

МЕХАНИЗМЫ АККУМУЛЯЦИИ ПАУ В ПОЧВАХ ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ¹

С.Н. СУШКОВА, И.Г. ДЕРЯБКИНА, Т.М. МИНКИНА, Е.М. АНТОНЕНКО

*Южный федеральный университет
(Ростов-на-Дону, Россия)
snsushkova@sfedu.ru*

ПАУ, попадающие на поверхность почвы в виде загрязняющих веществ, в первую очередь, вовлекаются в процессы распределения и миграции по почвенному профилю. Одними из наиболее опасных и распространенных почвенных загрязнителей являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые обладают повышенной токсичностью и канцерогенностью. Содержание ПАУ во всех природных объектах подлежит обязательному контролю во всем мире, что регламентируется нормативно-правовой базой разных стран (ГОСТ 17.4.1.02-83, 2004; Jian, 2004).

Чаще всего главным маркером загрязнения почв ПАУ считается бенз(а)пирен (БаП) — наиболее распространенный представитель данного класса соединений, которые обладают особенно высокой стойкостью в объектах окружающей среды, а также повышенной канцерогенностью и мутагенностью (Jian, 2004). ПАУ относится к соединениям 1 класса опасности и включен в группу суперэкоотоксикантов, а его содержание во всех объектах экосистемы подлежит обязательному контролю (Tobiszewski and Namiesnik, 2012; Wenzl et al., 2006).

Целью настоящей работы являлось изучение механизмов аккумуляции ПАУ в почвах техногенно загрязненных территорий, в 2017 г.

Объекты и методы исследований

Активными источниками загрязнения окружающей среды ПАУ являются предприятия энергетической отрасли, в особенности тепловые электростанции (Sushkova et al., 2015; Кошелева и Никифорова, 2011). Одной из крупнейших тепловых электростанций не только в России, но и в Европе, является Новочеркасская государственная районная электростанция (НчГРЭС) — предприятие I класса опасности, введенное в эксплуатацию в 1965–1971 годах. В настоящее время она имеет 8 работающих энергоблоков и является основным источником электроэнергии в Ростовской области. Основное топливо станции — уголь и природный газ. Высота 1-ой дымовой трубы достигает 185 м, а 3-х остальных — 250 м.

В результате экологического мониторинга, проводимого начиная с 2000 г., было показано, что НчГРЭС является основным предприятием-загрязнителем атмосферного воздуха не только в г. Новочеркасске, но и во всей Ростовской области и вносит основную лепту в загрязнение окружающей среды в этом

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ № 5.948.2017/ПЧ, Гранта Президента РФ № МК-3476.2017.5, РФФИ № 16.35.60051, 16-05-00617а.

регионе. При этом выбросы НчГРЭС составляют около 30–40 % от общего объема выбросов промышленных предприятий области (Белоусова, 2001).

Основным объектом исследований были почвы, расположенные в зоне влияния НчГРЭС. На рис. 1 приведена схема расположения мониторинговых площадок. Площадки были заложены в 2000 г. на разном удалении от НчГРЭС (1-20 км) и приурочены к точкам единовременного отбора проб воздуха, который производился при разработке проекта по организации и обустройству санитарно-защитной зоны северного промышленного узла г. Новочеркаска.

Мониторинговые площадки № 1, 2, 3, 5, 6, 7 расположены на расстоянии 1-3 км от электростанции в северо-восточном, юго-западном, северо-западном и северном направлениях, а площадки 8, 9 и 10 расположены в северо-западном направлении на расстоянии 5, 10 и 15 км от электростанции в соответствии с направлением розы ветров, вдоль которого происходит преобладающее распределение атмосферных выбросов (рис. 1). Это зона, расположенная по прямой от источника загрязнения через селитебные зоны г. Новочеркаска и станицы Кривянской. Для устройства мониторинговых площадок выбирались залежные участки. Большая часть территории в зоне влияния НчГРЭС занята черноземом обыкновенным карбонатным (Чо), помимо этого в исследуемой зоне в пойме р. Тузлов присутствуют лугово-черноземная почва (ЛЧ) и аллювиальная почва (Ал).

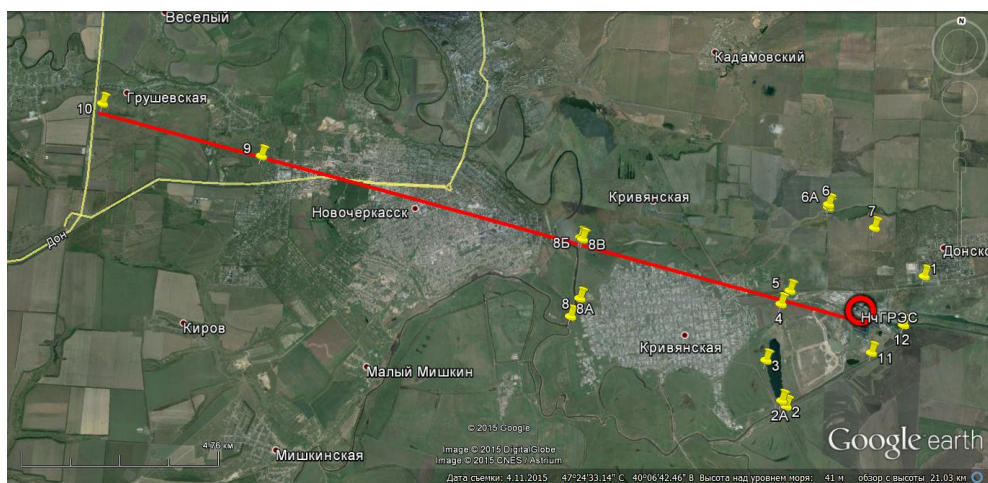


Рис. 1. Карта-схема расположения мониторинговых площадок в зоне влияния НчГРЭС

Для определения содержания ПАУ образцы почв отбирались во второй декаде июня в фазу массового цветения. Непременным условием отбора почвенных образцов было то, что площадки для мониторинговых наблюдений располагались на участках залежи, т. е. почва не обрабатывалась, чтобы слои не были перемешаны. Образцы почв мониторинговых площадок отбирались и подготавливались для химического анализа в соответствии с требованиями

ГОСТ 17.4.4.02-83. Извлечение ПАУ из почв проведено методом экстракции субкритической водой (Sushkova et al., 2017). Методом ВЭЖХ-масс спектрометрии на высокоэффективном гибридном масс-спектрометре на базе тройного квадруполя с линейной ионной ловушкой LC/MS/MS (3200 modelQTrap, ABSciex, Singapore, 2015) с ВЭЖХ системой с диодноматричным детектированием (Agilent Model 1260, США, 2015) в режиме сканирования Q1 MS проведено комплексное изучение качественного и количественного состава ПАУ в почвах мониторинговых площадок, расположенных в зоне аэротехногенного загрязнения Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС). Определялись приоритетные ПАУ и их канцерогенные метаболиты, такие как нафталин, бифенил, антрацен, аценафтен, аценафтилен, флуорен, фенантрен, бенз[а]антрацен, пирен, флуорантен, хризен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[а]пирен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, 9-флуоренон. Повторность измерения 3-кратная.

Результаты и их обсуждение

Характерная особенность состава почв и донных отложений исследуемой территории — наличие в них различных ПАУ, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных. Исследование содержания ПАУ 2017 г. в 20-ти см слое почв мониторинговых площадок, расположенных в зоне аэротехногенного воздействия НчГРЭС, показало интенсивное накопление полиаренов. Также, как и в предыдущие годы, максимум накопления ПАУ приходится на площадки мониторинга, наиболее близко расположенные к источнику эмиссии в С-З направлении, совпадающим с преобладающим направлением ветров на местности за исследуемый период. Так, например, суммарное содержание ПАУ в 20 см слое почв площадки №4, расположенной в 1,6 км на С-З от источника загрязнения составило 2579,2 нг/г. Резкое уменьшение содержания ПАУ в почве площадки мониторинга Т8 (5 на С-3) — 1733,7 нг/г, по сравнению с Т4 (1,6 на С-3) (более, чем в 3,5 раза), указывает на то, что территория распространения наиболее густого дымового шлейфа, содержащего максимальное количество поллютанта, составляет около 5 км в северо-западном направлении, а максимальные выпадения осуществляются на расстоянии около 1,6 км и снижаются на расстоянии 15 км на С-З до 1199,6 нг/г (см. рис. 2).

Установлены высокие корреляционные зависимости между содержанием ПАУ в золе уноса с фильтров НчГРЭС и в почвах импактной зоны НчГРЭС ($r=0,88$).

Тенденции накопления ПАУ в почвах мониторинговых площадок, расположенных вокруг НчГРЭС, на протяжении многих лет остаются преимущественно неизменными (Сушкова и др., 2017). Практически во все годы исследований на данных площадках содержание БаП превышает ПДК, равную 20 нг/г, от 1,2 до 5 раз в слое 0-5 см, т. е. менее значительное по сравнению с загрязнение почв площадок С-З направления.

В результате исследования группового состава ПАУ в почвах, подверженных воздействию выбросов НчГРЭС в 2017 г., установлено, что в составе ПАУ преобладают 4-5 кольчатые высокомолекулярные полиарены: фенантрен, пирен, флуорантен, бенз(а)пирена, в сумме составляющие от 1120 до 2560 нг/г в почве. Причем установлены высокие значения коэффициента корреляции меж-

ду содержанием БаП и фенантрена в почвах мониторинговых площадок, расположенных по линии преобладающего направления розы ветров соответственно, в 2017 г. — 0,62-0,89, а также между содержанием бенз(а)пирена и пирена в почвах мониторинговых площадок, расположенных по линии преобладающего направления розы ветров, соответственно, 0,91-0,83, что свидетельствует о технологичности привноса ПАУ в почвы изученной территории.

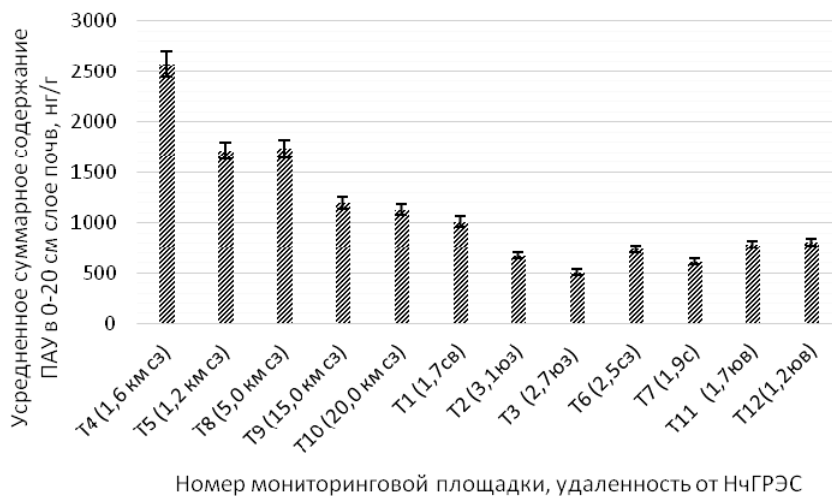


Рис. 2. Суммарное содержание ПАУ в 0-20 см слое почв мониторинговых площадок в зоне влияния НЧГРЭС, нг/г

Накопление и распределение ПАУ по почвенному профилю в большей степени зависит от типа почв, который обуславливает особенности поглощения поллютанта. Основным фактором, воздействующим на распределение ПАУ по профилю, являются физико-химические свойства почв, главным образом, их гранулометрический состав (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства почв мониторинговых площадок в зоне влияния НЧГРЭС 2017 г.

Номер площадки	Почва	Физ. глина, %	Ил, %	Гумус, %	pH
1	2	3	4	5	6
1	Чернозем обыкновенный карбонатный среднесильный среднегумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	52	27	4,3	7,6
2	Аллювиально-луговая карбонатная малогумусная песчаная на аллювиальных отложениях	7	3	3,1	7,5
3	Лугово-черноземная, пойменная, среднегумусная, легкоглинистая на аллювиальных отложениях	67	37	4,6	7,3

1	2	3	4	5	6
4	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный среднегумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	55	29	4,6	7,5
5	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный среднегумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	53	27	4,3	7,5
6	Лугово-черноземная среднетощная среднегумусная тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках	55	30	4,1	7,7
7	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный среднегумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	51	27	4,1	7,6
8	Лугово-черноземная среднетощная среднегумусная тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках	60	32	5,0	7,4
9	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный среднегумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	52	30	4,2	7,6
10	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный среднегумусный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках	53	28	4,6	7,6
11	Чернозем обыкновенный карбонатный среднетощный малогумусный среднесуглинистый на лессовидных суглинках	33	15	2,1	7,5
12	Лугово-черноземная среднетощная малогумусная тяжелосуглинистая на лессовидных суглинках	45	20	2,5	7,7

Во всех площадках мониторинга, в которых присутствуют черноземные и лугово-черноземные почвы тяжелосуглинистого или легкоглинистого гранулометрического состава, усредненная концентрация ПАУ в верхнем слое почвы в 1,5-2 раза превышала его содержание в нижнем слое. Исключение составляет площадка мониторинга Т2 с песчаной аллювиальной почвой, где содержание ПАУ в нижнем и верхнем слоях было очень близким.

Слабая подвижность ПАУ в зональных черноземных почвах объясняется их низкой растворимостью в воде, высокой липофильностью и повышенной способностью сорбироваться почвенным органическим веществом, содержание которого максимально в тонкодисперсной фракции почвы. В менее гумусированной почве легкого состава процесс миграции ПАУ заметно усиливается. Полученные данные согласуются с результатами исследований (Габов и Безносиков, 2014; Габов и др., 2007; Геннадиев и др., 1989; Пиковский, 1993), свидетельствующими о влиянии гранулометрического состава почв на степень миграции ПАУ в почвах природных и техногенных ландшафтов.

Выводы

Таким образом, показаны механизмы аккумуляции приоритетных ПАУ в почвах изученной территории в 2017 г. с преимущественным накоплением 4-

х, 5-ти кольчатых полиаренов. Накопление ПАУ в почвах, зависит, главным образом, от воздействия техногенных выбросов НчГРЭС, а также регионального загрязнения атмосферы и привноса ПАУ с атмосферными осадками. Максимум накопления ПАУ, как и в предыдущие годы, установлен для почвы мониторинговой площадки №4, расположенной в 1,6 км от предприятия по линии преобладающего направления розы ветров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jian Y. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list // *Mutation Research*. 2004. № 557. P. 99-108.
2. Sushkova S.N. Optimization of conditions for benzo[a]pyrene extraction from soils / S.N. Sushkova et al. // *Journal of Soil and Sediments*. 2015. DOI: 10.1007/s11368-015-1104-8. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11368-015-1104-8>
3. Sushkova S. Features of accumulation, migration and transformation of benzo[a]pyrene in soil-plant system in a model condition of soil contamination / S.N. Sushkova et al. // *Journal of Soils and Sediments*. DOI: 10.1007/s11368-016-1634-8
4. Tobiszewski M., Namiesnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environmental Pollution*. 2012. № 162. P. 110-119.
5. Wenzl T. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union / T. Wenzl et al. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2006. Vol. 25, No. 7. P. 716-725.
6. Белоусова Н.В. Экология Новочеркасска. Проблемы, пути решения. Ростов н/Д: Сев.-Кав. Научный центр высш. школы, 2001. С. 387–395.
7. Габов Д.Н., Безносиков В.А. Полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах Республики Коми // *Почвоведение*. 2014. № 1. С. 30-38.
8. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // *Почвоведение*. 2007. № 3. С. 282-291.
9. Геннадиев А.Н. ПАУ в почвах фоновых территорий и природный педогенез. Мониторинг фоновых загрязнений природной среды / А.Н. Геннадиев и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. № 5. С. 149-161.
10. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М.: Издательство стандартов, 2004. 9 с.
11. Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Многолетняя динамика и факторы накопления бенз(а)пирена в городских почвах (на примере ВАО г. Москвы) // *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*, 2011. № 2. С. 25-34.
12. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 208 с.
13. Сушкова С.Н. Мониторинг содержания бенз(а)пирена в почвах под влиянием многолетнего техногенного загрязнения / С.Н. Сушкова и др. // *Почвоведение*. 2017. № 1. С. 105-116. DOI: 10.7868/S0032180X17010142.