Научная статья УДК 504.054:697.326:621.182 DOI 10.18101/2306-2363-2025-2-41-47

# Экспериментальное исследование влияния фоновой концентрации бенз(а)пирена на его выбросы

### © Риккер Юлия Олеговна

старший преподаватель yrikker@mail.ru

#### © Кобылкин Михаил Владимирович

кандидат технических наук, доцент mikhail.kobylkin@yandex.ru

Забайкальский государственный университет, Россия, 672039, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30

Аннотация. В работе представлено экспериментальное исследование влияния фоновой концентрации бенз(а)пирена (ВаР) на его массовые выбросы при слоевом сжигании угля. На лабораторном огневом стенде с управляемой рециркуляцией дымовых газов фоновый BaP во входном воздухе варьировал от 0,001 до 0,044 мкг·м⁻3. Концентрацию BaP в продуктах горения определяли изокинетическим отбором аэрозоля на фильтры АФА-ХП с последующим анализом ВЭЖХ. Статистическая обработка экспериментальных данных методом полиномиальной регрессии четвертого порядка позволила получить уравнение коэффициента усиления, описывающее отношение ВаР в дымовых газах к исходному фону. Коэффициент детерминации модели составил 0,999, что свидетельствует о её высокой предсказательной способности. Установлено, что при увеличении фоновой концентрации BaP до 0,03 мкг·м<sup>-3</sup> значение коэффициента усиления возрастает почти на порядок, после чего прирост концентрации замедляется. Результаты подтверждают радикально-цепной механизм вторичного образования ПАУ и показывают, что даже небольшие фоновые уровни существенно искажают традиционные расчёты выбросов, основанные на предположении о нулевом фоне. Полученная зависимость предлагает количественный инструмент для корректировки нормативных методик, оптимизации рециркуляционных систем и обоснования мер по очистке приточного воздуха. Дальнейшая валидация требует пассивных опытов в условиях естественных фоновых загрязнений воздуха.

**Ключевые слова:** бенз(а)пирен, фоновая концентрация, ПАУ, котельные агрегаты, удельный показатель выбросов.

#### Для цитирования

Риккер Ю. О., Кобылкин М. В. Экспериментальное исследование влияния фоновой концентрации бенз(а)пирена на его выбросы // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2025. Вып. 2. С. 41–47.

#### Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — гетерогенная группа термодеструктивных продуктов органического сырья, среди которых бенз(а)пирен (ВаР) традиционно рассматривается в качестве индикаторного и

наиболее канцерогенного компонента. Международное агентство по исследованию рака (IARC) отнесло ВаР к канцерогенам І группы<sup>1</sup>. Даже при субнанограммовых концентрациях вещество индуцирует окис-опосредованные ДНК-аддукты, провоцируя мутагенез и опухолевый рост [1].

С учетом доказанной токсичности многие национальные и международные регламенты устанавливают максимально допустимые уровни BaP в атмосферном воздухе. В России среднесуточный ПДК составляет 0,1 мкг/100 м³ (1 нг·м⁻³)². Действующие руководящие принципы BO3 по качеству воздуха (AQG-2021) подчёркивают необходимость ограничения канцерогенных ПАУ до уровней, статистически не повышающих риск заболеваемости³. Тем не менее в Европе, где действует аналогичный целевой показатель 1 нг·м⁻³, в 2023 г. примерно 8% городского населения подвергалось превышениям нормативов BaP⁴. В России кризисная ситуация складывается для городов ДФВО, в частности для г. Читы, где регистрируются 50-кратные превышения целевых показателей в зимний период времени.

Главным источником BaP остаётся неполное сжигание твёрдых и жидких топлив. При этом в условиях ухудшенного рассеивания выбросов отмечается аномальный рост уровня BaP в атмосфере. Для г. Читы в зимний период времени, когда наблюдаются температурные инверсии, концентрация BaP становится на порядок выше модельных значений.

Данные исследований сезона 2013–2014 гг. в Ульсане (Южная Корея) подтверждают аналогичные зимние пики ПАУ до 16 нг·м<sup>-3</sup>, причем пирогенные (угольные) выбросы доминировали в химическом профиле [2]. Комплексный обзор аэрозольных уровней ВаР вблизи промышленных предприятий показал, что концентрации соединения в зоне воздействия могут на порядок превосходить фон [3].

При этом известно, что формирование BaP в пламени описывается радикально-цепным маршрутом, включающим последовательное конденсирование ареновых радикалов и ацетиленовых фрагментов (механизм HACA).

На основании предварительных исследований сформирована гипотеза, согласно которой внешнее загрязнение воздуха ВаР способно привнести в зону пиролиза топлива (в топки котлов энергетических предприятий) экзогенные молекулы ВаР, которые в процессе деструкции и рекомбинации создают «вторичные» центры конденсации для дальнейшего роста ПАУ-ядра, обеспечивая увеличение выбросов загрязняющего вещества.

 $^2$  ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. Москва: Минздрав РФ, 2003.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Международное агентство по исследованию рака. Agents Classified by the IARC Monographs. Vol. 1–139. Lyon: IARC, 2025. URL: https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/ (дата обращения: 13.07.2025). Текст: электронный.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> World Health Organization. WHO Global Air Quality Guidelines: Particulate Matter (PM2.5 and PM10), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide. Geneva: WHO, 2021. 252 p.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> European Environment Agency. Exceedance of air quality standards in Europe. Luxembourg, 2025. URL: https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/exceedance-of-air-quality-standards (accessed 13.07.2025).

Количественное влияние фонового BaP на итоговые массовые выбросы до настоящего времени систематически не изучалось: современные нормативные методики исходят из предположения о нулевом начальном содержании соединения в окислительной среде.

Настоящее исследование направлено на экспериментальную валидацию гипотезы вторичного «наращивания» ВаР при наличии повышенной фоновой концентрации в воздухе, поступающей в топку. Полученные результаты предназначены для совершенствования расчётных моделей выбросов и пересмотра санитарных нормативов с учётом реальной обстановки в районе расположения источника.

#### Материалы и методы

Для верификации гипотезы о вторичном «наращивании» ВаР необходима активная лабораторная проверка, в которой фоновая концентрация задаётся контролируемо и изменяется в широком диапазоне, исключающем влияние внешних переменных. Для данной цели разработан лабораторный стенд (рис. 1).

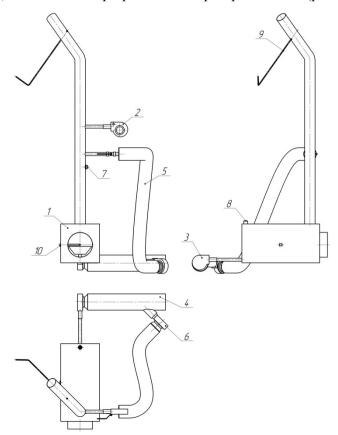


Рис. 1. Чертеж стенда: 1 — топка с дымовой трубой; 2 — дымосос; 3 — дутьевой вентилятор; 4 — линия подачи атмосферного воздуха; 5 — линия рециркуляции; 6 — вентилятор рециркуляции; 7 — пробоотборная точка; 8 — бобышка для датчика давления; 9 — шибер газохода; 10 — термопара

Стенд представляет собой вертикальную топку  $(250\times250\times500~\text{мм})$  с неподвижной колосниковой решеткой, дутьевым вентилятором, дымососом и отдель-

ным контуром рециркуляции охлаждённых дымовых газов. Доля рециркуляции задавалась изменением производительности радиального вентилятора рециркуляции; диапазон — 0–30 % расхода воздуха на горение. Топливо — уголь 2БР (фракция «орех»,  $300 \pm 10$  г). Температура слоя стабильно удерживалась на  $950 \pm 7$  °C, содержание  $O_2$  за топкой —  $14.4 \pm 0.2$  %.

Реализуемый на огневом стенде режим рециркуляции охлаждённых дымовых газов позволяет варьировать содержание BaP во входящем воздухе без изменения состава топлива, тепловых характеристик и аэродинамики слоя. Таким образом, активный эксперимент даёт возможность получить воспроизводимые данные о коэффициенте усиления выбросов и тем самым закрыть существующий пробел между расчётными методиками и фактической ситуацией на объектах угольной генерации.

Методика эксперимента строилась как воспроизводимая последовательность операций, включающая подготовку оборудования, калибровку измерительных контуров, стабилизацию уровня  $O_2$  за топкой и последующий отбор проб.

Отбор уходящих газов проводили изокинетически через  $A\Phi A$ - $X\Pi$ -фильтры по методическим рекомендациям<sup>1</sup>, после чего извлекали бенз(а)пирен высокоэффективной жидкостной хроматографией.

#### Результаты и обсуждение

Серия опытов показала, что уже незначительное повышение фоновой концентрации BaP во входном воздухе приводит к резкому росту его содержания в дымовых газах. Эффект количественно описан через безразмерный коэффициент усиления, рассчитываемый как отношение приведённой к коэффициенту избытка воздуха 1,4 концентрации BaP в отходящих газах к исходному фону. Регрессионный анализ (полином 4-го порядка) обеспечил коэффициент детерминации  $R^2$ =0,999. Графическая интерпретация зависимости коэффициента усиления от фоновой концентрации приведена на рисунке 2.

Полученное уравнение демонстрирует выраженную нелинейность: при росте фоновой концентрации от  $0{,}001$  до  $0{,}044$  мкг·м<sup>-3</sup> коэффициент усиления увеличивается почти в десять раз, причём ускоренный рост наблюдается до порогового значения  $\approx 0{,}03$  мкг·м<sup>-3</sup>, после чего кривая переходит к более пологому режиму.

Такое поведение согласуется с радикально-цепным механизмом «донаращивания» ПАУ, когда введённые экзогенные ВаР-молекулы служат центрами дальнейшей конденсации ароматических радикалов, а также с полевыми наблюдениями зимних пиков ВаР в районах угольной генерации в условиях ухудшенного рассевания загрязняющих веществ.

Практическое значение выявленной зависимости двояко. Во-первых, она позволяет корректировать расчётные методики выбросов, вводя поправочный множитель вместо традиционного предположения о нулевом фоне. Во-вторых, результаты показывают, что даже умеренное снижение фоновой концентрации (например, за счёт локальной очистки воздуха на приточных установках) способно непропорционально снизить валовый выброс BaP, тем самым повышая экологическую безопасность энергетических объектов.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> МУК 4.1.1273-03. Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды: сборник методических указаний. Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 272 с.

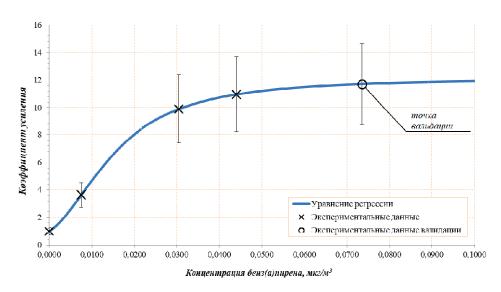


Рис. 2. Графическая интерпретация коэффициента усиления

Следует отметить методологическое ограничение проведённой активной серии. Принудительная рециркуляция дымовых газов, формирующая повышенный фон ВаР, неизбежно вносит и сопутствующие изменения. Несмотря на поддержание избыточного воздуха в узком диапазоне, полностью исключить влияние неучтенных факторов на кинетику горения невозможно. Кроме того, состав возвратного газа содержит следы СО, SO<sub>2</sub> и лёгких ароматических углеводородов, которые потенциально участвуют в образовании вторичных ПАУ и, следовательно, могут усиливать эффект ВаР.

Поэтому для окончательной валидации зависимости необходима серия пассивных экспериментов в условиях естественной фоновой концентрации. Сопоставление результатов активного и пассивного режимов позволит количественно разделить вклад собственно фонового BaP и возможных сопутствующих параметров процесса, тем самым повысив достоверность прогнозной модели и расширив её применимость к реальным энергетическим установкам.

## Заключение

Проведённое лабораторное исследование впервые количественно подтвердило, что исходная фоновая концентрация ВаР в воздухе, поступающем в зону горения, существенно усиливает его последующие выбросы с угольных топок. Полученная полиномиальная модель коэффициента усиления характеризуется высокой статистической надёжностью и выявляет нелинейный ускоренный рост выбросов ВаР при увеличении фоновой концентрации до порядка 0,03 мкг·м<sup>-3</sup>. Тем самым экспериментально обоснована радикально-цепная природа «вторичного» образования ПАУ и показано, что традиционное допущение о нулевом фоне приводит к систематическому занижению расчётных выбросов.

Практическое применение полученной зависимости позволяет пересчитать нормативные методики оценки выбросов, вводя поправочный множитель, а так-

же обосновать новые инженерные решения по локальной очистке приточного воздуха и оптимизации рециркуляции дымовых газов.

В то же время активный эксперимент с рециркуляцией имеет ряд ограничений, связанных с неизбежным изменением сопутствующих факторов горения. Для окончательной валидации полученной модели необходимы пассивные опыты в условиях естественно чистого воздуха, а также масштабирование методики на промышленные котлоагрегаты различной мощности.

### Литература

- 1. Bukowska B., Mokra K., Michałowicz J. Benzo[a]pyrene–Environmental Occurrence, Human Exposure, and Mechanisms of Toxicity. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022; 23(11): 6348. DOI: 10.3390/ijms23116348.
- 2. Youn N. R., Lee S. J., Nguyen T. N. T. et al. Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk Assessment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ulsan, South Korea. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. 2024; 18: 10.
- 3. Clauzel A., Persoons R., Maitre A. et al. Review of Environmental Airborne Pyrene/benzo[a]pyrene Levels from Industrial Emissions for the Improvement of 1-Hydroxypyrene Biomonitoring Interpretation. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. Part B. 2024; 27(5–6): 212–232. DOI: 10.1080/10937404.2024.2362632.

Статья поступила в редакцию 30.08.2025; одобрена после рецензирования 15.09.2025; принята к публикации 15.09.2025.

# An Experimental Study of the Influence of Background Benzo[a]pyrene Concentration on Its Emissions

Yuliya O. Rikker Senior Lecturer of Power Engineering Department yrikker@mail.ru

Mikhail V. Kobylkin
Cand. Sci. (Engineering), A/Prof. of Power Engineering Department mikhail.kobylkin@yandex.ru

Transbaikal State University, 30 Aleksandro-Zavodskaya St., Chita 672039, Russia

Abstract. The study presents an experimental investigation of how the background concentration of benzo(a)pyrene (BaP) affects its mass emissions during fixed-bed coal combustion. The inlet-air benzene-alkylphenols (BaP) level in the referenced laboratory experiment with controlled flue-gas recirculation (FGR) varied from 0.001 to 0.044 μg·m<sup>-3</sup>. We determined the BaP concentration in combustion products by isokinetic aerosol sampling on AFA-HP filters, followed by HPLC analysis. Statistical processing of the experimental data using fourth-order polynomial regression allowed us to obtain an equation for the gain describing the ratio of BaP in flue gases to the initial background. The model's determination coefficient was 0.999, indicating its high predictive ability. It was found that with an increase in the background BaP concentration to 0.03 μg m<sup>-3</sup>, the gain factor value increases by almost an order of magnitude, after which the concentration increase slows. These findings confirm the radical-chain mechanism of secondary polycyclic aromatic hydrocarbon formation and demonstrate that even modest

ambient BaP levels significantly distort traditional emission calculations based on zero-background assumption.

The derived relationship offers a quantitative tool for adjusting regulatory calculation methods, optimizing recirculation systems, and justifying measures to clean incoming air. Further validation requires passive experiments under natural background air pollution conditions.

*Keywords:* benzo(a)pyrene, background concentration, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), boiler units, emission factor.

#### For citation

Rikker Yu. O., Kobylkin M. V. An Experimental Study of the Influence of Background Benzo[a]pyrene Concentration on Its Emissions. *Bulletin of Buryat State University*. *Chemistry*. *Physics*. 2025; 2: 41–47 (In Russ.).

The article was submitted 30.08.2025; approved after reviewing 15.09.2025; accepted for publication 15.09.2025.