

УДК 631.417.7:547.6:504.5

## ФАКТОРЫ И ТРЕНДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ АССОЦИАЦИЙ ПОЛИАРЕНОВ В СИСТЕМЕ СНЕГ–ПОЧВА

© 2020 г. А. Н. Геннадиев<sup>1,\*</sup>, А. П. Жидкин<sup>1</sup>, Т. С. Кошовский<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Н.С. Касимовым 20.06.2019 г.

Поступило 21.06.2019 г.

После доработки 15.07.2019 г.

Принято к публикации 21.08.2019 г.

Изучено содержание полиаренов в почвенном и снежном покровах вблизи заводов по производству технического углерода в Московской, Омской и Самарской областях. Выявлены различия в составе, объемах поступления и запасах в почвах полиаренов на ключевых участках, обусловленные технологией производства и длительностью работы предприятий. Установлено, что все ключевые участки характеризуются пониженными современными поступлениями полиаренов по сравнению с деятельностью предприятий в прошлом. Наиболее высокие поступления и наиболее тяжелый состав полиаренов выявлен вблизи с неработающим предприятием, применявшим в прошлом экологически неблагоприятную ламповую технологию. На всех участках в почвах наблюдается более высокая доля фенантроновых ассоциаций по сравнению со снегом; без учета фенантрена в почвах отмечается доминирование тех же полиаренов, что и в снеге. Наибольшее сходство снежных и почвенных ассоциаций полиаренов обнаружено рядом с действующим предприятием.

*Ключевые слова:* полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), ассоциации ПАУ, атмосферные выпадения, заводы технического углерода

DOI: 10.31857/S268673972001003X

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) в окружающей среде интенсивно изучаются с 60-х годов XX в., что обусловлено повышенной канцерогенной и мутагенной активностью этих веществ, представляющей опасность для здоровья человека. Особый интерес вызывало и вызывает изучение ПАУ в почвах, поскольку почвенный покров является депонирующей средой для этих веществ, и в нем протекают разнообразные процессы аккумуляции, миграции и трансформации полиаренов [6, 9–11]. С эколого-геохимической точки зрения представляется важным выявление связей между источниками поступления полиаренов и их поведением в почвах. Такая задача ставилась во многих исследованиях, но в большинстве случаев ее решение осложнялось неопределенностью рассматриваемых источников полиаренов, что повышало степень неоднозначности при выявлении причинно-следственных связей [4, 5, 7, 8, 10]. В одной из предыдущих публикаций [3] авторы постарались минимизировать такую неопределенность. Для этого в Московской, Омской и Са-

марской областях были изучены почвы, находящиеся под воздействием промышленных предприятий одного производственного профиля (заводы по производству технического углерода), которые являются источниками практически только углеводородных поллютантов. В результате исследования были изучены особенности распределения ПАУ в почвенном покрове в зонах воздействия указанных источников ПАУ.

Цель настоящего сообщения заключается в выявлении характера накопления ПАУ в снежном покрове и установлении состава природно-техногенных полиареновых ассоциаций в системе “снег–почва” на территориях, примыкающих к вышеуказанным предприятиям.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Работы проводились на участках “Ногинский” (НО), “Омский” (ОМ) и “Сызранский” (СЗ). Применявшиеся технологии производства на заводах и время их функционирования различались: на предприятии участка НО использовалась наименее экологически-безопасная ламповая технология, завод действовал с 1916 по 2005 гг.; на участке ОМ ламповая технология применялась с 1942 по 1970-е гг., а более “чистая” печная — с 1970-х гг. по настоящее время; на участке СЗ печ-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: alexagenna@mail.ru

ная технология использовалась в течение всего периода работы предприятия – с 1963 по 1980-е гг. Более подробная характеристика заводов и окружающей природной среды приведена в статье [3].

Пробы снега отбирались по всей глубине снежной толщи в поздневесеннее время в 2016 и 2018 гг. Срок с момента формирования устойчивого снежного покрова до пробоотбора, по данным [12], составил для участков: НО – 47, СЗ – 107 и ОМ – 125 дней. Отбор проб почв проводился по глубинам 0–10 и 10–40 см. Точки отробования располагались с учетом розы ветров от границ завода до удаления 12–14 км. По участкам количество проб снежного/почвенного покровов составило: 24/62 для НО, 25/27 для СЗ, 35/40 для ОМ.

Содержание ПАУ в образцах определяли методом флуоресценции при низких температурах [1]. Измерялось 11 индивидуальных соединений: флуорен (FL), дифенил (DF), нафталин (NF), фенантрен (FN), хризен (CHR), пирен (PR), антрацен (ANT), тетрафен (TET), бенз(а)пирен (BP), бенз(ghi)перилен (BPL) и перилен (PL).

Были вычислены запасы ПАУ в снеге по формуле

$$Z_{\text{сн}} = C \cdot w$$

и в слоях почвы 0–10 и 0–40 см по формуле

$$Z_{\text{п}} = C \cdot h \cdot p \cdot s,$$

где  $C$  – концентрация ПАУ, мг/кг;  $w$  – влагозапас снега, кг/м<sup>2</sup>;  $h$  – мощность слоя, м;  $p$  – плотность почвы, кг/м<sup>3</sup>;  $s$  – площадь для расчета (1 м<sup>2</sup>). По запасам в снежном покрове было рассчитано количество современных выпадений ПАУ в год на м<sup>2</sup> с принятием допущения о равномерности выпадения полиаренов в течение года по формуле

$$a = Z_{\text{сн}}/n \times 365,$$

где  $n$  – количество дней экспонирования снега. По запасам в почвенном покрове было рассчитано среднемноголетнее медианное накопление

$$b = (Z_{\text{п}(0-40)} - Z_{\text{п}(0-40)}^{\Phi})/N,$$

где  $N$  – количество лет работы завода,  $Z_{\text{п}(0-40)}^{\Phi}$  – фоновые запасы ПАУ в слое 0–40 см почвы (индивидуальные для каждого участка).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По медианным запасам суммы ПАУ в почвах в слое 0–40 см исследованные участки образуют ряд возрастания: ОМ–СЗ–НО (соответственно 30, 108 и 334 мг/м<sup>2</sup>), что согласуется с применявшимися технологиями и продолжительностью работы предприятий. Максимальные уровни запасов полиаренов выявлены на участке с наибольшей длительностью работы завода и с приме-

нением экологически неблагоприятной ламповой технологии.

По медианным запасам ПАУ в снеге указанный ряд возрастания изменяется: СЗ–ОМ–НО (соответственно 4.5, 6.3 и 20.5 мг/м<sup>2</sup>). Наиболее высокие запасы полиаренов в снеге обнаружены в зоне воздействия неработающего завода на участке НО, что может быть объяснено рассеянием ранее накопившегося продукта с поверхностей сооружений заводской инфраструктуры [2]. Относительно низкие запасы полиаренов в снеге около работающего завода на участке ОМ обусловлены применением современной (печной) технологии производства [3]. Наименьшим загрязнением снега характеризуется участок СЗ с неработающим предприятием, на котором также применялась печная технология.

Анализ соотношения запасов ПАУ в почве и снеге был проведен с использованием коэффициента  $K = b/a$ , отражающего соотношение величин среднемноголетнего накопления ПАУ в почвах и современного выпадения ПАУ (измеренного по снежному покрову). Среднемноголетнее накопление суммы ПАУ в почвах в 2, 14 и 290 раз больше современного годового поступления полиаренов на участках НО, ОМ и СЗ, соответственно, из чего следует, что высокие концентрации полиаренов в почвах являются “реликтовыми”, то есть накопившимися в предыдущее годы работы заводов (рис. 1).

Для сравнения состава ПАУ на разных участках был проведен кластерный анализ всего массива данных, выявивший ассоциации ПАУ по тесноте связи: а) DF, NF; б) FN; в) BP, PL, BPL, TET, PR, CHR, FL, ANT. Далее было проведено сопоставление участков и сред (снега и почвы) по доле выявленных ассоциаций (рис. 2). При этом наибольшее сходство снежных и почвенных ассоциаций ПАУ обнаружено вблизи действующего предприятия на участке ОМ. Для участков НО и СЗ с неработающими предприятиями характерны более значимые отличия в составе ассоциаций в снеге и почве.

Ассоциации ПАУ снежного покрова утяжеляются в ряду участков СЗ–ОМ–НО (рис. 2). На участке СЗ с неработающим заводом выявлен практически фоновый состав ассоциаций, вероятно, за счет невысокого уровня накопления углеводородов в период действия предприятия. На участке НО снежный покров обладает утяжеленным составом полиаренов, несмотря на отсутствие промышленного производства с 2005 г., что может быть обусловлено остаточным загрязнением объектов заводской инфраструктуры.

На всех участках в почвах отмечается существенное увеличение доли ассоциаций ПАУ с преобладанием FN по сравнению со снегом. Даже на участке НО с высокой долей ассоциаций

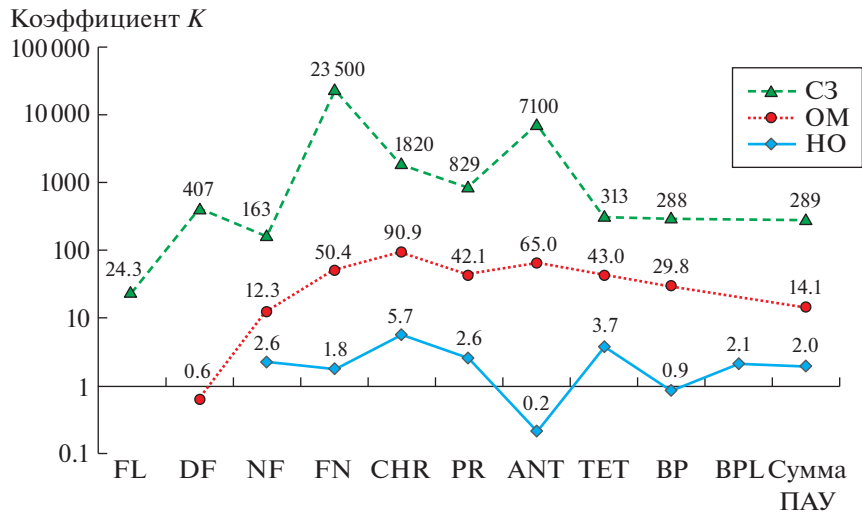


Рис. 1. Отношения величин среднемноголетнего накопления и современного выпадения ПАУ (коэффициент K) на исследованных участках.

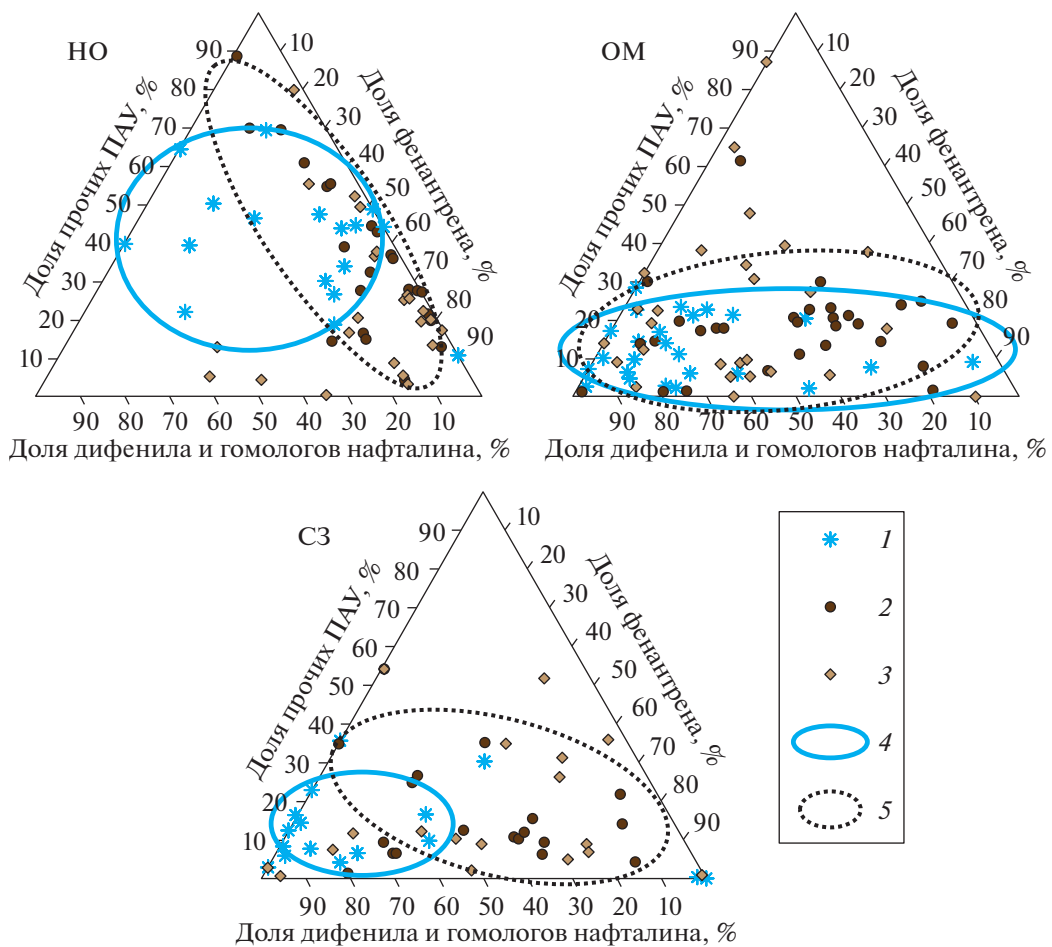


Рис. 2. Состав ПАУ в исследованных объектах: 1 – снег, 2 – почва, слой 0–10 см, 3 – почва, слой 10–40 см, 4 – локализация ассоциаций большей части проб снега, 5 – локализация ассоциаций большей части проб почв слоя 0–10 см.

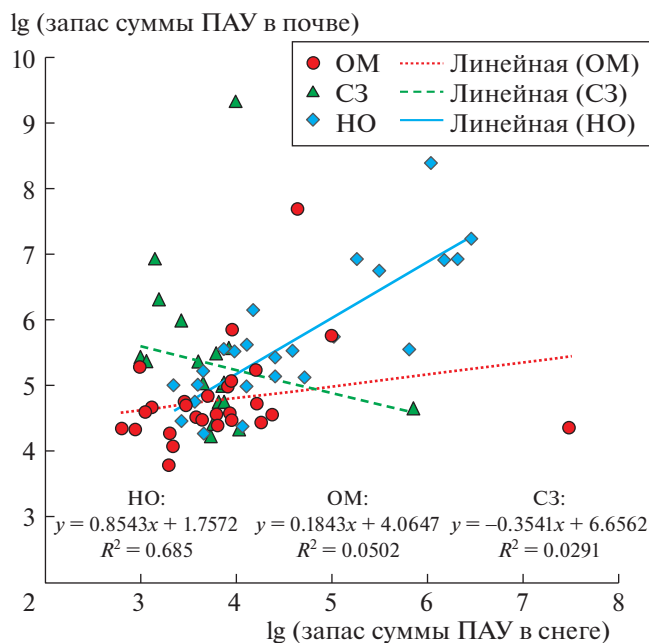


Рис. 3. Диаграмма рассеяния запасов ПАУ в снежном и почвенном покровах.

FN в снеге (63%), в почве доля этих ассоциаций еще выше (88%). На участке ОМ доля ассоциаций FN в снеге 18%, а в почве 61%; на участке СЗ — в снеге 14%, а в почве 70%. Высокая доля ассоциаций с преобладанием FN в почвах по сравнению со снегом может быть обусловлена его повышенной устойчивостью к разрушению, формированием в почвах или наследованием от почвообразующих пород.

При рассмотрении ассоциаций без учета FN на всех участках в почвах отмечается доминирование тех же полиаренов, что и в снеге. Так, на участке НО была отмечена высокая доля полидоминантных ассоциаций ПАУ — 58% в снеге и 50% в почве; на участке ОМ — высокая доля ассоциаций с преобладанием NF (50% в снеге и 61% в почве), а также с присутствием DF (47% в снеге и 21% в почве); на участке СЗ — высокая доля ассоциаций с преобладанием NF: 82% в снеге и 60% в почве.

Степень сходства трендов пространственного распределения полиаренов в снежном и почвенном покровах была оценена с использованием корреляционного анализа. Наибольшее сходство наблюдается для участка НО. На участке ОМ сходство прослеживается слабее, наименьшее сходство — на участке СЗ (рис. 3). Полученные данные свидетельствуют о наличии современного градиентного атмосферного поля на участках НО и ОМ, наблюдаемого как в почвенном, так и в снежном покровах. При этом поступление ПАУ на участке ОМ обусловлено продол-

жением работы предприятия, а на участке НО — рассеянием продуктов загрязнения предприятия, накопившихся в прошлом. На участке СЗ современные поступления полиаренов скорее всего не связаны с деятельностью сажевого завода в прошлом.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в работе А.Д. Белик, А.В. Хлыниной, Н.И. Хлыниной.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет Российского научного фонда (проект 14–17–00193).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 215 с.
2. Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Пиковский Ю.И., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С., Хлынина Н.И. // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1–11. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16090057>
3. Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Кошовский Т.С., Лобанов А.А. // Почвоведение. 2018. № 10. С. 1398–1410. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18110023>
4. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В., Никуфорова Е.М. // ДАН. 2017. Т. 472. № 2. С. 1–5. <https://doi.org/10.7868/S0869565217020190>
5. Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. // Почвоведение. 2013. № 7. С. 788–802. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13070125>
6. Atanassova I., Brümmer G.W. // Geoderma. 2004. V. 120. P. 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.007>
7. Shimmo M., Saarnio K., Aalto P., Hartonen K., Hyötyläinen T., Kulmala M., Riekkola M.L. // Journal of Atmospheric Chemistry. 2004. V. 47. P. 223–241. <https://doi.org/10.1023/B:JOCH.0000021088.37771.f7>
8. Tang L., Tang X.Y., Zhu Y.G., Zheng M.H., Miao Q.L. // Environ. Int. 2005. V. 31(6). P. 822–828. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.031>
9. Trapido M. // Environ. Pollution. 1999. V. 105. С. 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00207-3)
10. Wilcke W. // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 2000. V. 163(3). P. 229–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
11. Zhang X.X., Cheng S.P., Cheng-Jun Z.H.U., Shi-Lei S.U.N. // Pedosphere. 2006. V. 16(5). P. 555–565. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(06\)60088-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(06)60088-X)
12. www.rp5.ru. Дата обращения — 20.12.2018

# FACTORS AND TRENDS OF THE FORMATION OF NATURAL-TECHNOGENIC COMPOSITIONS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE SNOW-SOIL SYSTEM

**A. N. Gennadiev<sup>a,#</sup>, A. P. Zhidkin<sup>a</sup>, and T. S. Koshovskii<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: alexagenna@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS N.S. Kasimov June 20, 2019

The content of polyarenes (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) in soil and snow cover in the vicinity of carbon black plants in Moscow, Omsk and Samara regions was studied. Differences in composition, volumes of atmospheric deposition and reserves in soils of PAHs in key areas due to the production technology and the duration of the work of plants have been revealed. It has been established that all key areas are characterized by lower modern incomes of polyarenes compared with the activities of enterprises in the past. The highest revenues and the heaviest composition of PAHs were found in the vicinity of a non-operating plant using environmentally unfavorable lamp technology. At all sites in the soils, a higher proportion of phenanthrene compositions is observed compared to snow; excluding phenanthrene in soils, the same polyarenes dominate in snow. The greatest similarity between the snow and soil compositions of PAHs was found in the vicinity of the operating plant.

*Keywords:* polycyclic aromatic hydrocarbons, composition of PAHs, atmospheric deposition, plants of black carbon