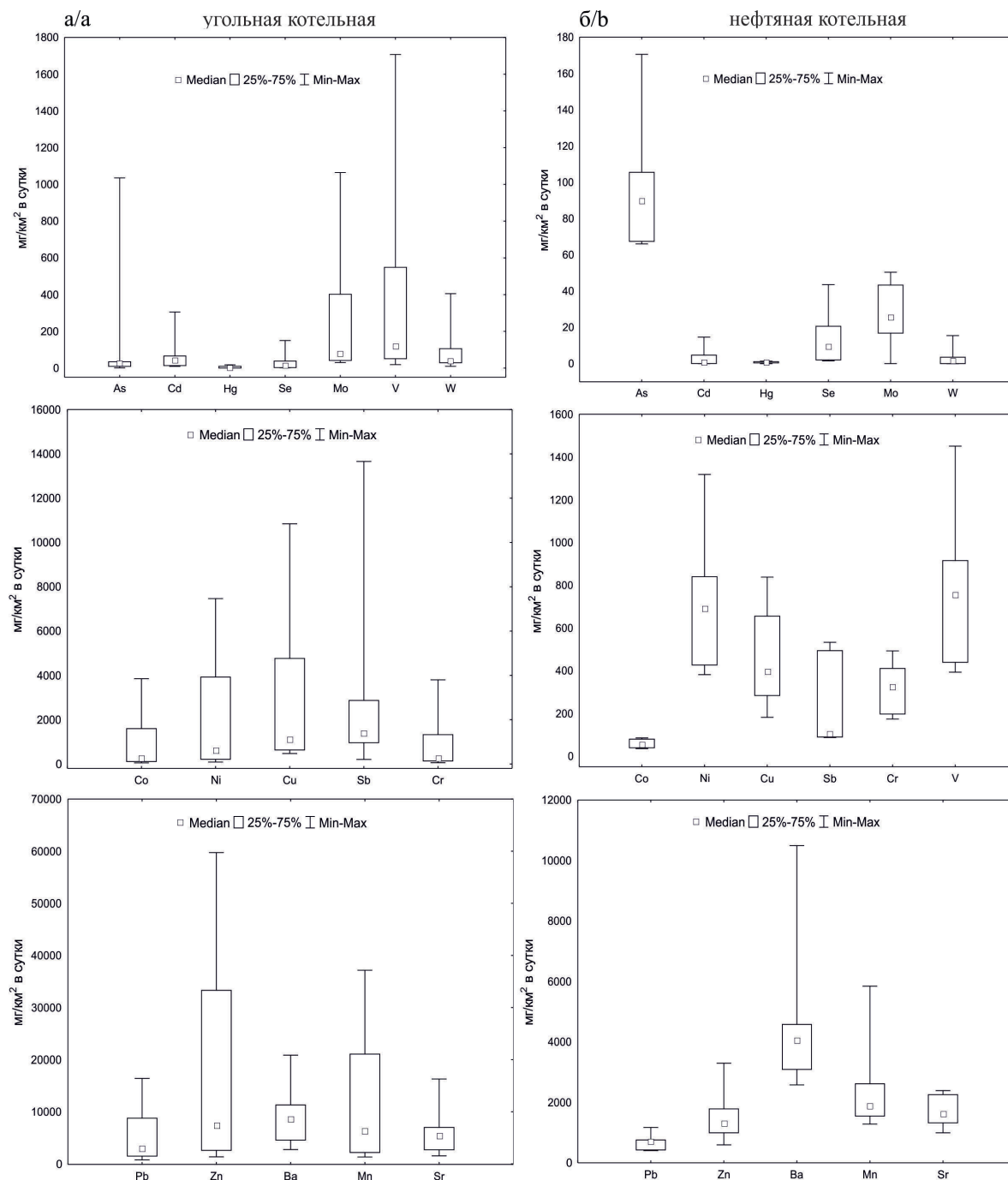


Рис. 4. Диаграммы размаха среднесуточного выпадения микроэлементов на снеговой покров в окрестностях: а) угольной котельной; б) нефтяной котельной

Fig. 4. Diagrams of daily average deposition of trace elements on snow cover in the vicinity of: а) coal-fired boiler house; б) oil-fired boiler house

тивной градации средняя величина пылевой нагрузки соответствует низкому уровню загрязнения ($< 200 \text{ мг/м}^2 \text{ в сутки}$ [12, 13, 23]).

Содержание Ni, Sb и V в пробах твердой фазы снегового покрова неоднородно, что можно видеть на диаграммах размаха (рис. 3, б). По средним значениям коэффициентов концентрации Ni, Sb и V

составляют группу элементов с высоким накоплением ($K_c=4,8\ldots 8,0$) в твердой фазе снегового покрова (табл. 1).

Менее активно в пробах твердой фазы снегового покрова накапливаются Sr, Mo, Cd и Ba ($K_c=2,0\ldots 2,2$), тогда как содержание остальных элементов (Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Se, W, Pb и Hg)

близко к значениям локального фона. Максимальные накопления Ni были выявлены в пробах, отобранных в 50 м на север и 50 м на северо-восток от труб котельной, значение K_c составило 13,2 и 14,1 соответственно. В пробе, отобранной в 50 м на северо-востоке, также было выявлено максимальное накопление Sb ($K_c=18,4$). Накопление V находится на одном уровне ($Z_c=3,8...5,3$) в изучаемых пробах.

Суммарный показатель загрязнения составляет 23,1, что соответствует низкому уровню загрязнения с неопасной экологической ситуацией ($Z_c<32$ [12, 13, 23]). Среднее загрязнение с умеренно опасной экологической ситуацией ($Z_c=46,2$) выявлено в пункте отбора в 50 м на северо-восток от труб котельной. Основной вклад в эту величину вносят высокие уровни накопления относительно фона Sb, Ni и V.

Таблица 3. Ассоциации микроэлементов в твердой фазе снегового покрова в окрестностях угольной и нефтяной котельных

Table 3. Associations of trace elements in solid phase of snow in the vicinity of coal-fired and oil-fired boiler houses

Котельная Boiler house	Ассоциация, положитель- ные связи (коэффициент корреляции) Association, positive relation (correlation coefficient)	Ассоциация, отрицатель- ные связи (коэффициент корреляции) Association, negative relation (correlation coefficient)	Не ассоциируются No association
Угольная котельная Coal-fired boiler house	Zn-Ni (0,86); Co-Ni (0,9); Cr-Zn (0,71); Ba-Co (0,9); Sr-Co (0,97); Ni-Pb (0,85); Ni-Ba (0,85); Ni-Sr (0,88); Mo-Cu (0,71); Sr-Ba (0,88); V-W (0,8)	Pb-Mo (0,74); Se-V (0,86); Se-W (0,79)	Hg, Sb, Mn
Нефтяная котельная Oil-fired boiler house	As-Pb (0,85); Cu-Pb (0,78); As-Co (0,78); No-Co (0,89); Cu-Co (0,92); Cr-Co (0,92); Mo-Ni (0,85); Cr-Ni (0,82); Cr-Cu (0,92); Sb-Mn (0,89)	—	Cd, Hg, Se, Zn, Ba, V, Sr, W

К элементам с высоким среднесуточным выпадением относительно фоновых значений относятся Ni, Sb и V ($K_p=5,4...8,8$) (табл. 2). Среднесуточное выпадение Ni изменяется от 427 до 1318, Sb – от 87 до 533 и V – от 393 до 1451 мг/км² в сутки (рис. 4, б). Значительно меньший K_p (от 2,1 до 2,6) зафиксирован для Sr, Mo, Cd и Ba, тогда как среднесуточное выпадение остальных элементов соответствует фоновым значениям. Суммарный показатель имиссии элементов (Z_p) составляет в среднем 28,4, что соответствует низкому уровню загрязнения и неопасной экологической ситуации ($Z_p<1000$ [12, 13, 23]).

Корреляционный анализ позволил выделить некоторые парные ассоциации элементов, видимо имеющих единый источник поступления (табл. 3). Например, типичный элемент Ni, содержащийся в нефти [25] и в выбросах сжигания нефти [5], образует сильно значимые связи с Co, Mo и Cr в изучаемых пробах. Также Co образует сильную положительную связь с Cr. Следует отметить, что Ni образовал сильные связи с элементами, содержание которых близко к фоновым значениям, т. е. элементы с $K_c=1,1...1,4$. Установлено также, что Sb со значением $K_c=18,4$ образует сильную связь с Mn со значением $K_c=1,5$. Вероятно, такие ассоциации элементов можно связать с вкладом как локальных, так и региональных источников поступления данных элементов. Например, Cr можно отнести к общерайонной специфике состава твердой фазы снегового покрова, поскольку ранее нами [18] были определены высокие концентрации данного элемента в твердой фазе снегового покрова в населенных пунктах Шегарского района.

По результатам СЭМ изучения проб, отобранных на расстоянии 50 м от котельной, было выявлено, что V и Ni содержатся в качестве примеси вместе с Ti в ферросферулах (табл. 5). Также были обнаружены алюмосиликатно-кальциевые частицы с примесями V, Ti, Cr и Zr (рис. 6, а), алюмосиликатные частицы с содержанием V, Ni и Fe (рис. 6, б) и с примесями V, Ni, Fe и Ti. Фазы, со-

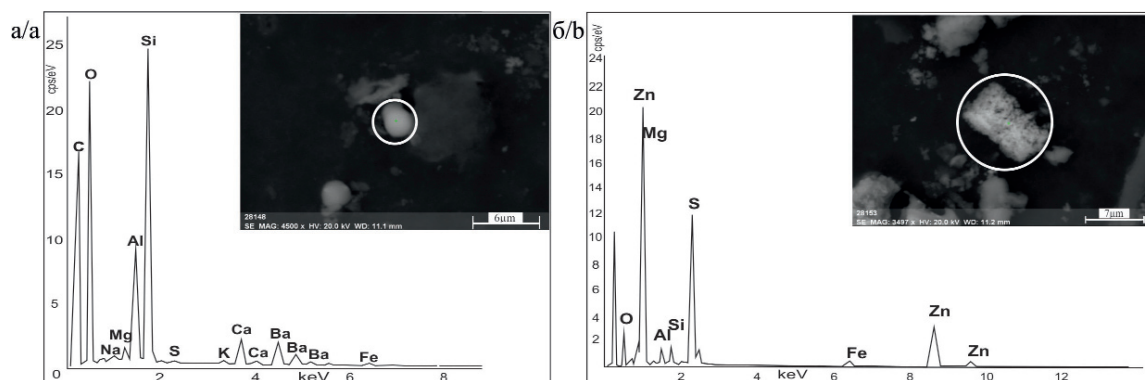


Рис. 5. Металлсодержащие фазы в твердой фазе снегового покрова в окрестностях угольной котельной: а) Al-Si-сфера с примесью Ba и Fe; б) шлаковая частица с сульфидом Zn

Fig. 5. Metal-bearing phases in solid phase of snow in the vicinity of coal-fired boiler houses: а) Al-Si-rich spherule with Ba and Fe impurities; б) slag with sulphides of Zn

Таблица 4. Характеристика металлсодержащих фаз в твердой фазе снегового покрова в окрестностях угольной котельной
Table 4. Characterization of metal-bearing phases in solid phase of snow in the vicinity of coal-fired house

Наименование фазы Phase	Преобладающие элементы Major containing elements	Элементы-примеси Element-impurities	Размер, мкм Size, μm	Форма Shape
Сульфат Ba/Ba sulphate	Ba, S, O	Ca, Fe	1,5–5,6	таблитчатая plate-shaped
Al-Si-сферула с примесью Ba и Fe Al-Si-rich spherule with Ba and Fe impurities	Al, Si, O	Na, Ca, Fe, Ba	2,5	сферическая spherical
Алюмосиликатная шлаковая частица с примесями Ba Aluminosilicate slag with Ba impurities	Al, Si, O	Ca, Na, Ba	12,3	пористая porous
Шлаковая частица с сульфидом Zn Slag with Zn sulphide	Zn, S	Fe	9,3	вытянутая, пористая elongated, porous
Сульфид Pb/Pb sulphide	Pb, S	–	3,9	кубическая cubic
Сульфид Cu/Cu sulphide	Cu, S	–	7,5	бесформенная unshaped
Интерметаллическая частица Intermetallic particle	Pb, Fe, Ti	–	0,47	бесформенная unshaped
	Fe, Cr, Ni	–	1,9	
	Fe, Cr, Ti	–	3,9	

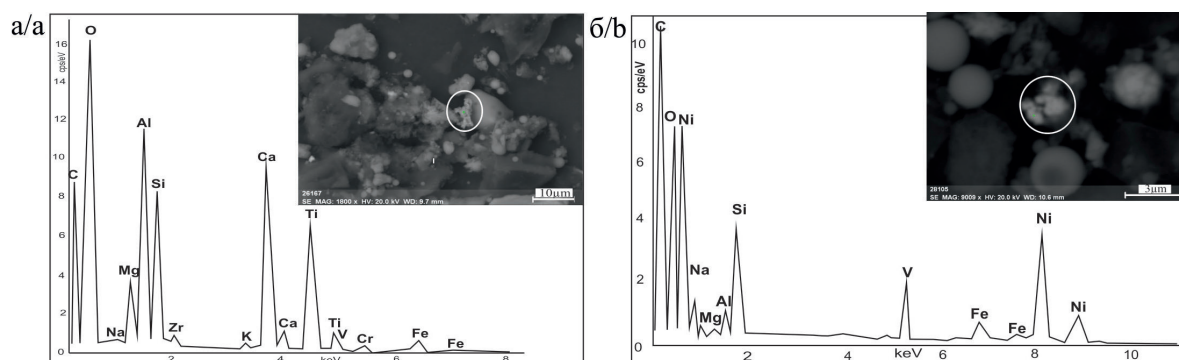


Рис. 6. Металлсодержащие фазы в твердой фазе снегового покрова в окрестностях нефтяной котельной: а) алюмо-силикатно-кальциевая частица с примесями V, Ti, Cr и Zr; б) алюмосиликатная частица с содержанием V, Ni и Fe

Fig. 6. Metal-bearing phases in solid phase of snow cover in the vicinity of oil-fired boiler houses: a) Al-Si-Ca-rich particle with V, Ti, Cr and Zr impurities; b) Al-Si-rich particle with V, Ni and Fe

держат V и Ni, возможно использовать как индикаторы для индикации выбросов нефтяных котельных. Выявлены частицы сульфата Ba, сульфида Sb, сульфида Zn и сульфида Pb с примесью Cu, Zn, Fe.

На поверхности углеродсодержащей пористой сферулы, характерной для выбросов от сжигания нефти [26, 27], была выявлена частица оксида Cr. Этот факт, вероятно, может свидетельствовать о том, что металлсодержащие фазы могут поступать с выбросами в атмосферный воздух на поверхности сферических частиц. Кроме того, Cr был выявлен в составе силикатной частицы с примесью Fe и частицах интерметаллического состава Cr, Fe, Mn, Cu. Частицы интерметаллического состава были также представлены Cu, Zn-содержащей фазой.

Сравнительная характеристика проб твердой фазы снегового покрова из окрестностей угольной и нефтяной котельных

Анализ данных с помощью непараметрических критериев Колмогорова–Смирнова и Манна–Уитни величины пылевой нагрузки ($P_{\text{п}}$) в окрестностях угольной и нефтяной котельных показал слабо значимые различия. Средняя величина пылевой нагрузки в окрестностях угольной котельной в 2 раза выше величины в окрестностях нефтяной котельной. Эти результаты сопоставимы с литературными данными [4] о том, что котельные на жидком топливе выбрасывают меньше твердых частиц по сравнению с выбросами угольных котельных. В окрестностях изучаемой угольной котельной пылевая нагрузка формируется не

Таблица 5. Характеристика металлсодержащих фаз в твердой фазе снегового покрова в окрестностях нефтяной котельной
Table 5. Characterization of metal-bearing phases in solid phase of snow in the vicinity of oil-fired boiler house

Наименование фазы Phase	Преобладающие элементы Major containing elements	Элементы-примеси Element-impurities	Размер, мкм Size, μm	Форма Shape
Ферросферула Ferrospherules	Fe, O	V, Ni, Ti	1,4	сферическая spherical
Алюмосиликатные частицы с примесями тяжелых металлов Aluminosilicate particles with heavy metals impurities	Al, Si, O	V, Ni, Fe	1,5–1,6	бесформенная unshaped
	Al, Si, O	V, Ni, Fe, Ti	6,7	ромбическая с неровными изломами rhomb-shaped with irregular fracture
Алюмосиликатно-кальциевая частица с примесями тяжелых металлов Aluminosilicatcalcic particle with heavy metals impurities	Al, Si, Ca, O	V, Ti, Cr, Zr	8,3	бесформенная unshaped
Сульфид Sb Sb sulphide	Sb, S	Fe	1,5	вытянутая elongated
Сульфид Zn Zn sulphide	Zn, S	Fe	7,9	призматическая со ступенчатым изломом prism-shaped with step fracture
Оксид Cr Cr oxide	Cr, O	–	1,2	бесформенная unshaped
Силикатная частица с Cr Silicate particle with Cr	Si, Cr, O	Fe	3,1	угловатая angular
Сульфид Pb Pb sulphide	Pb, S	Cu, Zn, Fe	2,5	кубическая cubic-shaped
Интерметаллическая частица Intermetallic particle	Cr, Fe	Mn, Cu	2,3–8,5	угловатая с неровными изломами angular with irregular fracture
	Cu, Zn	–	7,1	бесформенная unshaped

только за счет выбросов самой котельной, но и за счет ветрового переноса от открытого склада угля, расположенного на севере в 30 м от трубы.

Оценка различий содержания элементов в пробах твердой фазы снегового покрова из окрестностей угольной и нефтяной котельных показала, что содержания Mn, Cu, Se, Ba и Hg в пробах статистически незначимо различаются. Статистически значимые, сильно и высоко значимые различия определены для остальных элементов. Пробы из окрестностей угольной котельной характеризуются статистически значимым высоким содержанием Cd, Sb, Pb, Mo и Sr, сильно значимым – Co и высоко значимым – Zn и W. Пробы из окрестностей нефтяной котельной отличаются высоко значимым содержанием Ni, сильно значимым – Cr и As и высоко значимым – V.

Оценка различий среднесуточного выпадения микроэлементов в окрестностях угольной и нефтяной котельных показала, что среднесуточные выпадения Se, Hg, Cr, Ni и Ba статистически незначимо различаются. В окрестностях угольной котельной определено статистически значимо высокое среднесуточное выпадение As, Mn и Cu, сильно значимо высокое – Cd, Pb, W, Co, Sr, Zn и Mo по сравнению со среднесуточным выпадением этих элементов в окрестностях нефтяной котельной.

Среднесуточное выпадение V статистически значительно высокое в окрестностях нефтяной котельной.

На основе выше проанализированных эколого-геохимических показателей (K_c и K_p , значимыми принимались значения более 3) (табл. 1, 2) и величины уровня значимости различия двух выборок по содержанию микроэлементов в твердой фазе снегового покрова и среднесуточного выпадения микроэлементов можно выделить вероятные элементы-индикаторы техногенной специализации твердой фазы снегового покрова в окрестностях изучаемых локальных котельных. Такие элементы, как Cd, Sb, Pb, Mo, Sr, Ba, Ni, Mo, Zn и Co можно использовать в качестве элементов-индикаторов для твердой фазы снегового покрова из окрестностей угольной котельной, тогда как V, Ni и Sb – окрестностей нефтяной котельной.

Можно предположить, что твердые частицы зольных уносов котельных фиксируются нами в снеговом покрове, и выделенные элементы-индикаторы в некоторой степени отражают геохимическую специализацию используемых углей и нефти, а также специализацию их зольных уносов. По данным работ [28–30], угли Сибири в качестве примесей содержат микроэлементы (например, Ba, Sr, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg). В обзорах [8, 31] показано, что во время сжигания угля, кот-

да происходят сложные термохимические превращения элементов-примесей, они способны накапливаться в золошлаковом материале, а многие элементы, минуя системы очистки, выбрасываются в атмосферу в составе парогазовой фазы продуктов сгорания и твердофазной мельчайшей фракции зольного уноса. Например, Co, Sb, Cd, Ba, Ni и Cr сорбируются на мелких твердых частицах (размер менее 2,5 мкм) зольных уносов и выбрасываются в воздух. Наиболее летучие элементы (Hg, Se, As) во время сжигания угля сохраняются в парогазовой фазе и, минуя системы очистки, выбрасываются в воздух. Исследования на небольших теплоэлектростанциях в Финляндии показали высокое накопление Hg, Cd, Mo, Pb и Zn в зольных уносах от сжигания угля [32].

Нефть Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции содержит V, Hg, Ni, Mn, Cr, Cu, Co, Sb и др. [33], а также относится к ванадиевому типу по величине отношения V/Ni [34]. Определено, что V и Ni могут содержаться как в крупных частицах (размер более 10 мкм) [5], так и в мелких частицах (менее 2,5 мкм) зольных уносов нефтяных ТЭЦ [35]. Исследования [5] показали, что содержание других микроэлементов в частицах зольных уносов этих ТЭЦ значительно ниже содержания в частицах в зольных уносах угольных ТЭЦ.

Кроме геохимической специализации топлива и зольных уносов котельных, концентрирование микроэлементов в твердой фазе снегового покрова может быть связано также с физико-химическими процессами в воздухе и снеговом покрове, что требует дальнейших исследований.

Элементы, образующие группу элементов техногенного дефицита (K_c и $K_p \leq 1,5$), а также элементы с K_c и K_p от 1,6 до 2,9 в изучаемых пробах, вероятно, связаны с процессами рассеивания и переноса пылегазовых составляющих в воздухе от региональных природно-техногенных источников. Вероятными природными источниками в районах исследования могут являться торфяные пожары, но данный вопрос требует дополнительного исследования. Техногенными источниками, создающими так называемое фоновое загрязнение в населенных пунктах, где расположены изучаемые объекты, могут являться дома с печным отоплением, а также в целом источники загрязнения в Асиновском и Шегарском административных районах за счет дальнего переноса. Кроме того, не исключается и трансграничный перенос пылегазовых веществ от источников промышленно-урбанизированного Томского района, с которым граничат Асиновский и Шегарский районы. Данные предположения основываются на ранее проведенных исследованиях на территории г. Томска, населенных пунктов Томского, Асиновского и Шегарского административных районов [17–21]. В работах [17–21] были показаны некоторые специфичные микроэлементы, т. е. микроэлементы с повышенным уровнем накопления в твердой фазе снегового покрова из данных районов.

Все изучаемые микроэлементы весьма опасны с экологической точки зрения, так как относятся к I–III классам опасности. По результатам СЭМ в пробах из окрестностей угольной котельной выявлены Ba-содержащие, Pb-содержащие и Fe, Cr, Ni-содержащие фазы с размером от 0,45 до 2,5 мкм. В пробах из окрестностей нефтяной котельной определены Ni, V-содержащие и Cr-содержащие фазы с размером от 1,3 до 2,3 мкм. Данные фазы можно отнести к классу мелких твердых частиц (размер менее 2,5 мкм), которые при вдыхании могут проникать в легкие, достигать альвеол, где не действуют механизмы самоочищения, и вызывать увеличение респираторных заболеваний. При хроническом поступлении может происходить накопление частиц с металлами в легочной ткани. Крупные частицы оказывают преимущественно влияние на развитие респираторных заболеваний человека [1]. Выявленные фазы могут высвобождаться или образовываться при высоких температурах в топочной камере котельных, затем поступать в воздух и оседать на снеговой покров. Такое предположение может быть поддержано, например, исследованиями металлосодержащих фаз в углях. Установлено, что элементы-примеси в углях присутствуют в виде самородных металлов, сульфидов, сплавов металлов, а также сплавов металлов с неметаллами [30], которые предположительно при высоких температурах могут переходить в зольные уносы котельных.

Оценка различий величин суммарного показателя загрязнения (Z_c) показала сильно значимые различия в окрестностях изучаемых котельных. Величина Z_c в окрестностях угольной котельной в 2 раза выше величины Z_c в окрестностях нефтяной котельной, и, как отмечалось выше, соответствует среднему уровню загрязнения с умеренно опасной экологической ситуацией. Несмотря на то, что величина суммарного потока элементов из атмосферы (Z_p) в окрестностях двух изучаемых котельных соответствует низкому уровню загрязнения с неопасной экологической ситуацией, выявлены сильно значимые различия этих величин. Величина Z_p в окрестностях угольной котельной в 12 раз выше величины в окрестностях нефтяной котельной.

Заключение

В результате проведенной оценки уровня аэротехногенного загрязнения в окрестностях угольной и нефтяной котельных по данным изучения микроэлементного состава твердой фазы снегового покрова можно сделать следующие выводы.

1. Величина пылевой нагрузки в окрестностях угольной котельной (24,4 мг/м² в сутки) выше аналогичной величины в окрестностях нефтяной котельной (10,2 мг/м² в сутки). В целом, согласно нормативным показателям, определен низкий уровень пылевого загрязнения в окрестностях изучаемых котельных. Однако относительно фоновых значений наибольшее загрязнение выявлено в окрестностях угольной котельной.

2. Анализ данных показал, что наиболее вероятными элементами-индикаторами в твердой фазе снегового покрова, представляющими особую экологическую опасность, в окрестностях угольной котельной являются Cd, Sb, Pb, Mo, Sr, Ba, Ni, Mo, Zn и Co; V, Ni и Sb – в окрестностях нефтяной котельной. Выявленные элементы-индикаторы с высокой долей вероятности отражают геохимическую специализацию используемого топлива и зольных уносов котельных, а также особенности сгорания топлива. Также не исключается вероятность влияния физико-химических процессов в атмосферном воздухе и снеговом покрове на концентрирование микроэлементов в твердой фазе снегового покрова, что требует дополнительных исследований.
3. Выявлены металлсодержащие фазы в твердой фазе снегового покрова, составляющие класс крупных (размер от 2,5 до 10 мкм) и мелких частиц (размер менее 2,5), способных проникать в респираторные органы людей. Выявленные металлсодержащие фазы могут являться индикаторными при идентификации источников загрязнения.
4. Степень обогащения твердой фазы снегового покрова, которая оценивается суммарным показателем загрязнения (Z_c), в окрестностях угольной котельной соответствует среднему

уровню загрязнения и умеренно опасной экологической ситуации ($Z_c=47,8$), а в окрестностях нефтяной котельной соответствует низкому уровню загрязнения с неопасной экологической ситуацией ($Z_c=23,1$).

5. Суммарный показатель имиссии элементов (Z_p), характеризующий не только микроэлементный состав твердой фазы снега, но и пылевую нагрузку от источников выбросов, в окрестностях угольной котельной ($Z_p=349$) и нефтяной котельной ($Z_p=28,4$) соответствует низкому уровню загрязнения с неопасной экологической ситуацией. Сравнение показывает, что величина данного показателя статистически значимо выше в окрестностях угольной котельной.
6. Большинство изучаемых микроэлементов, за исключением V и Ni, характеризуется повышенным уровнем накопления в твердой фазе снегового покрова в окрестностях угольной котельной, что, вероятно, связано не только с выбросами самой котельной, но и с ветровым переносом от открытого угольного склада.

Полученные данные возможно в дальнейшем использовать для оценки риска здоровью населения, проживающего в окрестностях изучаемых объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 16-45-700184 p_a) и гранта компании ВР (2016 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope C.A., Dockery D.W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2006. – № 56 (6). – P. 709–742.
2. Ревич Б.А. К оценке влияния деятельности ТЭК на качество окружающей среды и здоровье населения // Проблемы прогнозирования. – 2010. – № 4. – С. 87–89.
3. PM 2.5 and ultrafine particulate matter emissions from natural gas-fired turbine for power generation / E. Brewer, Y. Li, B. Finken, G. Quartucy, L. Muzio, Al. Baez, M. Garibay, H.S. Jung // Atmospheric Environment. – 2016. – № 4. – P. 141–149.
4. Goodarzi F. Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant // Fuel. – 2006. – № 3. – P. 273–280.
5. Yatkin S., Bayram A. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey // Chemosphere. – 2008. – № 4. – P. 685–696.
6. Vejehati F., Xu Z., Gupta R. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – a review // Fuel. – 2010. – № 4. – P. 904–911.
7. Величковский Б.Т. Патогенетическое значение пиковых подъемов среднесуточных концентраций взвешенных частиц в атмосферном воздухе населенных мест // Гигиена и санитария. – 2002. – № 6. – С. 14–16.
8. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases / F. Dominici, R.D. Peng, M.L. Bell, L. Pham, A. McDermott, S.L. Zeger, J.M. Samet // Journal American Medicine Association. – 2006. – V. 295. – № 10. – P. 1127–1134.
9. Concentrated ambient ultrafine particle exposure induces cardiac changes in young healthy volunteers / J. Samet, A. Rappold, D. Graff et al. // American journal of respiratory and critical care medicine. – 2009. – № 11. – P. 1034–1042.
10. Тайлашева Т.С., Красильникова Л.Г., Воронцова Е.С. Оценка вредных выбросов в атмосферу от котельных Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 4. – С. 52–55.
11. ГОСТ 17.4.1.02–83. Охрана природы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
12. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
13. Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы / Н.С. Касимов, Н.В. Кошелева, Д.В. Власов, Е.В. Терская // Вестник Московского ун-та. Сер. 5: «География». – 2012. – № 4. – С. 14–24.
14. Янченко Н.И., Яскина О.Л. Особенности химического состава снежного покрова и атмосферных осадков в городе Братске // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – № 3. – С. 27–35.
15. Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби / В.П. Шевченко, С.Н. Воробьев, С.Н. Кирпотин, И.В. Крицков, Р.М. Манасыпов, О.С. Покровский, Н.В. Политова // Оптика атмосферы и океана. – 2015. – № 6. – С. 499–504.
16. Miler M., Gosar M. Chemical and morphological characteristics of solid metal-bearing phases deposited in snow and stream sediment as indicators of their origin // Environmental science pollution research. – 2015. – № 22 (3). – P. 1906–1918.
17. Язиков Е.Г., Таловская А.В., Журняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв: монография. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 264 с.
18. Таловская А.В., Язиков Е.Г., Филимонов Е.А. Оценка загрязнения атмосферного воздуха урбанизированных районов Томской области по данным изучения снежного покрова //

- Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2014. – № 5. – С. 408–417.
19. Ртуть в пылеаэрозолях на территории г. Томска / А.В. Таловская, Е.А. Филимонов, Н.А. Осипова, Е.Г. Язиков // Безопасность в техносфере. – 2012. – № 2. – С. 30–34.
20. Филимонов Е.А. Эколого-геохимическая обстановка в районах расположения объектов теплоэнергетики по данным изучения нерастворимой и растворимой фаз снега (на примере Томской области): дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 152 с.
21. Geochemical Approach to Human Health Risk Assessment of Inhaled Trace Elements in the Vicinity of Industrial Enterprises in Tomsk, Russia / N.A. Osipova, E.A. Filimonenko, A.V. Talovskaya, E.G. Yazikov // Human and Ecological Risk Assessment. – 2015. – V. 21. – Iss. 6. – P. 1664–1685.
22. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932–83. – М.: Госкомгидромет, 1991. – 693 с.
23. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве / под ред. Б.А. Ревич, Ю.Е. Саета, Р.С. Смирновой (Утв. 15 мая 1990 г. № 5174–90). – М.: ИМГРЭ, 1990. – 7 с.
24. Михальчук А.А., Язиков Е.Г. Многомерный статистический анализ эколого-геохимических измерений. Часть II. Компьютерный практикум. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 150 с.
25. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. – М.: Астрель-2000, 1999. – 762 с.
26. Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar / A. Umbria, M. Galán, M.J. Muñoz, R. Martín // Atmósfera. – 2004. – № 4. – P. 191–206.
27. Mercury study report to Congress. V. II: An inventory of anthropogenic mercury emissions in the United States. EPA-452/R-97-004. U.S.: Environmental Protection Agency, 1997. – P. 1–18–1. URL: <https://www3.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume2.pdf> (дата обращения: 01.08.2016).
28. Арбузов С.И. Металлоносность углей Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – № 1. – С. 77–83.
29. Волостнов А.В., Арбузов С.И. Токсичные элементы в углях Сибири // Энергетик. – 2011. – № 3. – С. 39–44.
30. Ильенок С.С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 1. – С. 65–71.
31. Ratafia-Brown J.A. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers // Fuel Processing Technology. – 1994. – № 1–3. – P. 139–157.
32. Zevenhoven R., Kilpinen P. Control of pollutants in flue gases and fuel gases. Report TKK-ENVY-4. 2nd edition. – Espoo/Turku, Finland, 2002. – 298 p.
33. Калинин Е.П. Геохимическая специализация нефти и ее природа // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2009. – № 1. – С. 6–12.
34. Яценко Е.Г. Тяжелые ванадиевые нефти России // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – № 1. – С. 105–111.
35. Baumbach G. Air Quality Control. – Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 490 p.

Поступила 03.08.2016 г.

Информация об авторах

Таловская А.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Язиков Е.Г., доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Шахова Т.С., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Филимонов Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, ассистент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 504.3[546.3+546.16]:697.32(571.16)

ASSESSMENT OF AEROTECHNOGENIC POLLUTION: CASE STUDY IN THE VICINITY OF COAL-FIRED AND OIL-FIRED LOCAL BOILER HOUSES IN TOMSK REGION

Anna V. Talovskaya¹,
talovskaj@yandex.ru

Egor G. Yazikov¹,
yazikoveg@tpu.ru

Tatyana S. Shakhova¹,
tatyana29@yandex.ru

Ekaterina A. Filimonenko¹,
filimonenkoea@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance of the work is caused by the necessity of environmental assessment in the vicinity of local boiler houses which use different types of fuel.

The main aim of the study is quantitative and qualitative assessment of pollution level in the vicinity of coal-fired and oil-fired local boiler houses based on solid phase composition study.

The methods used in the study: mass-spectrometry with inductive coupled plasma, atomic absorption analysis, scanning electron microscopy, empirical data processing.

Results. The higher dust load was determined in the vicinity of local coal-fired boiler house. It is exceeded in 3 times the background dust load and in 2 times of average dust load in Tomsk region. Dust load did not exceed the background value and average dust load in the region in the vicinity of local oil-fired boiler house. The results show that the higher concentrations (3–25 times exceeds the background) and deposition (3–125 times exceeds the background) of Cd, Sb, Pb, Mo, Sr, Ba, Ni, Mo, Zn and Co were identified in the vicinity of coal-fired boiler house. These elements make contribution in the middle level of pollution in the vicinity of coal-fired boiler house. The samples from the vicinity of oil-fired boiler house were characterized by high concentration (3–8 times exceeds the background) and deposition (3–8 times exceeds the background) of V, Ni and Sb. The level of pollution was estimated as low in the vicinity of oil-fired boiler house. The value of total factor of element emissions was higher in the vicinity of coal-fired boiler house. The results of SEM-EDS shown metal-bearing phases referred to PM_{2.5} and PM₁₀ in the samples of solid phase of snow. These phases could be inhaled by humans and can effect human health.

Conclusions. The comparative analysis shown that unsafe level of pollution was observed in the vicinity of coal-fired boiler house due to its emissions and windblown dust from the open coal depository. The identified element-indicators and metal-bearing phases in the solid phase of snow reflect geochemical specificity of fuel, fly ash as well as the specificity of firing, and connect with physical and chemical processes in the air and snow cover. The identified element-indicators and metal-bearing phases could be used as markers for source identification.

Key words:

Snow cover, trace elements, coal-fired boiler house, oil-fired boiler house, technogenesis, metal-bearing phases.

The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research (16–45–700184p_a) and the grant of BP Exploration Operating Company Limited.

REFERENCES

1. Pope C.A., Dockery D.W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, no. 56 (6), pp. 709–742.
2. Revich B.A. Study the impact of fuel and energy activities on the quality of the environment and human health. *Studies on Russian Economic Development*, 2010, no. 4, pp. 87–89. In Rus.
3. Brewer E., Li Y., Finken B., Quartucy G., Muzio L., Baez Al., Garibay M., Jung H.S. PM 2.5 and ultrafine particulate matter emissions from natural gas-fired turbine for power generation. *Atmospheric Environment*, 2016, no. 4, pp. 141–149.
4. Godarzi F. Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant. *Fuel*, 2006, no. 3, pp. 273–280.
5. Yarkin S., Bayram A. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 2008, no. 4, pp. 685–696.
6. Vejehati F., Xu Z., Gupta R. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – a review. *Fuel*, 2010, no. 4, pp. 904–911.
7. Velichkovskiy B.T. Pathogenetic significance of high daily average particulate matter concentrations in the air of urban areas. *Gigiena i sanitariya*, 2002, no. 6, pp. 14–16. In Rus.
8. Dominici F., Peng R.D., Bell M.L., Pham L., McDermott A., Zeger S.L., Samet J.M. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *Journal American Medicine Association*. 2006, vol. 295, no. 10, pp. 1127–1134.
9. Samet J., Rappold A., Graff D. Concentrated ambient ultrafine particle exposure induces cardiac changes in young healthy volunteers. *American journal of respiratory and critical care medicine*, 2009, no. 11, pp. 1034–1042.
10. Taylasheva T.S., Krasilnikova L.G., Vorontsova E.S. Assessment of emissions from boiler houses in Tomsk region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 4, pp. 52–55. In Rus.

11. GOST 17.4.1.02–83. *Okhrana prirody. Klassifikatsiya khimicheskikh veshchestv dlya kontrolya zagryazneniya* [State Standard 17.4.1.02–83. Protection of Nature. Classification of the chemical pollution control]. Moscow, Standartinform, 2008. 12 p.
12. Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. *Geokhimiya okruzhayushchey sredy* [Geochemistry of the environment]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 335 p.
13. Kasimov N.S., Kosheleva N.V., Vlasov D.V., Terskaya E.V. Geochemistry of the snow cover in the eastern district of Moscow. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya Geografiya*, 2012, no. 4, pp. 14–24. In Rus.
14. Yanchenko N.I., Yaskina O.L. Features of chemical composition of snow cover and precipitation in Bratsk. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 27–35. In Rus.
15. Shevchenko V.P., Vorobev S.N., Kirpotin S.N., Kritskov I.V., Manasyrov R.M., Pokrovsky O.S., Politova N.V. Investigations of insoluble particles in snow cover of the Western Siberia from Tomsk to the Ob estuary. *Optika atmosfery i okeana*, 2015, no. 6, pp. 499–504. In Rus.
16. Miler M., Gosar M. Chemical and morphological characteristics of solid metal-bearing phases deposited in snow and stream sediment as indicators of their origin. *Environmental science pollution research*, 2015, no. 22 (3), pp. 1906–1918.
17. Yazikov E.G., Talovskaya A.V., Zhorniyak L.V. *Otsenka ekologo-geokhimicheskogo sostoyaniya territorii g. Tomsk po dannym izucheniya pyleaerozoley i pochv: monografiya* [Environmental assessment in Tomsk on basis of soil and dust aerosols study: monograph]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2010. 264 p.
18. Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A. Assessment of air pollution in urban areas in Tomsk region on basis of snow cover study. *Geokologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*, 2014, no. 5, pp. 408–417. In Rus.
19. Talovskaya A.V., Filimonenko E.A., Osipova N.A., Yazikov E.G. *Rtut v pyleaerozolyakh na territorii g. Tomsk* [Mercury in Dust Aerosols in the Territory of Tomsk]. *Bezopasnost v tekhnosfere*, 2012, no. 2, pp. 30–34. In Rus.
20. Filimonenko E.A. *Ekologo-geokhimicheskaya obstanovka v rayonakh raspolozheniya obektov teploenergetiki po dannym izucheniya nerastvorimoy i rastvorimoy faz snega (na primere Tomskoy oblasti)*. Dis. Kand. nauk [Ecological and geochemical assessment in areas of power engineering facilities on basis of soluble and insoluble snow phases study (in Tomsk region) Cand. Diss.]. Tomsk, 2015. 152 p.
21. Osipova N.A., Filimonenko E.A., Talovskaya A.V., Yazikov E.G. Geochemical approach to human health risk assessment of inhaled trace elements in the vicinity of industrial enterprises in Tomsk, Russia. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2015, vol. 21, Iss. 6, pp. 1664–1685.
22. *Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery. RD 52.04.186 № 2932–83* [Manual on air pollution control. GD 52.04.186 № 2932–83]. Moscow, Goskomgidromet Publ., 1991. 693 p.
23. *Metodicheskiye rekomendatsii po otsenke stepeni zagryazneniya atmosfernogo vozdukha naseleennykh punktov metallami po ikh so-dержaniyu v snezhnom pokrove i pochve* [Guidelines on the assessment of pollution level by metals deposited in soil and snow in settlements]. Eds. B.A. Revich, Yu.E. Saet, R.S. Smirnova. Moscow, IMGRE Publ., 1990. 7 p.
24. Mikhalechuk A.A., Yazikov E.G. *Mnogomernyy statisticheskiy analiz ekologo-geokhimicheskikh izmereniy. Ch. II. Kompyuternyy praktikum* [Multidimensional statistical analysis of ecological and geochemical measurements. P. II. Computer workshop]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2014. 150 p.
25. Perelman A.I., Kasimov N.S. *Geokhimiya landshafta* [Geochemistry of landscape]. Moscow, Astreya-2000 Publ., 1999. 762 p.
26. Umbria A., Galán M., Muñoz M.J., Martín R. Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmosfera*, 2004, no. 4, pp. 191–206.
27. *Mercury study report to Congress. Vol. II: An inventory of anthropogenic mercury emissions in the United States. EPA-452/R-97-004*. U.S.: Environmental Protection Agency, 1997. pp. 1–1–8–1. Available at: <https://www3.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume2.pdf> (accessed: 01 August 2016).
28. Arbuzov S.I. Metalliferous of coal in Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007, vol. 311, no. 1, pp. 77–83. In Rus.
29. Volostnov A.V., Arkhipov S.I. Toxic elements in coals of Siberia. *Energetik*, 2011, no. 3, pp. 39–44. In Rus.
30. Ilenok S.S. Nuggets elements in coal and coal ash of deposits Azeysk deposit of Irkutsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 65–71. In Rus.
31. Ratafia-Brown J.A. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers. *Fuel Processing Technology*, 1994, no. 1–3, pp. 139–157.
32. Zevenhoven R., Kilpinen P. *Control of pollutants in flue gases and fuel gases. Report TKK-ENVY-4*. 2nd ed. Espoo/Turku, Finland, 2002. 298 p.
33. Kalinin E.P. Geochemical specialization of oil and its nature. *Vestnik Instituta geologii Komi NTS UrO RAN*, 2009, no. 1, pp. 6–12. In Rus.
34. Yashchenko E.G. Heavy vanadium oil in Russia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 1, pp. 105–111. In Rus.
35. Baumbach G. *Air Quality Control*. Berlin, Springer-Verlag, 1996. 490 p.

Received: 3 August 2016.

Information about the authors

Anna V. Talovskaya, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Egor G. Yazikov, Dr. Sc., professor, head of the department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Tatyana S. Shakhova, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ekaterina A. Filimonenko, Cand. Sc., assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.