

УДК 631.4

А.П. Жидкин<sup>1</sup>, А.Н. Геннадиев<sup>2</sup>, А.А. Лобанов<sup>3</sup>

## ИНДИКАЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИСТЕМЕ СНЕГ – ПОЧВА ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ

Проведено сравнение содержания и состава ПАУ в почвенном и снежном покровах, рассмотрено индикационное значение соотношений индивидуальных полиаренов с целью выявления особенностей их поступления из атмосферы и трансформации в почвах при различных комбинациях природных и техногенных факторов. Территория исследования в течение длительного времени находится под воздействием выбросов завода по производству технического углерода. Загрязняющие вещества на большую часть исследованной территории поступают из этого источника через атмосферу. Установлено, что современные темпы атмосферных выпадений ПАУ, определенные по их запасам в снежном покрове, на данной территории очень высоки и сопоставимы с объемами, характерными для крупных промышленных центров. При удалении от импактного техногенного источника выявлен четкий тренд резкого уменьшения запасов ПАУ, а также снижения варьирования запасов полиаренов, как в почвенном, так и в снежном покрове. Выявлены особенности трансформации ПАУ при различных комбинациях природных и антропогенных факторов на основе трех разных подходов к интерпретации аналитических данных: а) анализа ассоциаций ПАУ; б) расчета отношений запасов ПАУ в снеге и почве; в) расчета отношений запасов в снеге и почве полиаренов, являющихся изомерами, но обладающих различной устойчивостью к разрушению. Все указанные подходы указывают на наиболее высокие темпы трансформации ПАУ на распахиваемых землях, менее интенсивные – под лесом, и наименьшие – на городской территории вблизи от источника.

*Ключевые слова:* поступление, трансформация, разрушение, устойчивость, лес, пашня, техногенный, загрязнение, изомер, полиарен.

**Введение.** Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются приоритетными загрязнителями окружающей среды и, в частности, почв. Для более глубокого понимания их поведения в почвенном покрове необходимо продолжение исследований, характеризующих особенности поступления полиаренов, накопления и трансформации этих соединений в почвах. Одним из наиболее распространенных путей загрязнения почв ПАУ является их выпадение на земную поверхность из атмосферы, куда, в свою очередь, они выбрасываются промышленными предприятиями. Между тем, в литературе эти процессы освещены недостаточно, только в отдельных работах сопряженно исследуются характеристики поступления ПАУ в почвы и их трансформация в последних.

В литературе можно найти мнения о том, что ПАУ выбрасываются из техногенных источников в газовой фазе, а при последующей конденсации часть их сорбируется присутствующими в атмосфере частицами, в том числе сажей [Baek et al., 1991]. Некоторые исследователи [Baek et al., 1991; Shimmo et al., 2004] даже предполагают, что 2–3-ядерные полиарены могут находиться в воздушном бассейне исключительно в газовой фазе. В то же время общепризнанно, что воздушная миграция многоядер-

ных тяжелых ПАУ и их накопление в почвах обусловлено поведением частиц, на которых сорбируются эти соединения. Согласно работам [Belis et al., 2001; Howsam et al., 2000], выпадение ПАУ из атмосферы интенсивнее происходит на залесенных территориях по сравнению с открытыми пространствами, поскольку полог леса служит барьером для аэрозолей. Таким образом, поступление ПАУ из атмосферы в почвы может зависеть от различных факторов, определяющих аккумуляцию аэрозолей на земной поверхности, в частности – от характера землепользования.

Сводные данные о темпах и составе поступления ПАУ из атмосферы в различных частях Европы представлены в обзоре [Wilcke, 2000]. Вблизи от крупных промышленных центров современные темпы поступления ПАУ составляют от 4 до 40 г/га в год, в лесных почвах Германии и на озерах в Финляндии темпы выпадения ПАУ в несколько раз ниже – около 0,4–15 г/га в год. Отметим, что количественные оценки объемов и состава ПАУ, поступающих из атмосферы в почвы, в литературе мало численны.

Вопрос о характере трансформации аэрогенных ПАУ в почвах также остается дискуссионным [Цибарт, Геннадиев, 2013]. Устойчивость полиаренов к

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, науч. с., канд. геогр. н.; e-mail: gidkin@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, профессор, докт. геогр. н.; e-mail: alexagenna@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, техник; e-mail: lobanov\_aleksey@bk.ru

разрушению связана с наличием прочной бензоидной структуры, обусловленной равномерным распределением электронной плотности во всех связях молекулы бензола. Соответственно интенсивность деградации различна для разных индивидуальных соединений полиаренов. При прочих равных условиях среди ПАУ, имеющих одинаковое количество колец, будут устойчивы те углеводороды, в которых наибольшее количество именно бензоидных колец [Клар, 1971; Ровинский с соавт., 1988]. Как правило, 2–3-ядерные соединения активнее разлагаются микроорганизмами, а многоядерные ПАУ более устойчивы к деградации [Johnsen, Karlson, 2007; Labana et al., 2007]. Помимо этого, замещенные соединения разрушаются быстрее, чем незамещенные [Wammer, Peters, 2005]. В связи с этим в некоторых работах [Геохимия ..., 1996; Ровинский, 1988] предлагаются подходы к сравнительным оценкам интенсивности трансформации полиаренов, основанные на расчетах соотношений между такими индивидуальными ПАУ, которые в разной степени устойчивы к разрушению. Однако, несмотря на перспективность такого подхода, эти идеи, к сожалению, пока не получили должного развития. Хотя состав ассоциаций ПАУ рассматривается практически во всех исследованиях, работ, использующих количественные соотношения индивидуальных полиаренов, очень мало.

Целью данной работы было сравнение содержания и состава ПАУ в снежном и почвенном покрове, выявление и апробирование индикационного значения соотношений индивидуальных полиаренов для установления особенностей их поступления из атмосферы и трансформации в почвах при различных комбинациях природных и техногенных факторов.

По нашим сведениям, в литературе отсутствует информация о сравнении отношений разных по степени устойчивости ПАУ в пробах почв и снега, такой подход применяется впервые.

**Материалы и методы исследований.** Исследуемая территория расположена в Ногинском районе Московской области, в пределах Мещерской физико-географической провинции, в подзоне смешанных хвойно-широколиственных лесов, отличается слабоволнистым и плоским рельефом с отдельными холмистыми участками. Четвертичные отложения представляют собой моренные суглинки московского возраста, перекрывающиеся флювиогляциальными песчаными и супесчаными отложениями. Растительный и почвенный покров, а частично и рельеф местности, сильно изменены антропогенной деятельностью [Ландшафты ..., 1997]. Пригородные территории, измененные человеком, заняты пашнями и садовыми участками.

Территория исследования находилась в течение длительного времени под техногенным воздействием, вызванным функционированием Электроуглинского завода по производству технического углерода. Загрязняющие вещества на большую часть территории поступают из этого источника через атмосферу. В пределах промышленной зоны завода

и вблизи от нее присутствует большое количество твердого материала, представленного различными отходами производства, в том числе углеводородсодержащими веществами.

Ранее на указанном объекте авторами статьи были проведены исследования по выявлению содержания в почвах битумоидов, свободных и удерживаемых углеводородов (УВ) газов, а также полиаренов [Геннадиев с соавт., 2016]. Однако эти работы были посвящены исключительно содержанию УВ в почвах. В настоящей работе акцент был сделан на сопоставлении содержания полиаренов в почвах и снеге, а также произведен расчет соотношений различных индивидуальных ПАУ как показателей их устойчивости и деградации. Авторам неизвестны публикации, посвященные количественным оценкам объемов и темпов поступления ПАУ из атмосферы в почвы Московской области.

Исследования проводились в августе 2015 г. и феврале 2016 г. Была изучена трансекта, пролегающая в восточном направлении от промышленной зоны завода. На ее протяжении было исследовано 6 площадок, в пределах каждой из которых отбирались образцы почвы и снега. Отбор проб проводился в автономных позициях. Первая (I) площадка находилась на расстоянии 0–0,6 км от основного источника загрязнения в пределах города. Точки опробования на этой площадке были заложены на территории промзоны и в непосредственной близости от нее на газонах и в прилегающих к промзоне с двух сторон парках. Остальные площадки были заложены в пригородной зоне. Площадка II – на расстоянии 1,6–2,5 км; площадка III – 2,7–2,9; площадка IV – 4,2–4,4; площадка V – 5,6–5,9; площадка VI – 11,1–11,7 км. На всех площадках, кроме площадки I, промышленные предприятия отсутствовали, и не предполагалось какого-то заметного влияния других источников ПАУ. Пробы почв отбирались по генетическим горизонтам в августе 2015 г. Почвенные разрезы закладывались при различных вариантах землепользования (на затененных лесных участках, на открытых пахотных и луговых участках, а также на территории завода и в парковой зоне).

Пробы снега отбирались в тех же точках, в которых ранее были заложены почвенные разрезы. Отбор снега проводился в герметичные пластиковые контейнеры снегоотборниками фиксированного диаметра. Снег растапливался в контейнере при комнатной температуре. Далее талую снеговую воду фильтровали через мембранные фильтры (диаметр пор 0,45 мкм) на вакуумной фильтровальной установке. В каждой точке определялся объем снежной пробы и рассчитывался влагозапас снега. Расчет среднегодовых темпов поступления ПАУ из атмосферы проводился на основе запасов полиаренов в снеге с учетом длительности формирования снежного покрова и условным допущением об относительно равномерном накоплении ПАУ в течение года.

Пробы снега и почв были проанализированы в лаборатории углеродистых веществ биосферы ка-

федры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на содержание полициклических ароматических углеводородов. Анализ ПАУ проводился методами спектрофлуориметрии при низких температурах («спектроскопия Э.В. Шпольского») [Алексеева, Теплицкая, 1981]. Полиарены анализировались на спектрофлуориметрическом комплексе «Флюорат-Панорама» («Люмэкс», Санкт-Петербург), дополненном монохроматором «ЛМ-3» и приставкой «КРИО-1». Идентификация и количественное определение индивидуальных ПАУ осуществлялись по характеристическим линиям спектра флуоресценции растворов битумоида при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  с использованием международного сертифицированного стандарта 2260a Национального института стандартов и технологий (США).

В каждом образце определялось 11 индивидуальных соединений: с двумя кольцами в молекуле (дифенил и гомологи нафталина); с тремя кольцами (флуорен, фенантрен, антрацен); с четырьмя кольцами (хризен, пирен, тетрафен); с пятью кольцами (перилен, бенз(а)пирен); с шестью кольцами (бенз(ghi)перилен). Экстракция ПАУ проводилась н-гексаном при комнатной температуре.

Для интерпретации результатов исследований помимо концентрации и отношений содержания индивидуальных ПАУ рассчитывались запасы ПАУ в почвах и в снежном покрове. Запасы ПАУ в снеге рассчитывались на площади  $1\text{ м}^2$  в суммарной толще снега, а в почвах – на площади  $1\text{ м}^2$  в слое 0–50 см.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Объемы атмосферных поступлений ПАУ, определенные по их запасам в снежном покрове, на исследуемой территории весьма высоки. Они составляли от 1,5 до 85 мг/м<sup>2</sup> в разных точках опробования, что соответствует следующим среднегодовым темпам поступления ПАУ на территорию: около 45 г/га в год в среднем вблизи от источника поллютантов и около 1 г/га в год – в среднем в пригородной зоне (лесные, пахотные и залежные земли). Полученные темпы поступления ПАУ соответствуют литературным данным, согласно которым на урбанизированных территориях и вблизи крупных промышленных центров этот показатель составляет от 4 до 40 г/га в год [Wilcke, 2000]. Следует отметить, что столь высокие темпы поступления ПАУ на территории исследования имеют место, несмотря на то, что в последние десятилетия производство сажи резко сократилось и завод практически полностью перефилирован на производство продукции, в значительно меньшей степени способствующей поступлению ПАУ в окружающую среду. Вероятно, высокое содержание ПАУ, выявленное в пробах снега 2016 г., обусловлено рассеянием ранее произведенного продукта, который скопился за вековой период работы завода на поверхности зданий и других элементов инфраструктуры предприятия и прилегающей к заводу территории.

В пробах снега отмечается четкий тренд уменьшения запасов ПАУ при удалении от завода (рис. 1).

На площадке I (до 1,5 км от завода) запасы ПАУ в снеге составили в среднем 1168 мкг/м<sup>2</sup>; на площадке II (1,5–2,5 км от завода) – лишь 33 мкг/м<sup>2</sup>; на площадке III (2,5–4 км от завода) – 28 мкг/м<sup>2</sup>; а на площадках IV–VI (4–12 км от завода) запасы ПАУ находятся в диапазоне всего лишь 4–8 мкг/м<sup>2</sup>. В пределах площадок, особенно вблизи от импактного источника, запасы ПАУ сильно варьируют: на площадке I различия достигают почти 200 раз; на площадке II – 15 раз; на площадке III – 13 раз; на площадках IV–VI – 2–4 раза.

В почвах тенденция уменьшения запасов ПАУ при удалении от источника проявляется не менее отчетливо, чем в снеге. Запасы ПАУ в 50 см слое городских почв площадки I составили в среднем 51 803 мг/м<sup>2</sup>; на площадке II – 349 мг/м<sup>2</sup>; на площадке III – 121 мг/м<sup>2</sup>; а на площадках IV–VI запасы ПАУ в почвах варьируют в диапазоне всего лишь 28–99 мг/м<sup>2</sup>. В пределах площадок, особенно вблизи от импактного источника, запасы ПАУ в почве так же, как и в снеге, сильно варьируют: на площадке I различия достигают более 200 раз. При этом в почве во всех точках опробования проявляется четкий тренд уменьшения запасов ПАУ при удалении от источника даже при небольших расстояниях между точками в несколько десятков и сотен метров. В почвах пригорода варьирование запасов ПАУ в пределах площадок составляет от 18 до 78 раз.

В снеге и почве выявлена ярко выраженная монодоминантная фенантеновая ассоциация ПАУ, которая отмечается почти во всех точках опробования вне зависимости от удаления от источника поллютантов и характера землепользования. В единичных публикациях, посвященных оценкам атмосферных поступлений ПАУ, имеются сведения о содержании фенантена в составе выпадающих полиаренов. В частности, в обзоре [Wilcke, 2000] отмечены высокие (но не доминирующие) концентрации фенантена в числе других ведущих полиаренов (флуорена, флуорантена, хризена, пирена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена).

Также отметим, что в предыдущих исследованиях авторов в Тверской области [Жидкин с соавт., 2017], проведенных, в отличие от данной работы, в отдалении от крупных промышленных предприятий, в почвах было также выявлено преобладание фенантена в составе ПАУ (в среднем 55% от суммы полиаренов), в снеге указанной территории фенантен не являлся доминирующим, его доля составляла в среднем лишь 19%.

Помимо доминирования фенантена характерной чертой выявленных ассоциаций ПАУ для всех точек опробования является отсутствие флуорена и дифенила во всех пробах снега. Возможно, это обусловлено тем, что флуорен и дифенил являются легкими 2–3-кольчатыми углеводородами, которые могут находиться в атмосфере в газовой фазе [Baek et al., 1991, Shimmo et al., 2004]. В почвах запасы этих полиаренов также очень малы (в большинстве проб менее 1% от суммы ПАУ).

Также были выявлены особенности ассоциаций ПАУ в связи с разным характером землепользова-

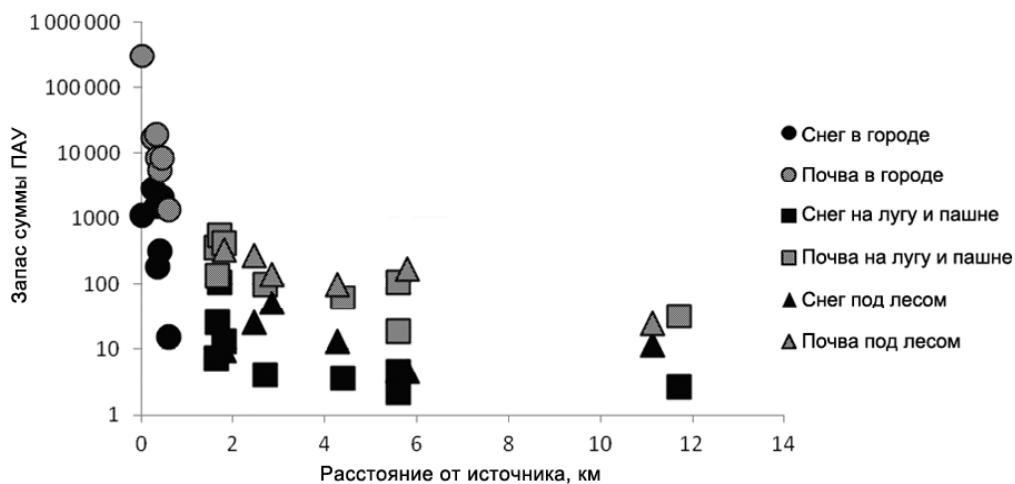


Рис. 1. Изменение суммарных запасов ПАУ в снеге (мкг/м<sup>2</sup>) и в почве (мг/м<sup>2</sup>) на разном удалении от источника при разном характере землепользования

Fig. 1. The change of total PAHs concentrations in snow (g/m<sup>2</sup>) and in soil (mg/m<sup>2</sup>) at different distances from the source and under different land use

ния. На территории города (площадка I) ассоциации ПАУ в снеге и почве очень близки, доли каждого индивидуального полиарена от суммы ПАУ сопоставимы (рис. 2). Так, доля фенантрена составила в среднем 67% в снеге и 73% в почве; хризена 8 и 9%; антрацена 7 и 5%; пирена 6 и 4%; тетрафена 4 и 4%; доля остальных ПАУ и в почве и в снеге составила менее 3%.

В пригородной зоне (площадки II–VI) ассоциации ПАУ в снеге и почвах не столь сходны, как в городе, и в значительной степени определяются характером землепользования. В целом для пригорода отмечается небольшое уменьшение содержания

доли фенантрена в снеге по сравнению с территорией города (приблизительно на 20%), при небольшом увеличении доли легких гомологов нафталина (на 5–20% в зависимости от точки опробования).

На этих площадках под лесом приблизительно половина полиаренов имеют сходную долю от суммы ПАУ в снеге и почве, остальные – существенно отличаются. Сходную долю от суммы ПАУ в снеге и почве имеют: фенантрен – в среднем 51% в снеге и 45% в почве; пирен – 7 и 7%; тетрафен – 3 и 4%; бенз(а)пирен – 2 и 2%. Остальные полиарены под лесом имеют заметно отличающуюся долю от суммы ПАУ в снеге и почве: флуорен 0% в снеге и

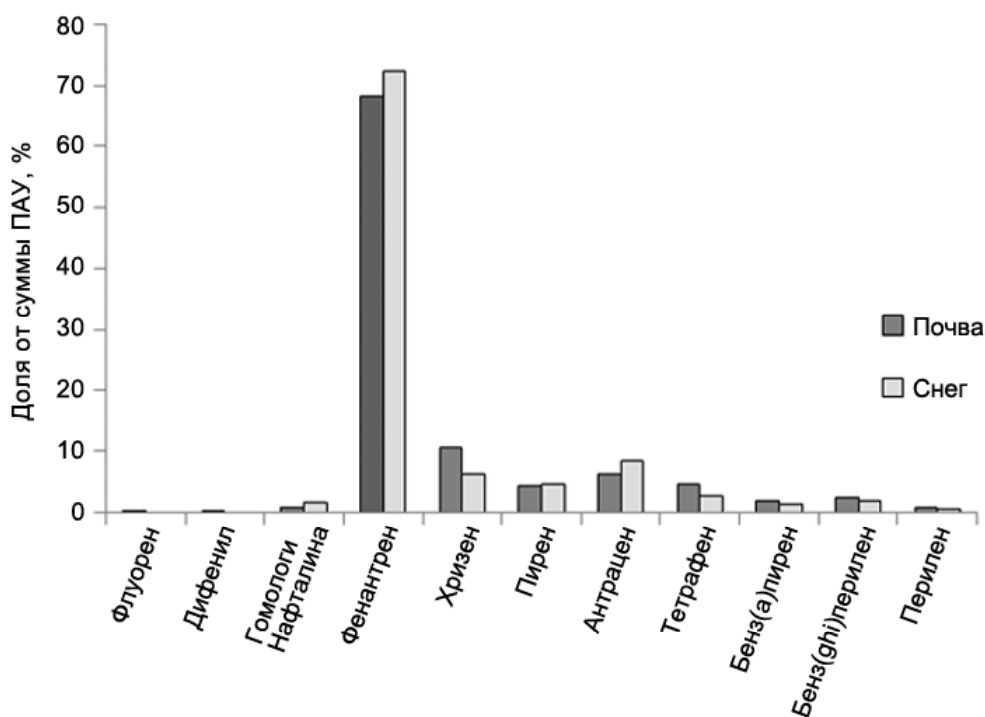


Рис. 2. Доля индивидуальных полиаренов от суммы ПАУ в снеге и почвах в среднем для территории города (площадка I)

Fig. 2. Average share of individual polyarenes of the total amount of PAHs in soil and snow for the urban area (plot I)

11% в почве; гомологи нафталина 21 и 8%; хризен 6 и 11%; антрацен 1 и 5%; бенз(ghi)перилен 8 и 5%.

На пашне почти все полиарены имеют различные доли от суммы ПАУ в снеге и почве, за исключением хризена (11 и 12% в снеге и почве) и тетрафена (6 и 4%). Наибольшие различия отмечены для фенантрена – 46 и 72% в снеге и почве, соответственно; антрацена – 10 и 1%; бенз(ghi)перилена – 7 и 2%; пирена 9 и 4%; гомологов нафталина – 7 и 4%. Отметим, что в распахиваемых почвах по сравнению со снегом увеличена доля только фенантрена, доля всех остальных ПАУ в почвах освоенных земель либо равна, либо ниже, чем в снежных пробах.

Выявленные различия в составе ассоциаций ПАУ вероятно обусловлены особенностями трансформации полиаренов. Близость состава ассоциаций ПАУ в снеге и почве на территории города, может свидетельствовать о низких темпах трансформации ПАУ в почвах на фоне очень высоких концентраций полиаренов, подавляющих биотический фактор их разложения. Существенные различия в составе ассоциаций ПАУ на пахотных и залежных землях указывают на более интенсивную трансформацию ПАУ в почвах, подверженных сельскохозяйственной обработке. Территории под лесом, видимо, занимают промежуточное положение по интенсивности трансформации ПАУ между городскими и сельскохозяйственными участками.

В данной работе был проведен расчет отношений запасов индивидуальных ПАУ в снеге к их запасам в слое 0–50 см почв (коэффициент, сокращенно обозначаемый «Кс/п») (рис. 3). Данный коэффициент является относительной характеристикой интенсивности трансформации ПАУ. Увеличение значений этого показателя может указывать на более существенное разрушение и преобразование углеводородов в почве. Отметим, что показатель Кс/п

не является прямым доказательством скорости деструкции того или иного полиарена, но может стать информативным параметром при сравнительной оценке темпов деструкции тех или иных индивидуальных ПАУ.

Расчеты показали, что в городских условиях на территории и вблизи завода коэффициент Кс/п оказывается наиболее низким по сравнению с другими характерами землепользования, при этом в городе диапазон значений Кс/п очень узок, для различных полиаренов – от 1 до  $4 \times 10^{-5}$  (рис. 3). В пригороде под лесом Кс/п достигает  $29 \times 10^{-5}$  при существенно более широком диапазоне значений (от 2 до  $29 \times 10^{-5}$ ) для разных полиаренов. На пашнях и залежах выявлен максимально высокий диапазон значений Кс/п – от 6 до  $80 \times 10^{-5}$ . Низкие значения Кс/п и малый диапазон значений для разных полиаренов на площадке I свидетельствует в пользу высказанных ранее предположений о низких темпах разложения ПАУ в почвах вблизи от завода. В пригородной зоне более высокие значения и амплитуда колебаний Кс/п свидетельствует в пользу более интенсивной трансформации ПАУ. При этом самые высокие значения Кс/п отмечены для антрацена ( $80 \times 10^{-5}$ ), бенз(а)пирена ( $47 \times 10^{-5}$ ), бенз(ghi)перилена ( $37 \times 10^{-5}$ ), пирена ( $20 \times 10^{-5}$ ) на распахиваемых участках. Перечисленные углеводороды, вероятно, в наибольшей степени подвержены трансформации на распахиваемых территориях.

С целью параметрической оценки трансформации некоторых ПАУ, были также рассчитаны отношения ряда индивидуальных полиаренов, различающихся по своему строению и обладающих согласно литературным данным и полученным показателям коэффициента Кс/п различной устойчивостью к разрушению. Были взяты отношения антрацена к фенантрону (А/Ф) и бенз(а)пирена к пирену (БП/П). В выбранных парах ПАУ антрацен обладает меньшей устойчивостью по сравнению с фенант্রে-

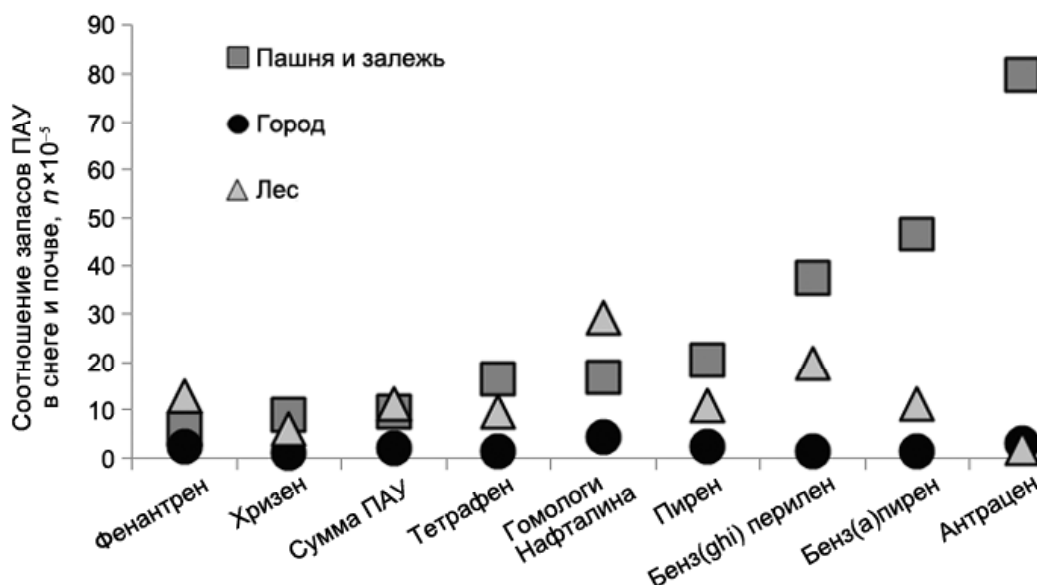


Рис. 3. Соотношение запасов ПАУ в снеге и почве

Fig. 3. PAHs concentrations ratio in snow and soil

ном, а бенз(а)пирен по сравнению с пиреном. Различия в устойчивости перечисленных ПАУ объясняются тем, что, несмотря на одинаковое число бензольных колец у антрацена и фенантрена (по три), последний углеводород имеет два бензоидных кольца, тогда как антрацен имеет всего лишь одно бензоидное кольцо на то же общее число колец в ароматической молекуле. Кроме того, большая устойчивость фенантрена по отношению к антрацену связана с угловым расположением бензольных колец, что обеспечивает более высокую стабильность ПАУ, чем линейное расположение ароматических колец, характеризующее антрацен. Бенз(а)пирен является гомологом (бензологом) пирена и характеризуется меньшей стабильностью, чем пирен, поскольку отношение бензоидных и бензольных колец, являющееся фактически показателем стабильности ПАУ, у пирена – 0,5, а у бенз(а)пирена – 0,4 [Геохимия ..., 1996; Ровинский с соавт., 1988].

Расчетные отношения запасов антрацена к фенантрону (А/Ф) и бенз(а)пирена к пирену (БП/П) в условиях сильной деструкции ПАУ должны уменьшаться, а в условиях слабой деструкции – оставаться малоизмененными. Данные показатели в снежном покрове указывают на отношения углеводородов на этапе их поступления на земную поверхность, а в почвенном покрове – могут свидетельствовать об интенсивности трансформации ПАУ в почвах.

Показатель БП/П в снегу оказался очень близким на всех исследованных площадках, разброс доверительного интервала (25–75%) для городских ( $n=7$ ), лесных ( $n=8$ ) и пахотных ( $n=9$ ) точек находится в пределах 0,18–0,33 (рис. 4). Близкие значения показателя БП/П в снегу в условиях городского, пригородных лесного и пахотного землепользований свидетельствует о сходных условиях поступления бенз(а)пирена и пирена.

В отличие от проб снега в образцах почв показатель БП/П существенно варьирует и значительно различается при разном характере землепользования. В городских почвах доверительный интервал (25–75%) показателя БП/П варьирует в пределах 0,20–0,42, средние значения БП/П в снегу и в почвах достаточно близки, что подтверждает высказанные ранее предположения о низком уровне трансформации ПАУ вблизи от завода. В пригородных лесных почвах доверительный интервал (25–75%) показателя БП/П варьирует в пределах 0,12–0,35, что также приблизительно соответствует доверительному интервалу показателя БП/П в снегу. Однако средние значения БП/П в почве несколько меньше, чем в снегу, что указывает на несколько более интенсивную трансформацию ПАУ в пригородной лесной зоне по сравнению с городскими почвами, находящимися вблизи от завода. В пригородных пахотных почвах показатели БП/П в снегу и почве значимо

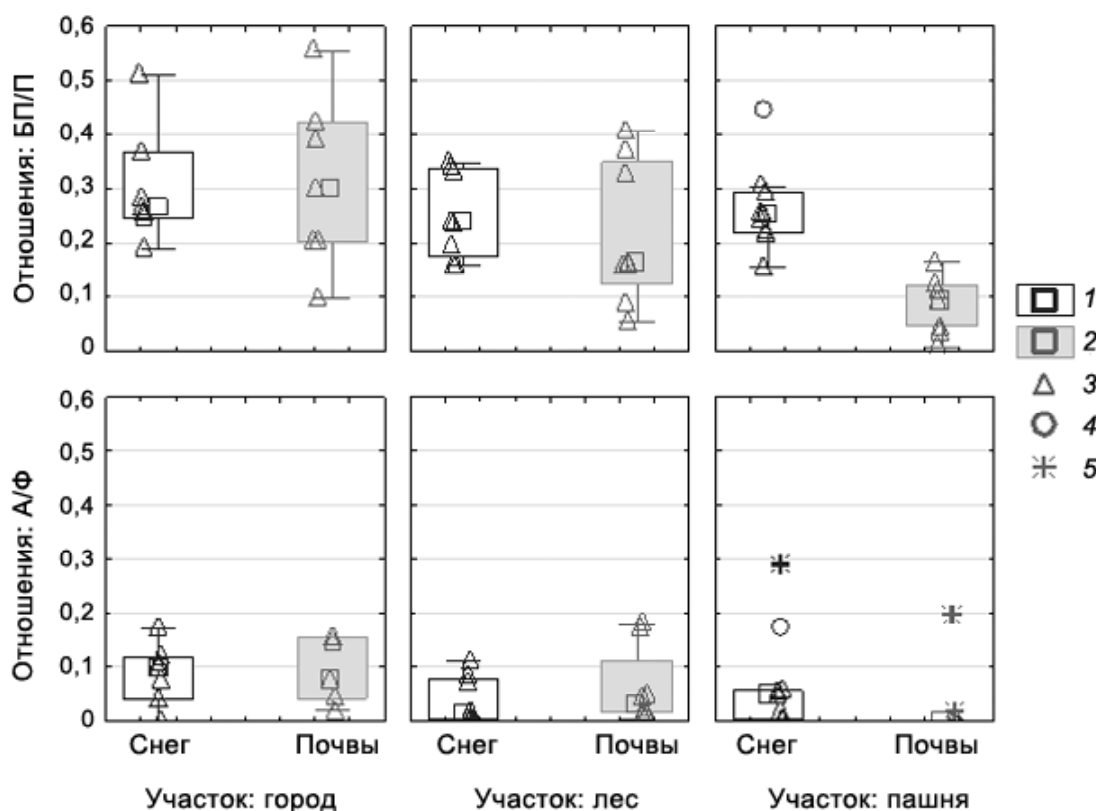


Рис. 4. Диаграммы размаха показателей БП/П и А/Ф в снежном и почвенном покрове в зависимости от характера землепользования. Условные обозначения: 1, 2 – медиана и квантили (25–75%); 3 – индивидуальные значения, 4 – выбросы, 5 – экстремумы значения

Fig. 4. Diagrams of the range of BP/P and A/F indices in the snow and soil cover, depending on the land use. 1, 2 – the median and quartiles (25–75%); 3 – individual values, 4 – emissions, 5 – extremes values

различаются. В пробах снега доверительный интервал (25–75%) составил 0,18–0,33, в то время как в почвах – значительно меньше – лишь 0,05–0,12. Столь существенное уменьшение показателя БП/П в распахиваемых почвах по сравнению со снежными пробами и почвами других характеров землепользования указывает на высокую относительную интенсивность деструкции этих углеводородов на пашнях.

Отношения антрацена к фенантрону (А/Ф) в снеге различаются при разных режимах землепользования. Доверительный интервал (25–75%) показателя А/Ф в снеге на территории города находится в области 0,01–0,25; на лесном участке – 0,01–0,08, а на пахотном участке – 0,01–0,06. Полученные различия показателя А/Ф не позволяют утверждать наличие сходных условий поступления антрацена и фенантрона при разном характере землепользования. Однако в почвах для показателя А/Ф, так же как и для показателя БП/П, сохраняется тренд уменьшения доверительного интервала и средних значений А/Ф в ряду режимов землепользования: город, лес, пашня. Так, в городских почвах доверительный интервал (25–75%) показателя А/Ф находится в пределах 0,01–0,25, в пригородных лесных почвах – 0,02–0,11, в пригородных пахотных почвах – в пределах 0,01.

Таким образом, проведенный анализ изменения выбранных пар отношений показал, что коэффициент БП/П выявил более высокий диагностический потенциал оценок поступления и трансформации ПАУ в почвах относительно показателя А/Ф. При этом оба показателя БП/П и А/Ф свидетельствуют в пользу более высоких темпов трансформации ПАУ на распахиваемых землях, менее интенсивных – под лесом и наименьших темпов – в наиболее токсичных городских почвах, находящихся вблизи от завода.

#### **Выводы:**

– выявлены особенности трансформации ПАУ при различных комбинациях природных и техногенных факторов на основе трех разных подходов к интерпретации полученных аналитических данных: а) анализа ассоциаций ПАУ; б) расчета отношений суммарных запасов ПАУ в снеге и почве; в) расчета отношений запасов пар индивидуальных полиаренов, являющихся изомерами, но обладающих различной устойчивостью к разрушению в снеге и почве;

– анализ полученного материала свидетельствует о том, что вблизи от источника в почвах трансформация ПАУ выражена слабо, поскольку ассоциации полиаренов в снеге и почве близки по составу; в пригородной зоне под лесом трансформация ПАУ происходит более интенсивно – приблизительно половина полиаренов имеют сходную долю от суммы ПАУ в снеге и почве; на пашне почти все полиарены имеют различные доли от суммы ПАУ в снеге и почве, что может указывать на наиболее высокие темпы трансформации ПАУ на распахиваемых землях;

– вблизи от источника поллютантов отношения запасов индивидуальных полиаренов в снеге к запасам в почвах минимальны и имеют малый диапазон варьирования для разных соединений, под лесом выявлен больший диапазон варьирования этого показателя, максимальный диапазон варьирования этого показателя выявлен на пашне; указанные особенности обусловлены разной интенсивностью трансформации ПАУ при различных условиях землепользования;

– на основе анализа изменения отношений в пределах выбранных пар полиаренов установлено, что отношения бенз(а)пирена к пирену (БП/П) характеризуются более высоким индикационным потенциалом по сравнению с отношениями антрацена к фенантрону (А/Ф) в плане оценок интенсивности трансформации ПАУ в почвах при различных режимах землепользования;

– все указанные подходы свидетельствуют в пользу того, что наиболее интенсивная трансформация ПАУ характерна для почв распахиваемых земель, менее интенсивная – для почв под лесом и наименьшая – для почв, находящихся на территории и в непосредственной близости от источника поллютантов; замедление трансформации ПАУ в почвах вблизи от источника, вероятно, обусловлено подавлением микробиологической активности в связи с токсичным действием чрезвычайно высоких концентраций полиаренов; с другой стороны, усиление трансформации ПАУ в почвах сельскохозяйственных земель может быть связано с их лучшей аэрацией и более интенсивной фотодеструкцией ПАУ в условиях повышенной турбулентности пахотного горизонта при распашке.

**Благодарности.** Работа выполнена за счет Российского научного фонда (проект № РНФ №14-17-00193).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектро-флуориметрические методы анализа полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.  
Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Пиковский Ю.И., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С., Хлынина Н.И. Углеводородное состояние почв в условиях загрязнения атмосферы локализованным промышленным источником // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1–11.

Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. А.Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 188 с.

Жидкин А.П., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С. Поступление и поведение полициклических ароматических углеводородов в пахотных, залежных и лесных почвах таежной зоны (Тверская область) // Почвоведение. 2017. № 3. С. 1–10.

- Клар Э.* Полициклические углеводороды: В 2-х т. / Пер. с англ. В.В. Ершова, М.В. Горелика. М.: Мир, 1971. Т. 1,2. 678 с.
- Ландшафты Московской области и их современное состояние / Под ред. И.И. Мамай. Смоленск: Изд-во СГУ, 1997. 299 с.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
- Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикаторное значение (обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 788–802.
- Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R.* A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior // Water, Air, and Soil Pollution. 1991. V. 60. P. 279–300.
- Belis C.A., Offenthaler I., Weiss P.* Semivolatiles in the forest environment: the case of PAHs // Plant Ecophysiology. Organic Xenobiotics and Plants. 2001. Part 1. P. 47–73.
- Howsam M., Jones K., Ineson P.* PAHs in the soils of a mature, mixed-deciduous (*quercus-fraxinus*) woodland and the surrounding pasture // Water, Air, and Soil Pollution. 2000. V. 121. P. 379–398.
- Johnsen A., Karlson U.* Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 76. P. 533–543.
- Labana S., Kapur M., Malik D., Prakash D., Jain R.* Diversity, biodegradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons // Environmental Bioremediation Technologies. 2007. P. 409–443.
- Shimmo M., Saarnio K., Aalto P., Hartonen K., Hyötylainen T., Kulmala M., Riekkola M.* Particle size distribution and gasparticle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area // J. Atmospheric Chemistry. 2004. V. 47. P. 223–241.
- Wammer K., Peters C.* Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation rates: a structurebased study // Environmental Science and Technology. 2005. V. 39. P. 2571–2578.
- Wilcke W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2000. V. 163. P. 229–248.

Поступила в редакцию 11.01.2017  
Принята к публикации 04.05.2017

A.P. Zhidkin<sup>1</sup>, A.N. Gennadiev<sup>2</sup>, A.A. Lobanov<sup>3</sup>

#### INDICATION SIGNIFICANCE OF THE RELATIONS OF INDIVIDUAL POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE «SNOW-SOIL» SYSTEM UNDER DIFFERENT LAND USE CONDITIONS

The PAHs concentrations in snow and soil were compared and the indication significance of the relations of individual polyarenes was identified to establish the characteristics of their input from the atmosphere and transformation in soils under different combinations of natural and technogenic factors. The studied area was subjected to the long-term technogenic impact of the carbon-producing plant which is the source of air-born contamination for the most part of the territory under study. It was found by the PAHs concentrations in snow cover that the current rate of their atmospheric deposition is very high and is comparable with those typical for large industrial centers. A clear trend of sharp decrease in the PAHs concentrations and less variability of polyarene reserves, both in soil and snow cover, with increasing distance from the technogenic impact source was identified. PAHs transformations under various combinations of natural and anthropogenic factors were revealed on the basis of three different approaches to the interpretation of analytical data: a) analysis of PAH associations; b) calculation of PAH ratios in snow and soil; c) calculation of the ratio of polyarenes, which are isomers, but with different resistance to transformation in snow and soil. All approaches indicate the highest rates of PAHs transformation on arable lands, less intense under forests, and the lowest within the urban territories near the source.

*Key words:* input, transformation, destruction, stability, forest, arable land, technogenic, pollution, isomer, polyarene.

*Acknowledgements.* The study was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 14-17-00193).

#### REFERENCES

- Alekseeva T.A., Teplickaya T.A.* Spektro-fluorimetricheskie metody analiza policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v prirodnyh i tehnogennyh sredah [Spectral-fluorometric methods of PAH analysis in natural and technogenic environments]. L.: Gidrometeoizdat, 1981. 215 s. (in Russian).
- Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R.* A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior // Water, Air, and Soil Pollution. 1991. V. 60. P. 279–300.
- Belis C.A., Offenthaler I., Weiss P.* Semivolatiles in the forest environment: the case of PAHs // Plant Ecophysiology. Organic Xenobiotics and Plants. 2001. Part 1. P. 47–73.
- Gennadiev A.N., Zhidkin A.P., Pikovskij Y.I., Kovach R.G., Koshovskij T.S., Khlynina N.I.* Hydrocarbon status of soils under

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Scientific Researcher, PhD in Geography; *e-mail:* gidkin@mail.ru

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Professor, D.Sc. in Geography; *e-mail:* alexagenna@mail.ru

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Engineer; *e-mail:* lobanov\_aleksey@bk.ru



atmospheric pollution from a local industrial source // *Eurasian Soil Science*. 2016. № 9. P. 1003–1012.

Geohimiya policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov v gornyh porodah i pochvah [Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in rocks and soils] / Pod red. A.N. Gennadieva, Ju.I. Pikovskogo. M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1996. 188 s. (in Russian).

Howsam M., Jones K., Ineson P. PAHs in the soils of a mature, mixed-deciduous (*quercus-fraxinus*) woodland and the surrounding pasture // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2000. V. 121. P. 379–398.

Johansen A., Karlson U. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007. V. 76. P. 533–543.

Klar Je. Policiklicheskie uglevodorody: V 2-h t. [Polycyclic hydrocarbons. In 2 vol.] / Per. s angl. V.V. Ershova, M.V. Gorelika. M.: Mir, 1971. T. 1, 2. 678 s. (in Russian).

Labana S., Kapur M., Malik D., Prakash D., Jain R. Diversity, biodegradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environmental Bioremediation Technologies*. 2007. P. 409–443.

Landshafty Moskovskoj oblasti i ih sovremennoe sostoyanie [Landscapes of the Moscow oblast and their present-day state] /

Pod red. I.I. Mamaj. Smolensk: Izd-vo SGU, 1997. 299 s. (in Russian).

Shimmo M., Saarnio K., Aalto P., Hartonen K., Hyötylainen T., Kulmala M., Riekkola M. Particle size distribution and gasparticle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area // *J. Atmospheric Chemistry*. 2004. V. 47. P. 223–241.

Rovinskij F.Ja., Teplickaya T.A., Alekseeva T.A. Fonovyy monitoring policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov [Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons]. L.: Gidrometeoizdat, 1988. 224 s. (in Russian).

Tsibart A.S., Gennadiev A.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (A Review) // *Eurasian Soil Science*. 2013. № 7. P. 728–741.

Wammer K., Peters C. Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation rates: a structurebased study // *Environmental Science and Technology*. 2005. V. 39. P. 2571–2578.

Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review // *J. Plant Nutr. SoilSci.* 2000. V. 163. P. 229–248.

Zhidkin A.P., Gennadiev A.N., Koshovskii T.S. Input and Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in arable, fallow, and forest soils of the taiga zone (Tver oblast) // *Eurasian Soil Science*. 2017. № 3.

Received 11.01.2017

Accepted 04.05.2017