

## ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.416.9;547.6;614.76;632.15;631.417.7

### МЕТАЛЛЫ, МЕТАЛЛОИДЫ И БЕНЗ(А)ПИРЕН В МИКРОЧАСТИЦАХ ПОЧВ И ДОРОЖНОЙ ПЫЛИ АЛУШТЫ

© 2019 г. Н. С. Касимов<sup>а</sup>, Л. А. Безбердая<sup>а, \*</sup>, Д. В. Власов<sup>а</sup>, М. Ю. Лычагин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: lilia\_8888@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 22.05.2019 г.

Впервые установлен химический состав частиц физической глины – PM10 (диаметром менее 10 мкм) городских почв функциональных зон и дорожной пыли на разных типах дорог г. Алушты. Преимущественно под воздействием автотранспорта в почвах и дорожной пыли накапливаются Zn, Sb, Pb, Cu, Cd и бенз(а)пирен. Дана оценка пространственного распределения загрязнения фракции PM10 почв и пыли тяжелыми металлами и бенз(а)пиреном и степени их экологической опасности. Суммарное загрязнение почв и дорожной пыли тяжелыми металлами находится на низком, бенз(а)пирена – чрезвычайно высоком уровне, который установлен на 50% территории города. В частицах PM10 концентрация бенз(а)пирена и многих тяжелых металлов в 1.5–4 раза выше, чем их общее содержание, что определяет опасный уровень загрязнения PM10 почв почти на четверти, а PM10 дорожной пыли – на 70% территории Алушты. Наиболее загрязнены PM10 почв в транспортной и рекреационно-рекреационной зонах, PM10 дорожной пыли – на крупных дорогах. Изучена сезонная изменчивость загрязнения дорожной пыли и частиц PM10 тяжелыми металлами. Зимой уменьшается концентрация Zn, Cd, Sn, Sb и Pb, связанных с выбросами автотранспорта, но увеличивается концентрация Mo и Bi, поступающих при работе отопительных систем. Поведение остальных тяжелых металлов слабо зависит от сезона года.

*Ключевые слова:* частицы PM10, загрязнение почв, тяжелые металлы, Urbic Technosols

**DOI:** 10.1134/S0032180X19120062

#### ВВЕДЕНИЕ

В городах одной из основных экологических проблем является высокое содержание аэрозолей в атмосферном воздухе из-за роста численности населения, промышленного производства и транспортных средств с высокой долей старых автомобилей и низким качеством топлива [30]. При проведении экологического мониторинга загрязнения атмосферного воздуха городов распространенным индикатором выступают микрочастицы PM10, где PM – аббревиатура “particulate matter”, а цифра показывает содержание всех частиц диаметром ≤10 мкм [22, 48]. При выпадении из атмосферы они могут накапливаться в других компонентах городского ландшафта и задерживаться органами верхних дыхательных путей человека, повышая риск респираторных, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний [17, 43].

Повышенный интерес уделяется изучению химического состава наиболее тонких фракций дорожной пыли и почв – диаметром 0.001 мм и менее (ила) и 0.01 мм и менее (физической глины), являющихся важными источниками поступления

загрязненных частиц в атмосферу городов. В связи с этим, как и для атмосферного воздуха [19, 21, 33], для их обозначения применяются символы PM1 и PM10. Так, в результате движения автотранспорта в воздух поступает 37–50% и более массы PM10 дорожной пыли [23, 38].

При эколого-геохимической оценке состояния городов основное внимание уделяется Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Ni, накопление Sb, W, Bi, V, Mo, As в наиболее тонких и опасных частицах физической глины исследовано недостаточно. Бенз(а)пирен (БП) с его канцерогенными и мутагенными свойствами является одним из приоритетных токсикантов и поступает в окружающую среду в результате выбросов автотранспорта и объектов энергетики, при печном отоплении домов дровами и углем, истирании шин и дорожного полотна [40]. На поверхность почвы БП оседает в составе пыли и аэрозолей, в основном диаметром ≤10 мкм [28], частицы <3 мкм, аккумулирующие до 90% массы поллютанта, перемещаются на дальние расстояния, загрязняя фоновые территории [18].

В городской среде чрезвычайно важно проводить оценку сезонной динамики содержания

поллютантов в дорожной пыли, являющейся информативным объектом эколого-геохимического мониторинга, что позволяет определить сезонные поставки загрязняющих веществ из атмосферы, почв и транспорта, а также установить основные источники их поступления за период опробования.

На черноморском побережье интенсивное развитие туристической деятельности вызывает необходимость изучения экологического состояния приморских курортных городов, удаленных от крупных промышленных центров. Большинство городов Южного берега Крыма являются агропромышленными центрами, качество продукции которых зависит от содержания поллютантов в почвах. Данное исследование направлено на выявление особенностей накопления тяжелых металлов и металлоидов (ТМ) и БП во фракции РМ10 городских почв и дорожной пыли курортного центра – Алушты. Детальное эколого-геохимическое исследование Алушты проводилось впервые. Решались следующие задачи: определить уровни накопления ТМ и БП во фракции РМ10 городских почв в различных функциональных зонах; оценить обогащение частиц РМ10 дорожной пыли ТМ и БП на дорогах с разной интенсивностью движения транспорта; провести эколого-геохимическую оценку загрязнения частиц РМ10 почв и пыли ТМ и БП; исследовать сезонную динамику загрязнения дорожной пыли и ее фракции РМ10.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

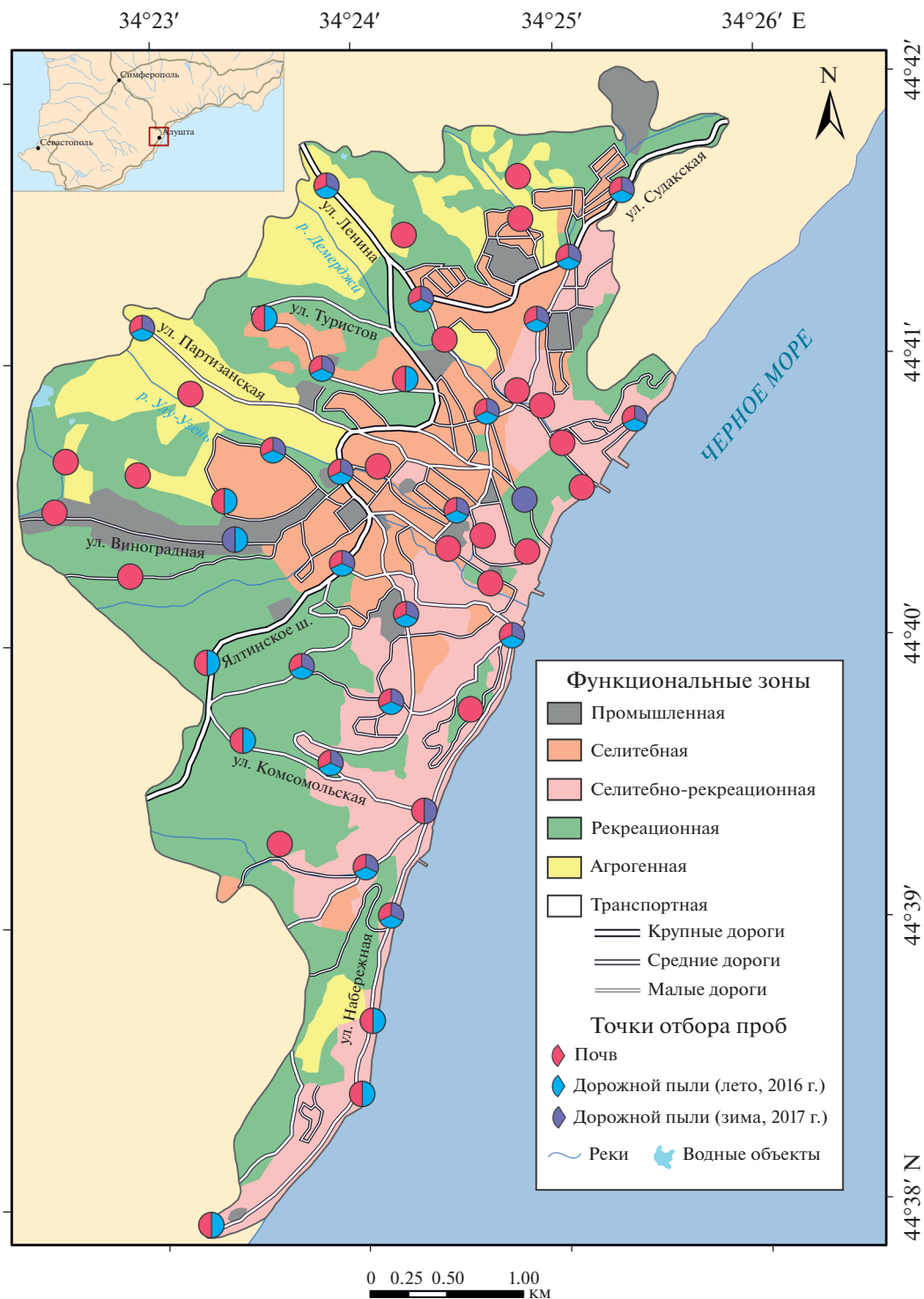
Курортный город Алушта находится на Южном берегу Крыма и характеризуется грядово-эрозионным рельефом с крутыми склонами и эрозионными долинами. Климат субтропический субсредиземноморский со средними температурами февраля – +2.5°C, июля – +22.9°C [2]. На элюво-делювии и элювии триас-юрских отложений – алевролитов, глинистых сланцев, известняков и песчаников под можжевельно-дубовыми лесами формируются коричневые почвы [13]. В жилых кварталах, промышленной зоне и вблизи автомобильных дорог в почвенном покрове города доминируют антропогенные и антропогенно-преобразованные почвы: урбаноземы, реплантоземы и экраноземы, под виноградниками и на территории парков – агрокоричневые с агроземами и урбокоричневые с рекреаземами соответственно.

По “Детальному плану города...” [8] и космическим снимкам Sentinel-2 и WorldView-2 выделены функциональные зоны: селитебная, селитебно-рекреационная, рекреационная, агрогенная, промышленная и транспортная (рис. 1). Объемы выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников в атмосферный воздух города в 2014 и 2015 гг. составили 132 и 134 т соответствен-

но [9]. Значительный вклад в загрязнение города вносят предприятия теплоэнергетики (“Крымтеплокоммунэнерго”), пищевой промышленности, производства строительных материалов (“Шархинский карьер”), Алуштинский полигон отходов, а также осадки сточных вод городской канализации, накапливающиеся на полях аэрации в северной части города.

Алушта – один из основных транспортных узлов Крыма – через город проходит трасса Симферополь–Алушта–Ялта. Наибольшая плотность движения характерна для крупных дорог – Ялтинского шоссе, улиц Симферопольской и Ленина. Помимо роста интенсивности движения транспортных средств на ухудшение экологической обстановки в городе существенное влияние оказывают стандарты топлива в регионе – в основном используется бензин классов Евро-3 и Евро-4, поставляющий в 5 раз больше твердых частиц по сравнению с Евро-5 и Евро-6 [27]. При обслуживании и эксплуатации автомобильных заправочных станций, гаражей, автостоянок и автовокзалов в атмосферу поступают частицы бензина, технического масла, полициклические ароматические углеводороды и другие поллютанты. Таким образом, транспорт, особенно транзитный, является многолетним источником загрязнения Алушты (около 80% от суммарного объема выбросов), поставляющим в окружающую среду большое количество наиболее опасных загрязнителей городских ландшафтов – ТМ и БП.

В основу работы положены полевые материалы, собранные в составе Крымской экспедиции Русского географического общества и МГУ им. М.В. Ломоносова. Отбор проб поверхностных (0–15 см) горизонтов почв ( $n = 49$ ) проводили в июне 2016 г. методом конверта в узлах регулярной сети с равномерным шагом около 600 м. Для получения средней пробы почвенные образцы отбирали в пяти повторностях на расстоянии 5–10 м друг от друга. Тогда же отбирали пробы дорожной пыли ( $n = 29$ ) с поверхности дорожного полотна в нескольких повторностях рядом с точками опробования городских почв на дорогах разной ширины и с различной интенсивностью движения транспорта (автомобилей в час): крупных (700–900) – Ялтинское шоссе, ул. Ленина, ул. Судакская, средних (300–500) – улицы Партизанская, Комсомольская, Набережная, Туристов, малых (50–200) – ул. Виноградная и др. В качестве регионального геохимического фона ТМ и БП служили поверхностные горизонты коричневых почв ( $n = 5$ ) в пределах южного склона хребта Демерджи. Для оценки сезонной динамики обогащения пыли и ее фракции РМ10 ТМ осуществляли выборочное повторное опробование в феврале 2017 г. ( $n = 22$ ).



**Рис. 1.** Функциональное зонирование Алушты с точками отбора проб почв и дорожной пыли. Далее на рисунках функциональные зоны и типы дорог приводятся с использованием аналогичных условных знаков.

Гранулометрические фракции PM10 почв и дорожной пыли выделяли в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ методом отмучивания [4], с использованием при фильтровании мембранного фильтра с диамет-

ром пор 0.45 мкм. Содержание ТМ определяли в сертифицированной лаборатории ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского масс-спектрометрией и атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS,

ICP-AES), БП – низкотемпературной спектрофлуориметрией в условиях эффекта Шпольского [1] в лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова с использованием международного стандарта 2260a Национального института стандартов и технологий (США), точность определения  $\pm 25\%$  (аналитик Н.И. Хлынина).

Загрязнение фракции PM10 почв ТМ оценивали с помощью коэффициентов концентрации (CF) и рассеяния (DF):  $CF = C_i/C_b$  и  $DF = C_b/C_i$ , где  $C_i$  – содержание поллютанта в почвах или их фракции PM10 в городе, мг/кг;  $C_b$  – в фоновых почвах или их фракции PM10, мг/кг. Для дорожной пыли из-за отсутствия фонового аналога содержание элементов сравнивали с их кларками и рассчитывали кларки концентрации (КК) и рассеяния (КР):  $КК = C_i/K$ ,  $КР = K/C_i$ , где  $C_i$  – содержание элемента в дорожной пыли или ее фракции PM10, мг/кг,  $K$  – кларк элемента в верхней части континентальной земной коры, мг/кг. Для Bi, V, Cs, Cu, Co использовали кларки [31], Ag, Ba, Cd, Mo [41], As, Sb, Sr, Be, Cr, Ni, Pb, Ti, W, Zn [7], Sn [47].

Загрязнение микрочастиц PM10 почв ассоциациями ТМ характеризовалось величиной суммарного показателя загрязнения ( $Z_c$ ):  $Z_c = \sum CF - (n - 1)$ , где  $n$  – число химических элементов с  $CF > 1.5$  [6]. Для PM10 дорожной пыли  $Z_c$  рассчитывали по формуле:  $Z_c = \sum КК - (n - 1)$ , где  $КК > 1.5$ . Степень экологической опасности загрязнения ТМ определяли в зависимости от величины  $Z_c$ : для почв –  $< 16$  – неопасный,  $16-32$  – умеренно опасный,  $32-64$  – опасный,  $64-128$  – очень опасный,  $> 128$  – чрезвычайно опасный; для дорожной пыли –  $< 32$  – неопасный,  $32-64$  – умеренно опасный,  $64-128$  – опасный,  $128-256$  – очень опасный,  $> 256$  – чрезвычайно опасный [11].

Экологическую опасность загрязнения фракции PM10 почв и дорожной пыли ТМ и БП содержания поллютантов оценивали на основе предельно допустимых (ПДК) или ориентировочно допустимых концентраций (ОДК). Поскольку гигиенические нормативы для дорожной пыли и частиц PM10 дорожной пыли и почв не разработаны, то использовали уровни, принятые для почв в целом, мг/кг: V – 150, As – 10, Cd – 2.0, Sb – 4.5, Ni – 80, Mn – 1500, Pb – 130, Cu – 132, Zn – 200, БП – 20 нг/г [ГН 2.1.7.2041–06; ГН 2.1.7.2042–06]. Коэффициент экологической опасности  $RF = C_i/ПДК_i$  показывает, во сколько раз превышен гигиенический норматив. В качестве градаций экологической опасности загрязнения почв и дорожной пыли БП для величины  $RF$  приняты уровни:  $< 1$  – неопасный,  $1-2$  – умеренно опасный,  $2-5$  – опасный,  $> 5$  – чрезвычайно опасный [15].

Статистическую обработку результатов проводили в пакете Statistica 8. Создание схем загрязне-

ния почв и дорожной пыли осуществляли в пакете ArcGis 10.4, способ изображения – градуированные значки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Фракция PM10 городских почв

**Тяжелые металлы и металлоиды.** Во фракции PM10 почв концентрации Sb, Cu, Pb, Zn, Sn, Cd примерно в 1.5–3 раза выше фоновых уровней, что обусловлено, главным образом, выбросами выхлопных газов автотранспорта. Sb, Sn, Pb, Cd (табл. 1) могут также активно поступать при сжигании твердых бытовых отходов, топлива на теплоэлектростанциях, особенно угля для отопления жилых домов [6, 26, 34].

Интенсивность накопления поллютантов в частицах PM10 относительно общего (валового) содержания определяли с помощью показателя  $D_x = C_{\text{фракция}}/C_{\text{вал}}$ . Для PM10 почв, обладающих высокой сорбционной емкостью по сравнению с почвами в целом, характерно повышенное накопление ( $D_x = 1.1-2.1$ ) практически всех ТМ, кроме Mo ( $D_x = 0.4$ ) и Sr ( $D_x = 0.6$ ), концентрации которых имеют положительную корреляционную связь ( $r = 0.3-0.5$  при  $p < 0.05$ ) с более крупными частицами диаметром  $> 50$  мкм. В PM10 почв по отношению к общему содержанию наиболее интенсивно накапливаются Zn ( $D_x = 2.1$ ), Sn ( $D_x = 1.9$ ), Sb ( $D_x = 1.6$ ), а также Pb, W, Cr, Be, Cs ( $D_x = 1.5$ ). В целом на частицы PM10 почв приходится более половины массы Zn (I класс опасности), Cs и Cr; 40–50% Pb (I), Co и Sb (II), V и W (III), а также Sn и Be; 30–40% Cd и As (I), Ni и Cu (II), Ba, Fe, Bi, Mn (рис. 2). Доля Sr и Mo в частицах PM10 составляет 23 и 13% соответственно. Полученные результаты согласуются с данными для почв Гонконга, где до 20–40 мас. % большинства ТМ содержится во фракции PM10 [36]. В пяти европейских городах в почвенных частицах диаметром  $\leq 10$  мкм интенсивно накапливаются Cr, Cu, Ni, Pb и Zn [21], в почвах Китая Pb и Zn также сконцентрированы преимущественно в тонкодисперсных частицах [45]. Повышенные концентрации ТМ в наиболее мелких почвенных частицах могут быть связаны с увеличением площади их поверхности, а также содержания глинистых минералов, оксидов Fe, Mn и органического вещества, которые способствуют накоплению поллютантов в результате осаждения, комплексобразования и адсорбции [35].

Концентрация поллютантов изменяется в зависимости от характера функционального использования территории. В почвах селитебно-рекреационной и транспортной зон в частицах PM10 выявлены повышенные уровни (нижние индексы – значения коэффициента концентрации CF)  $Sb_{3.0}Sn_{3.0}Zn_{2.3}Pb_{2.1}Cd_{2.0}$  и  $Sb_{3.0}Cu_{2.6}Pb_{2.2}Zn_{2.0}$

**Таблица 1.** ТМ в почве в целом и фракции PM10 почв в Алуште

Элемент	Фракция PM10 почв			Почвы в целом			$D_x$
	$C_i$	$C_b$	$CF$	$C_i$	$C_b$	$CF$	
	мг/кг			мг/кг			
Sb	2.0 (0.28–16)	0.83	<b>2.4</b>	1.3 (0.6–2.8)	0.69	<b>1.8</b>	1.6
Cu	55 (4.6–180)	24	<b>2.3</b>	48 (13–147)	29	<b>1.7</b>	1.1
Pb	73 (15–272)	35	<b>2.1</b>	50 (16–154)	27	<b>1.8</b>	1.5
Zn	407 (56–1130)	199	<b>2.0</b>	190 (76–1152)	97	<b>1.9</b>	2.1
Sn	5.9 (1.0–68)	3.4	<b>1.7</b>	3.1 (1.8–5.6)	2.4	1.3	1.9
Cd	0.38 (0.05–2.0)	0.24	<b>1.6</b>	0.29 (0.13–1.8)	0.21	1.4	1.3
Sr	101 (19–205)	83	1.2	270 (65–317)	64	<b>2.7</b>	0.6
Co	16 (4.6–40)	15	1.1	12 (5.1–19)	13	0.9	1.4
Ni	49 (9.7–112)	44	1.1	39 (10–65)	40	1.0	1.3
Ba	393 (81–881)	361	1.1	316 (220–418)	303	1.0	1.2
W	2.6 (0.78–8.6)	2.7	1.0	1.7 (0.68–5.8)	1.7	1.0	1.5
Bi	0.38 (0.10–1.0)	0.37	1.0	0.35 (0.12–1.3)	0.34	1.0	1.1
V	124 (31–275)	130	1.0	91 (26–183)	106	0.9	1.4
Cr	89 (22–190)	86	1.0	59 (6.8–109)	64	0.9	1.5
Be	2.4 (0.56–5.6)	2.4	1.0	1.6 (0.8–3.0)	1.7	0.9	1.5
As	16 (4.0–36)	16	1.0	15 (3.0–27)	15	0.9	1.1
Cs	9.7 (2.4–21)	11	0.9	6.3 (1.7–13.5)	7.3	0.9	1.5
Mn	827 (222–1966)	899	0.9	733 (488–1239)	871	0.8	1.1
Fe	40580 (10302–86623)	48258	0.8	33401 (21630–49350)	38563	0.8	1.2
Mo	0.34 (0.09–1.3)	0.48	0.7	0.76 (0.5–1.4)	0.8	1.0	0.4

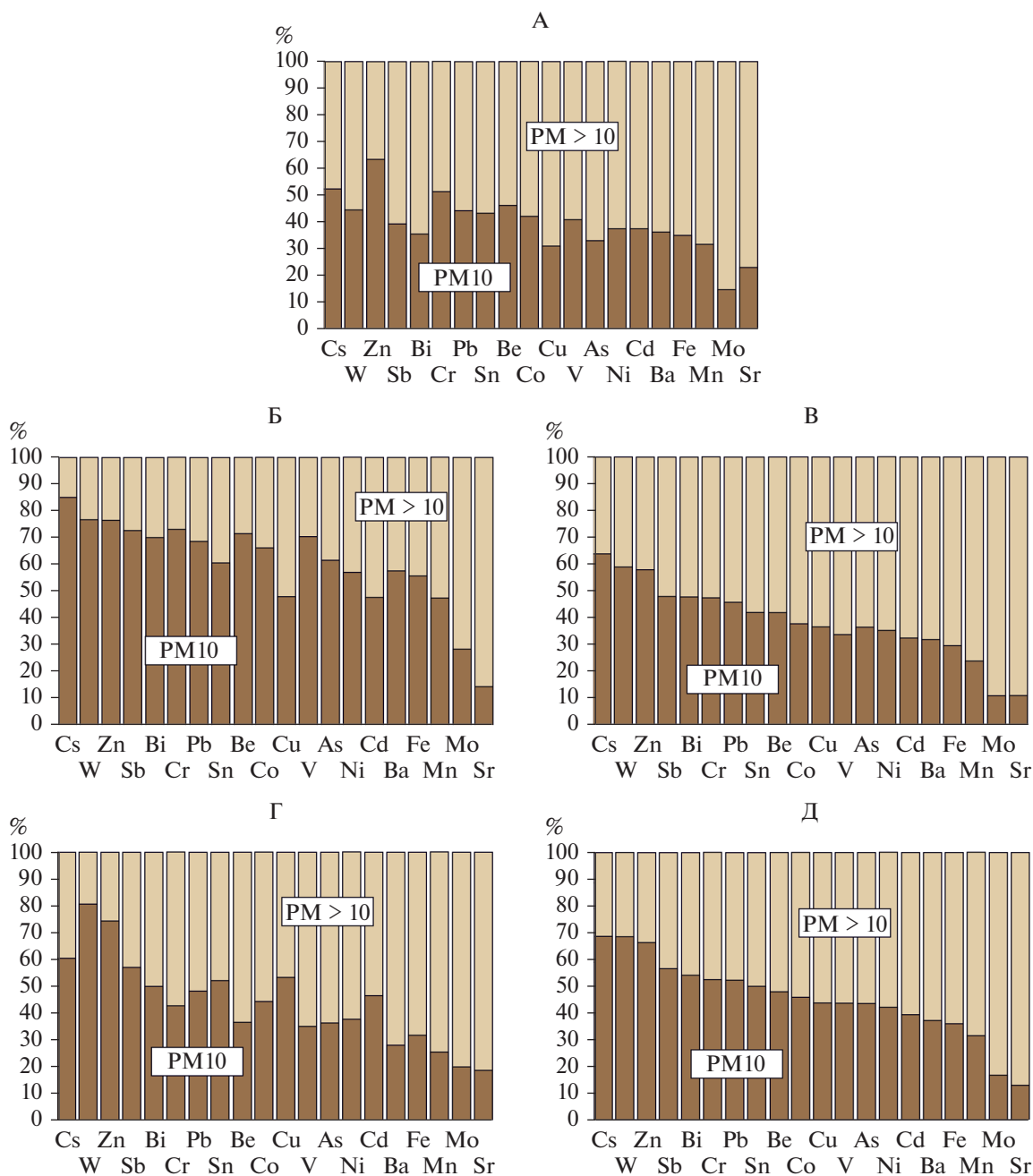
Примечание. В скобках указаны минимальные и максимальные значения. Элементы ранжированы по убыванию  $CF$  во фракции PM10 почв. Здесь и в табл. 3:  $D_x$  – отношение содержания элемента в PM10 почв или дорожной пыли к почвам или дорожной пыли в целом. Полужирным выделены наиболее активно накапливающиеся элементы.

соответственно, что связано с ежегодным ростом количества туристов и, следовательно, интенсивности транспортного потока. Менее загрязнены частицы PM10 почв селитебной зоны, где накапливаются  $Pb_{2.6}Cu_{2.6}Zn_{2.4}Sb_{2.2}$ .

Почвы под виноградниками (агрогенная зона) в северной и северо-западной части Алушты накапливают Cu ( $CF=1.5–4.4$ ), что указывает на использование фунгицидов, содержащих медь: бордоской жидкости – смеси медного купороса ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) в известковом молоке ( $Ca(OH)_2$ ); бургундской жидкости – смеси медного купороса и кальцинированной соды ( $Na_2CO_3$ ); раствора хлорокиси меди ( $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ) [42]. Проблема загрязнения сельскохозяйственных почв Cu особенно остро стоит в странах Южной Европы, где виноградарство является важным сектором экономики, а концентрации поллютанта в почвах достигают 72–92 мг/кг [24]. Ниже уровень загрязнения частиц PM10 в рекреационной зоне, где накапливаются только  $Zn_{2.5}$  и  $Pb_{2.1}$ , поступающие

в почву в результате воздушного переноса техногенных выбросов.

В микрочастицах PM10 почв контрастные аномалии большинства элементов установлены в восточной части Алушты на пойме р. Улу-Узень за счет смыва и дальнейшего транспорта речным потоком наиболее мелкой и обогащенной ТМ фракции. Zn–Pb–Cu–Sb–Cd аномалии с превышением фоновых концентраций Zn в 2.5–4.5 раза, Pb – 2–8, Cu – 7–8, Sb – 3.5–6, Cd – 2–5 раз образовались во фракции PM10 почв северо-западной части города в 15 м от правого берега р. Улу-Узень, а также в селитебной зоне (ул. Туристов) и вблизи автозаправок на Ялтинском шоссе. На рис. 3 приводится пример увеличения в несколько раз контрастности техногенных геохимических аномалий Zn во фракции PM10 почв по сравнению с общим содержанием, что характерно и для других ТМ. Высокое содержание Cd объясняется его накоплением на органо-минеральном барьере [14], что установлено по положительной значимой связи между концентрациями элементов и содержанием органического углеро-



**Рис. 2.** Доля ТМ во фракции PM10 от общего содержания элементов в городских почвах (А); в дорожной пыли малых (Б), средних (В), крупных (Г) дорог и в Алуште в целом (Д).

да ( $r = 0.4$  при  $p < 0.05$ ). В южной части города (ул. Набережная) в селитебно-рекреационной зоне частицы PM10 интенсивно накапливают Sb, Sn, Zn, Cd, Pb ( $CF = 1.5-7$ ). Для Sn и Sb характерны аномалии с экстремально высокими концентрациями, превышающими фоновые значения почти в 20 раз.

Суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ ) ТМ во фракции PM10 почв соответствует низкому, неопасному уровню. Только 10% территории

имеет средний умеренно опасный ( $Z_c = 16-32$ ), 4% – высокий опасный ( $Z_c = 32-51$ ) уровни. В этой фракции техногенные геохимические аномалии имеют более высокие и опасные уровни загрязнения по отношению к общему содержанию в почвах (рис. 4). В частицах PM10 почв выявлены четыре геохимические аномалии ТМ. Северо-западная аномалия с умеренно опасным уровнем образовалась в пределах селитебной и транспортной зон. Центральная – с высоким уровнем за-

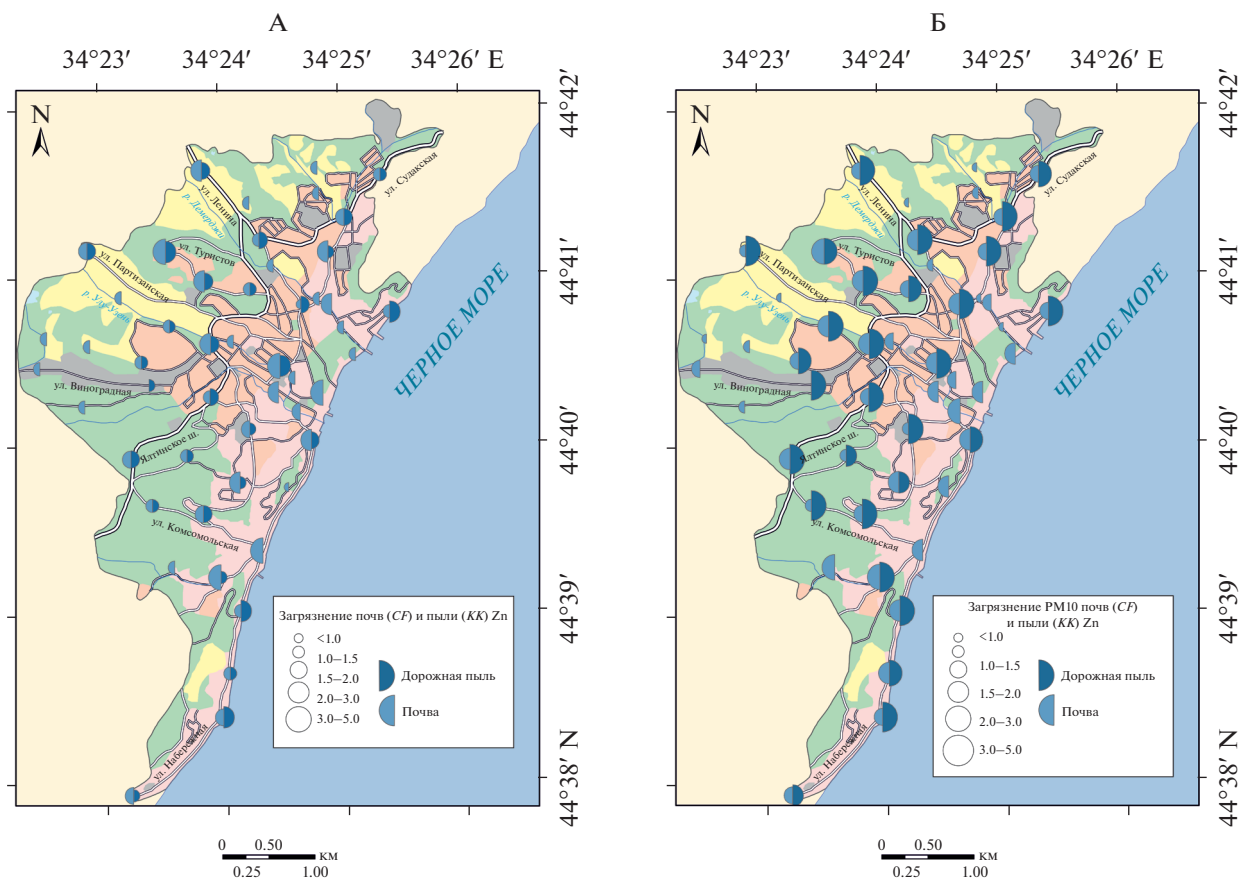


Рис. 3. Zn в поверхностных горизонтах почв и дорожной пыли (А) и их фракциях PM10 (Б) Алушты.

грязнения и наибольшим количеством накапливающихся элементов (Pb, Cu, Sb, Zn, Cd, Sn, Co, Ni, Bi, Sr, Ba, Be, Cr, Mn, Mo, As, V, Fe, W) — сформировалась под влиянием выбросов автотранспорта, а также поступления загрязняющих веществ из автономных ландшафтов и аккумуляции в почвах долины р. Улу-Узень. Южная аномалия со средним умеренно опасным и высоким опасным уровнями образовалась на ул. Набережная также под влиянием выбросов транспорта, а юго-западная — вблизи автозаправки на Ялтинском шоссе.

Наибольшую экологическую опасность во фракции PM10 представляют Zn и As, ОДК которых превышены на 84 и 82% территории соответственно. ПДК V превышены примерно на 16%, ОДК Cu и Pb на 8%, а Ni и Sb на 2% территории. Превышений нормативов для Cd в частицах PM10 не выявлено. Таким образом, в Алуште техногенное воздействие приводит к накоплению во фракции PM10 почв в транспортной и селитебно-рекреационной зонах элементов-индикаторов воздействия транспорта и сжигания топлива, представляющих наибольшую экологическую опас-

ность для городских жителей и туристов — Zn, Sb, Pb, Cd, Cu и Sn.

**Бенз(а)пирен.** Во фракции PM10 почв среднее содержание БП составляет 73 нг/г, что в 146 раз выше фона и в 3.6 раза — ПДК (табл. 2). За счет повышенной сорбционной способности более мелких частиц БП активнее аккумулируется в PM10 почв, превышая общие содержания в 1.2–3.0 раза. Накопление поллютанта в пылеватых и илистых фракциях почв отмечалось и в других работах [12, 37]. БП хорошо сорбируется органическим веществом почвы и осаждается на органоминеральном геохимическом барьере [15, 40], на что указывает прямая зависимость между содержанием БП и количеством органического вещества ( $r = 0.4$  при  $p < 0.05$ ). По уровню накопления БП в PM10 функциональные зоны образуют ряд: транспортная ( $CF = 305$ ) > промышленная (135) > селитебная (130) > селитебно-рекреационная (95) > рекреационная (64) > агрогенная (16).

В почвах транспортной зоны интенсивная аккумуляция связана с эмиссией выхлопных газов, содержащих БП как продукт неполного сгорания бензина и дизельного топлива. В почвах селитебной и селитебно-рекреационной зон накопление

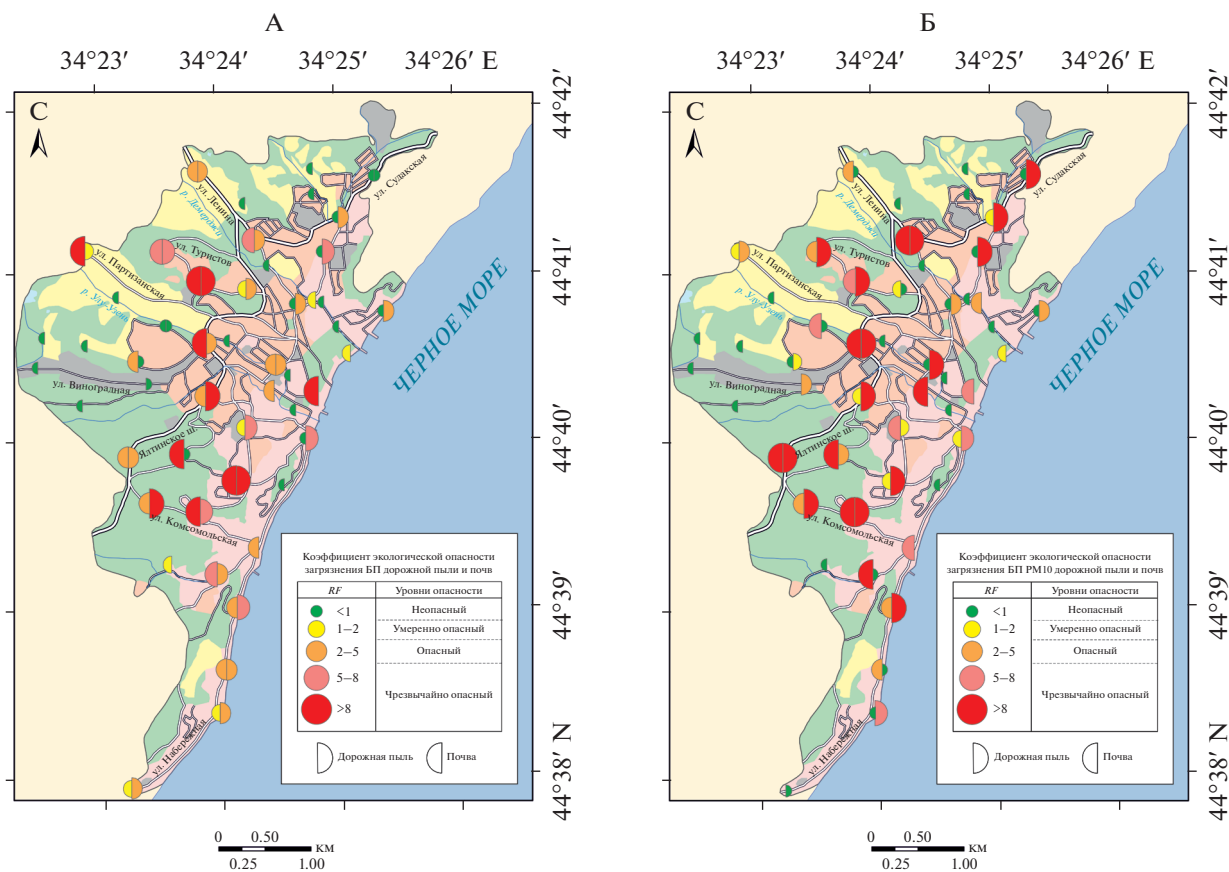


Рис. 4. Суммарное загрязнение ТМ почв и дорожной пыли в целом (А) и их фракции РМ10 (Б) Алушты.

БП обусловлено его выбросами при печном отоплении жилых домов и наличием автомобильного движения, что в совокупности определяет высокий уровень загрязнения почв [15, 25, 44]. В почвы промышленной зоны поллютант может поступать

в результате сжигания ископаемого топлива на отопительных станциях [46]. В рекреационной зоне накопление БП в почвах связано, по-видимому, с его переносом воздушным путем в составе выбросов транспорта и предприятий теплоэлектро-

Таблица 2. Бенз(а)пирен в поверхностных горизонтах почв функциональных зон Алушты

Показатель	Функциональная зона* (число проб)						Алушта (49)
	Т (13)	П (4)	С (7)	С-Р (14)	Р (5)	А (6)	
Почвы в целом							
Среднее, нг/г	111	20	65	49	48	8.3	60
min-max, нг/г	0.5-322	2-39	0.5-210	1-187	0.5-178	0.5-47	0.5-322
CF	222	41	130	99	95	17	121
RF	5.5	1.0	3.2	2.5	2.4	0.4	3.0
Фракция РМ10 почв							
Среднее, нг/г	152	67	65	47	32	7,9	73
min-max, нг/г	0.5-510	0.5-140	0.5-230	0.5-270	0.5-130	0.5-45	0.5-510
CF	305	135	130	95	64	16	146
RF	7.6	3.4	3.2	2.4	1.6	0.4	3.6

\* Функциональные зоны: Т – транспортная, П – промышленная, С – селитебная, С-Р – селитебно-рекреационная, Р – рекреационная, А – агрогенная.



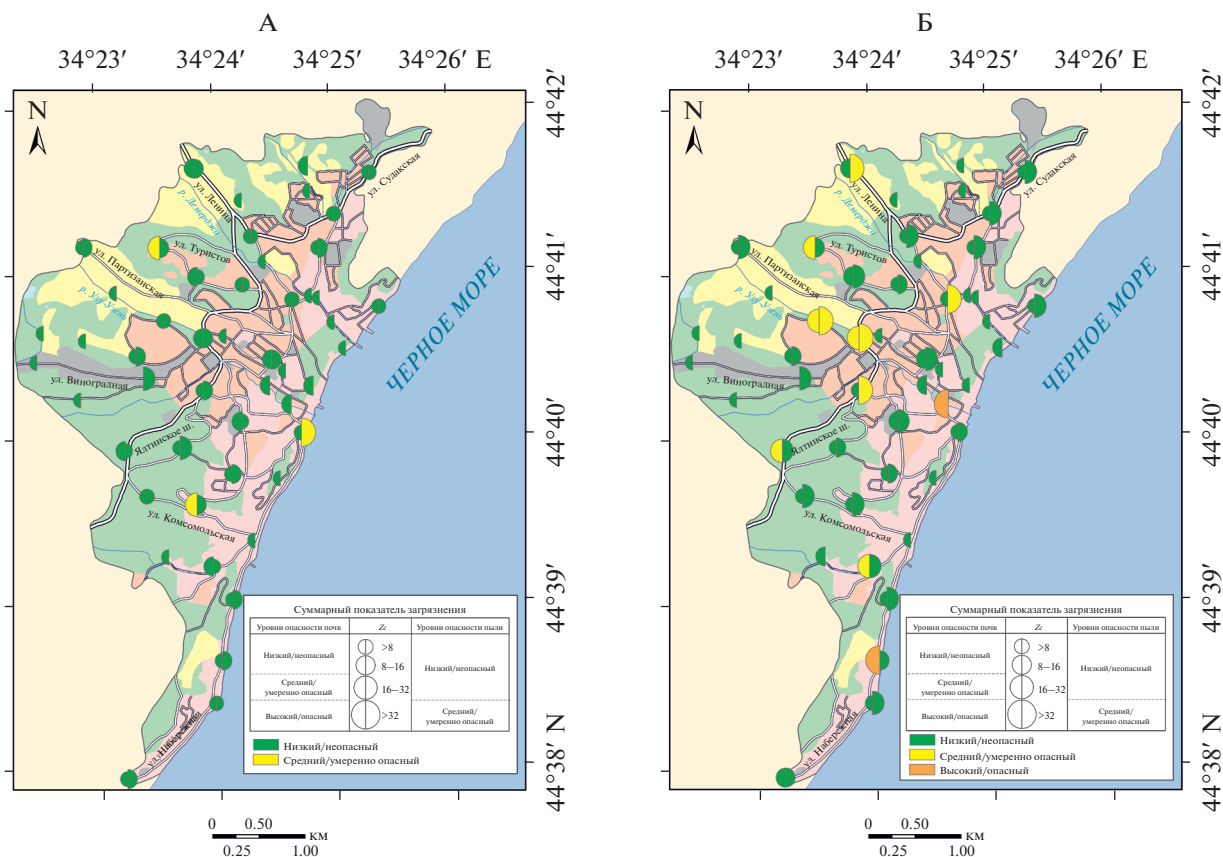


Рис. 5. Коэффициент экологической опасности загрязнения бенз(а)пиреном почв и дорожной пыли в целом (А) и их фракции PM10 (Б) Алушты.

энергетики. В агрогенной зоне относительно низкое содержание БП в почвах объясняется удаленностью от источников техногенного воздействия, а также распашкой и перемешиванием верхних горизонтов почв, что приводит к улучшенной аэрации, достаточно быстрому разложению и выносу БП из почвенного профиля [32].

Во фракции PM10 городских почв выявлено четыре ярко выраженные техногенные геохимические аномалии БП с его содержанием в среднем выше ПДК в 10–15 раз (рис. 5). Центральная аномалия с экстремально высоким чрезвычайно опасным загрязнением (до 25 ПДК), а также северная, южная и юго-западная аномалии протягиваются вдоль крупнейших автомагистралей города (ул. Ленина, Ялтинское шоссе, ул. Комсомольская, ул. Набережная). Повышенные содержания БП наблюдаются на северо-западе Алушты в селитебной зоне, что связано с выбросами продуктов неполного сгорания угля при отоплении жилых домов. Другая аномалия во фракции PM10 БП образовалась на северо-востоке и востоке города в долине р. Улу-Узень (коэффициент экологической опасности  $RF = 10–15$ ) и р. Демерджи ( $RF = 2–5$ ) в результате механической миграции БП в подчиненные по-

зиции и аккумуляции более мелкими частицами в восстановительной среде, где он способен сохраняться длительное время [15].

Таким образом, в Алуште умеренно опасный (1–2 ПДК) и неопасный (<1 ПДК) уровни загрязнения наблюдаются у 10 и 45% проб фракции PM10 почв (рис. 6), 20% проб имеют опасный уровень загрязнения (2–5 ПДК), что указывает на высокую опасность загрязнения почв и дорожной пыли города этим органическим поллютантом.

#### Фракция PM10 дорожной пыли

**Тяжелые металлы и металлоиды.** Поступая, главным образом, от техногенных источников — истирания шин и тормозных колодок, эмиссии выхлопных газов и частиц моторного масла, абразии дорожной поверхности и др., частицы PM10 дорожной пыли обогащаются (цифры — величина  $KK$ )  $Zn_{6,6}Sb_{4,9}Cd_{4,9}Pb_{3,6}Cu_{2,9}As_{2,5}Sn_{2,4}W_{2,0}Bi_{1,7}$ . Ва и Sr рассеиваются, остальные элементы имеют около кларковые концентрации. Такая ассоциация элементов типична для дорожной пыли и ее фракции

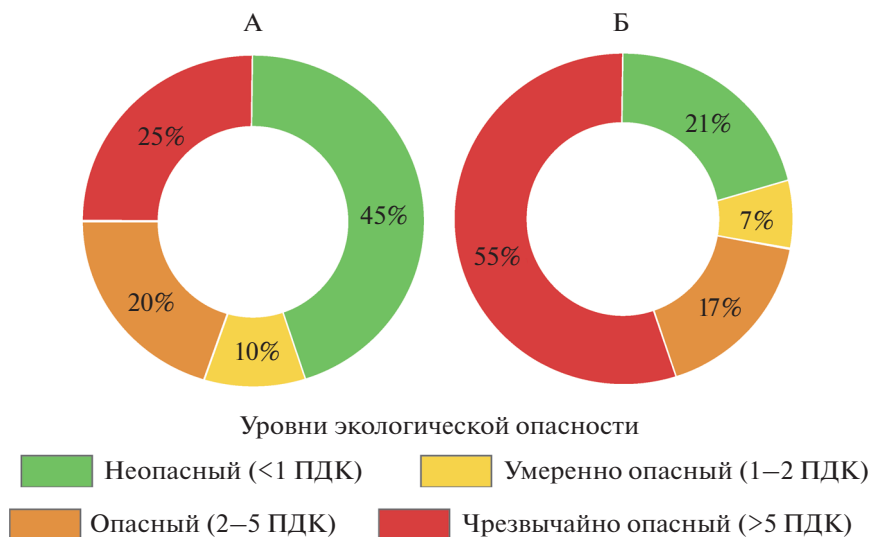


Рис. 6. Экологическая опасность загрязнения фракции PM10 почв (А) и дорожной пыли (Б) Алушты бенз(а)пиреном.

PM10 других городов [3, 5, 10, 20, 23, 33, 39]. В настоящее время все больше внимания уделяется выбросам твердых частиц в результате износа шин и колодок, изучению их физико-химических свойств и состава. Так, около 50% частиц, образующихся при истирании, имеют размер  $\leq 10$  мкм и обогащены Cu, Sb, Zn, Sn, Pb, Cr, Fe, Mn [29].

Из-за повышенной сорбционной способности тонких частиц содержание практически всех поллютантов (за исключением Mo и Sr) в PM10 больше (отношение содержания элемента в PM10 к пыли в целом  $D_x = 1.4\text{--}3.9$ ): Zn, W, Cs в 3–4 раза, Sb, Cr, Be, Bi, Co, Sn в 2–3 раза, что согласуется с данными для городских почв (рис. 3). Наибольшая аккумуляция Mo ( $D_x = 0.7$ ) и Sr ( $D_x = 0.6$ ) зафиксирована в дорожной пыли в целом, куда они могут поступать из придорожных почв с более крупными частицами (табл. 3).

В дорожной пыли Алушты на частицы PM10 приходится более 50% W, Cs, Zn, Sb, Bi, Cr, Pb, Sn, Be. На дорогах с разной интенсивностью автомобильного движения доля большинства ТМ во фракции PM10 пыли уменьшается с ростом транспортного потока. В пыли малых дорог с PM10 связаны 70–90% W, Cs, Zn, Sb, Bi, Cr, Pb, Sn, 50–70% Be, Co, Cu, V, As, Ni, Cd. На средних и крупных дорогах доля всех ТМ в частицах PM10 (кроме Cs, Mn и Sr) уменьшается: в пыли средних дорог на них приходится 50–65% W, Cs, Zn; на крупных дорогах – 50–80% W, Cs, Zn, Sn, Sb, Bi, Cu. Аналогичная зависимость установлена для дорожной пыли Москвы, где на частицы PM10 приходится до 40–60% содержания большинства ТМ, а концентрации Cd, Sb, Sn, Cu, Bi, Pb, Zn, Mo, W в этой фракции в 4–22 раза выше, чем их кларки верхней части континентальной земной коры [10].

Обогащенность фракции PM10 пыли ТМ на малых дорогах связана с повышенным содержанием более мелких экологически опасных частиц за счет низкой скорости движения транспорта и продуваемости территории.

На всех типах дорог для частиц PM10 пыли характерно накопление Zn, Sb, Cd, Pb, Cu, As, Sn, W и Bi. В зависимости от интенсивности движения транспорта КК увеличивается в ряду от средних и малых дорог к крупным. As и Cs активнее концентрируются во фракции PM10 малых дорог, а Sb, Zn, Cu, Sn, W – крупных. Интенсивность движения не влияет на распределение Cd, Bi и Pb. В дорожной пыли крупных дорог аккумуляция ТМ объясняется составом транспортного потока, в котором общественный транспорт поставляет наибольшее количество пылевых частиц в результате частых остановок, заторов, дорожных пробок, особенно в центральной части города (Ялтинское шоссе) и наиболее интенсивного разрушения дорожного покрытия.

Суммарное загрязнение частиц PM10 пыли имеет неопасный уровень ( $Z_c = 24$ ), увеличиваясь на разных типах дорог в ряду: малые ( $Z_c = 22$ ) = средние (22) < крупные (31). В 79% проб частиц PM10 пыли загрязнение слабое (9–31), в 21% проб зафиксирован умеренно опасный уровень. Наибольший  $Z_c$  установлен в центральной (32–37) и северной (50) частях города на дорогах с высокой (ул. Ленина, Ялтинское шоссе) и средней (ул. Туристов, ул. Виноградная) интенсивностью движения (рис. 4). Обогащение пыли металлами на крупных дорогах говорит о большом влиянии на загрязнение города структуры автопарка и качества используемого топлива, определяющих химический состав выбросов.

**Таблица 3.** ТМ в дорожной пыли и фракции РМ10 в Алуште и кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры

Элемент	Июнь 2016 г.			Январь 2017 г.			Кларк, мг/кг
	пыль в целом	фракция РМ10	$D_x$	пыль в целом	фракция РМ10	$D_x$	
	мг/кг			мг/кг			
Sb	1.5 (0.6–4.7)	4.0 (1.1–12)	2.7	1.1 (0.6–2.5)	2.8 (1.4–6.7)	2.6	0.81
Cu	44 (14–191)	78 (19–240)	1.8	50 (24–200)	67 (39–181)	1.3	27
Pb	37 (12–329)	61 (29–99)	1.7	29 (13–62)	56 (31–79)	1.9	17
Zn	127 (87–225)	495 (183–1162)	3.9	126 (78–240)	315 (175–714)	2.5	75
Sn	3.2 (1.2–17)	6.0 (2.8–13)	1.9	2.2 (1.1–6.0)	4.5 (2.2–12)	2.0	2.5
Cd	0.3 (0.12–0.6)	0.44 (0.16–0.81)	1.7	0.20 (0.12–0.47)	0.44 (0.22–0.92)	2.2	0.09
Sr	266 (65–445)	149 (95–236)	0.6	289 (160–420)	209 (102–322)	0.7	270
Co	7.4 (3.8–17)	15 (7.9–26)	2.0	8.3 (5.1–13)	14 (8.8–50)	1.7	15
Ni	23 (10–53)	39 (20–75)	1.7	25 (9.2–74)	46 (22–171)	1.9	50
Ba	237 (143–467)	391 (263–589)	1.7	251 (190–380)	453 (289–895)	1.8	628
W	1.1 (0.5–3.9)	4.1 (1.8–17)	3.7	1.5 (0.7–5.9)	4.2 (1.3–8.2)	2.8	2.03
Bi	0.18 (0.06–0.5)	0.40 (0.19–0.79)	2.2	0.3 (0.06–1.9)	0.41 (0.18–0.93)	1.6	0.23
V	56 (24–150)	103 (60–211)	1.8	62 (34–98)	106 (59–191)	1.7	106
Cr	31 (11–83)	70 (41–139)	2.3	38 (12–230)	61 (18–112)	1.6	92
Be	0.9 (0.47–2.2)	1.95 (0.9–3.8)	2.2	0.97 (0.56–1.7)	2.3 (1.0–7.5)	2.4	2.3
As	8.0 (2.6–28)	14 (6.4–34)	1.7	8.3 (2.8–16)	15 (5.2–51)	1.8	5.6
Cs	2.4 (0.75–10)	7.5 (3.0–16)	3.1	2.0 (1.0–4.2)	6.5 (2.9–17)	3.2	4.9
Mn	613 (356–1084)	840 (543–1418)	1.4	645 (473–930)	1022 (719–1688)	1.6	770
Fe	26001 (12740–48090)	42383 (25448–70651)	1.6	27388 (20790–36050)	48099 (34977–66336)	1.7	40600
Mo	1.1 (0.5–4.3)	0.75 (0.15–2.2)	0.7	2.2 (1.2–16)	1.5 (0.79–3.1)	0.7	1.1

Примечание. В скобках указаны минимальные и максимальные значения.  $D_x$  – отношение содержания элемента в РМ10 почв или дорожной пыли к почвам или дорожной пыли в целом.

### Сезонная динамика загрязнения дорожной пыли

**ТМ.** В зимний период дорожная пыль обогащена ( $KK > 1.5$ ) Cd, Mo, Cu, Zn, Pb, а фракция РМ10 – Cd, Zn, Sb, Pb, As, Cu, W, Sn, Bi. Летом наибольшие концентрации ТМ характерны для Cd, Pb, Sb, Zn, Cu в дорожной пыли в целом и Zn, Sb, Cd, Pb, Cu, As, Sn, W, Bi – в РМ10. Сезонная динамика оценивалась с помощью коэффициента сезонности  $SF$  – отношения содержания ТМ в дорожной пыли и во фракции РМ10 в зимний период (февраль 2017 г.) к летнему (июнь 2016 г.). Так, концентрация Mo и Bi зимой примерно в 2 раза выше по сравнению с летом, что может быть связано с их поступлением при интенсивной работе теплостанций, котельных и сжигании угля для отопления жилых домов. Летом более интенсивное накопление характерно для Zn ( $SF = 0.6–0.8$ ), Cd (0.7–1.0), Sn (0.7–0.8), Sb (0.7–0.8), Pb (0.8–0.9), что обусловлено большим пото-

ком отдыхающих и транспортных средств во время туристического сезона. Уменьшение концентраций поллютантов зимой происходит также в результате вымывания пыли с ливневым стоком при выпадении большого количества осадков, характерных для этого сезона (субтропический субсредиземноморский климат). Различия в содержании V, Cr, Co, Ni, Sr, Cs, Ba, W, Mn и Fe в дорожной пыли ( $SF = 0.9–1.4$ ) и частицах РМ10 ( $SF = 0.9–1.2$ ) незначительны.

Летом суммарное загрязнение дорожной пыли в целом и фракции РМ10 ( $Zc = 11$  и 24) и зимой ( $Zc = 7$  и 20) оценивается как неопасное. Зимой наибольшее обогащение частиц РМ10 ( $Zc = 62$ ) с умеренно опасным уровнем загрязнения установлено только в восточной части Алушты на малой дороге (ул. Ленина) рядом с гостиничными комплексами и парком Стахеевка. В дорожной

**Таблица 4.** Бенз(а)пирен в дорожной пыли разных типов дорог Алушты

Показатель	Тип дороги (число проб)			Алушта (29)
	крупные (7)	средние (15)	малые (7)	
Дорожная пыль в целом				
Среднее, нг/г	84	106	93	97
min–max, нг/г	0.5–210	12–301	0.5–468	0.5–468
<i>RF</i>	4.2	5.3	4.7	4.9
Фракция PM10				
Среднее, нг/г	327	256	113	238
min–max, нг/г	0.5–590	15–850	0.5–600	0.5–850
<i>RF</i>	16	13	5.7	12

пыли в целом во всех точках опробования суммарное загрязнение ТМ слабое ( $Z_c = 2–28$ ).

Таким образом, зимой уменьшается аккумуляция ТМ в дорожной пыли и фракции PM10, связанных с выбросами автотранспорта, и увеличиваются концентрации поллютантов, поступающих при работе отопительных систем. Летняя Cd–Pb–Sb специализация дорожной пыли меняется зимой на Cd–Mo–Zn. Содержание большинства ТМ не зависит времени года, что говорит об отсутствии для некоторых поллютантов сезонной изменчивости загрязнения дорожной пыли, которая является информативным объектом эколого-геохимического мониторинга городов круглогодично.

**Бенз(а)пирен.** Среднее содержание БП во фракции PM10 дорожной пыли составляет 238 нг/г, варьируя от 0.5 до 850 нг/г, что выше ПДК почв почти в 12 раз (табл. 4), указывая на опасную экологическую обстановку в городе. Значительная часть БП может поступать в дорожную пыль в результате выпадений из атмосферы с выбросами автотранспорта, а также в процессе укладки асфальта и его разрушения [16]. В частицах PM10 пыли концентрация БП примерно в 2.5 раза больше относительно общего содержания (рис. 5), что соответствует ранее установленным данным об аккумуляции поллютанта более тонкими частицами [40].

Экологическая опасность накопления БП во фракции PM10 дорожной пыли крупных, средних и малых дорог соответствует чрезвычайно высокому уровню (коэффициент экологической опасности  $RF = 5.7–16$ ). Максимальная опасность загрязнения частиц PM10 пыли БП обнаружена на крупных дорогах, где ПДК превышена примерно в 16 раз. Это может быть связано с большей интенсивностью дорожного трафика и влиянием грузового транспорта, поставляющего наибольшее количество пылевых частиц с выбросами выхлопных газов и при более интенсивном разрушении дорожного покрытия, что оказывает прямое

влияние на загрязнение атмосферного воздуха в городах. Максимальное загрязнение частиц PM10 дорожной пыли БП ( $RF = 14–29$ ) происходит вдоль дорог с наиболее интенсивным транспортным потоком грузовых и легковых автомобилей – Ялтинском и Судакском шоссе, а также на средних дорогах (рис. 5, Б): ул. Туристов ( $RF = 19–25$ ), ул. Красноармейская (10), ул. Комсомольская (20–35), ул. Набережная (8–42), ул. Октябрьская (30). Существенный вклад в загрязнение дорожной пыли БП вносит обслуживание и эксплуатация автомобильной отрасли города – заправочных станций и автовокзала в южной и центральной части Ялтинского шоссе соответственно.

Чрезвычайно опасное и опасное загрязнение обнаружено примерно в 70% проб на Ялтинском и Судакском шоссе, улицах Набережная, Ленина, Партизанская, Виноградная и других (рис. 6). Умеренно опасный уровень зафиксирован лишь в 7% проб фракции PM10, и только 21% относится к неопасному уровню. Таким образом, уровень загрязнения Алушты по содержанию БП во фракции PM10 дорожной пыли более высокий по сравнению с почвами, что свидетельствует о важности ее изучения при эколого-геохимической оценке состояния курортных городов, в которых главным источником поступления поллютанта является автотранспорт.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые для Алушты получены данные о содержании поллютантов во фракции PM10 почв и дорожной пыли как основных носителях поллютантов, в которых концентрации БП и многих ТМ в 1.5–4 раза выше, чем их общее содержание, что создает потенциальную экологическую опасность для городских жителей и туристов.

2. Основным источником загрязнения городской среды Алушты является автотранспорт, что приводит к накоплению Zn, Sb, Pb, Cu, Cd и БП во фракции PM10 почв и дорожной пыли. Сум-

марное загрязнение РМ10 почв и пыли ТМ в целом соответствует низкому, неопасному уровню, локальные аномалии со средним умеренно опасным и высоким опасным уровнями сформировались на северо-западе, юге, юго-западе и в центре города.

3. Наиболее загрязнены частицы РМ10 почв транспортной и рекреационно-рекреационной зон, что связано с большим количеством туристов и транспортного потока. В почвах агрогенной зоны при обработке виноградников накапливается Си. На крупных дорогах установлена интенсивная аккумуляция ТМ во фракции РМ10 дорожной пыли, что обусловлено качественным составом транспортного потока и большей интенсивностью движения по сравнению с другими дорогами.

4. В дорожной пыли и фракции РМ10 содержание большинства ТМ слабо зависит от сезона, то есть пыль может использоваться в качестве информативного объекта эколого-геохимического мониторинга курортных городов круглогодично. Содержание лишь некоторых ТМ в дорожной пыли слабо изменяется в зависимости от сезона — зимой уменьшаются концентрации связанных с выбросами автотранспорта Zn, Cd, Sn, Sb и Pb, но увеличиваются концентрации Mo и Bi, поступающих при работе отопительных систем.

5. Для городских ландшафтов Алушты наибольшую экологическую опасность представляет БП, для которого установлен чрезвычайно опасный уровень загрязнения частиц РМ10 почв почти на четверти, а дорожной пыли — на 70% территории города.

При экологическом мониторинге состояния окружающей среды городов и особенно курортных центров в первую очередь необходимо контролировать содержание БП, а также Sb, Zn, Cd, Pb, Cu, As, Sn, W, Bi в мелких частицах (РМ10 и мельче), способных проникать в организмы и накапливаться в дыхательных путях, оказывая негативное воздействие на здоровье населения.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны А.Ю. Тришину, Г.Л. Шинкаревой, М.А. Котвице, А.В. Рыжову и А.Н. Ткаченко за содействие в проведении полевых и лабораторных работ, Н.И. Хлыниной и аналитикам лаборатории ВИМС — за определение БП и ТМ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по гранту Русского географического общества “Крымская комплексная экспедиция” (договор № 20/2018-И).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А.* Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 215 с.
2. *Багрова Л.А., Боков В.А., Багров Н.В.* География Крыма. Киев: Лыбидь, 2001. 302 с.
3. *Битюкова В.Р., Власов Д.В., Дорохова М.Ф., Касимов Н.С., Кислякова Н.Ю., Кириллов П.Л., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М., Петухова Н.В., Рыжов А.В., Савоскул М.С., Саульская Т.Д., Шартова Н.В.* Восток — запад Москвы: пространственный анализ социально-экологических проблем. М., 2016. 70 с.
4. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
5. *Власов Д.В., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е.* Геохимия дорожной пыли (Восточный округ Москвы) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2015. № 1. С. 23–33.
6. *Геохимия окружающей среды.* М.: Недра, 1990. 335 с.
7. *Григорьев Н.А.* Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
8. Детальный план территории города Алушта. Официальный сайт Муниципального образования “Городской округ Алушта”, 2015. <http://alushta-adm.ru/wp-content/uploads/2014/03/ДПТ.jpg>
9. Доклад “О состоянии и охране окружающей среды на территории Республики Крым в 2016 г.”. Ижевск, 2017. 300 с.
10. *Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М.* Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
11. *Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В.* Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2012. № 4. С. 14–24.
12. *Козут М.Б., Шульц Э., Галактионов А.Ю., Титова Н.А.* Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов в гранулометрических фракциях почв парков Москвы // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1182–1189.
13. *Костенко И.В.* Атлас почв Горного Крыма. Киев: Аграр. наука, 2014. 184 с.
14. *Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В.* Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // Почвоведение. 2015. № 5. С. 536–553. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15050032>
15. *Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М.* Многолетняя динамика и факторы накопления бенз(а)пирена в городских почвах (на примере ВАО Москвы) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2011. № 2. С. 25–34.
16. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Ковач Р.Г., Жидкин А.П., Хлынина Н.И., Киселева А.Ю.* Углеводородное состояние почв территории асфальтового месторождения (Самарская Лука) // Почвоведение.

- ние. 2017. № 4. С. 427–437.  
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17040074>
17. *Ревуч Б.А.* Мелкодисперсные взвешенные частицы в атмосферном воздухе и их воздействие на здоровье жителей мегаполисов // Проблемы экологического мониторинга и моделирование экосистем. 2018. № 3. С. 53–78.
18. *Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 788–802.  
<https://doi.org/10.7868/S0032180X13070125>
19. *Acosta J.A., Faz C.A., Arocena J.M., Debela F., Martinez-Martinez S.* Distribution of metals in soil particle size fraction and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain) // *Geoderma*. 2009. V. 149. P. 101–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.034>
20. *Acosta J.A., Faz C.A., Kalbitz K., Jansen B., Martinez-Martinez S.* Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment // *J. Environ. Monit.* 2011. V. 13. P. 3087–3096.  
<https://doi.org/10.1039/C1EM10364D>
21. *Ajmoné-Marsan F., Biasioli M., Kralj T., Grčman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S., Madrid L., Rodrigues S.* Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities // *Environ. Pollut.* 2008. V. 152. P. 73–81.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.020>
22. *Amato F., Alastuey A., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Severi M., Becagli S., Gianelle V.L., Colombi C., Alves C., Custodio D., Nunes T., Cerqueira M. et al.* AIRUSE–LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities // *Atmos. Chem. Phys.* 2016. V. 16. P. 3289–3309.  
<https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>
23. *Amato F., Pandolfi M., Viana M., Querol X., Alastuey A., Moreno T.* Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. P. 1650–1659.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.12.009>
24. *Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J–H, Orgiazzi A., Jones A, Fernandez-Ugalde O., Borrelli P., Montanarella L.* Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 636. P. 282–298.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
25. *Bortey-Sam N., Ikenaka Y., Nakayama Sh. M.M., Akoto O., Yohannes Y.B., Baidoo E., Mizukawa H., Ishizuka M.* Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 496. P. 471–478.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.071>
26. *Demetriades A., Birke M.* Urban geochemical mapping manual: sampling, sample preparation, laboratory analysis, quality control check, statistical processing and map plotting. Brussels: EuroGeoSurveys, 2015. 162 p.
27. Emission standards. EU: cars and light trucks. Diesel-Net. <https://www.dieselnets.com/standards/eu/ld.php>
28. *Fernandez P., Vilanova R.M., Martínez C., Appleby P., Grimalt J.O.* The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 1906–1913.  
<https://doi.org/10.1021/es9912271>
29. *Grigoratos T., Martini G.* Brake wear particle emissions: a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. № 4. P. 2491–2504.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
30. *Gulia S., Nagendra S., Khare M., Khanna I.* Urban air quality management—A review // *Atmos. Pollut. Res.* 2015. V. 6. P. 286–304.  
<https://doi.org/10.5094/APR.2015.033>
31. *Hu Z., Gao S.* Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update // *Chem. Geol.* 2008. V. 253. P. 205–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.010>
32. *Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Nikiforova E.M., Vlasov D.V.* Benzo[a]pyrene in urban environments of eastern Moscow: pollution levels and critical loads // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 2217–2227.  
<https://doi.org/10.5194/acp-17-2217-2017>
33. *Kong S., Lu B., Ji Y., Zhao X., Bai Z., Xu Y., Liu Y., Jiang H.* Risk assessment of heavy metals in road and soil dusts within PM2.5, PM10 and PM100 fractions in Dongying city, Shandong Province, China // *J. Environ. Monit.* 2012. V. 14. P. 791–803.  
<https://doi.org/10.1039/C1EM10555H>
34. *Landing W.M., Caffrey J.M., Nolek S.D., Gosnell K.J., Parker W.C.* Atmospheric wet deposition of mercury and other trace elements in Pensacola, Florida // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 4867–4877.  
<https://doi.org/10.5194/acp-10-4867-2010>
35. *Liu G., Wang J., Liu X., Liu X., Li X., Ren Y., Wang J., Dong L.* Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions // *Geoderma*. 2018. V. 312. P. 104–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.013>
36. *Luo X.-S., Yu S., Li X.-D.* Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health // *Environ. Pollut.* 2011. V. 159. P. 1317–1326.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.013>
37. *Müller S., Wilcke W., Kanchanacool N., Zeck W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in particle-size separates of urban soils in Bangkok, Thailand // *Soil Sci.* 2000. V. 165. № 5. P. 412–419.
38. National Emissions Inventory 2014. United States Environmental Protection Agency, 2014. URL: <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/2014-national-emissions-inventory-nei-data> (дата обращения 25.03.2019).
39. *Padoan E., Rome C., Ajmoné-Marsan F.* Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 601–602. P. 89–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.180>

40. *Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. № 13. P. 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
41. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust // *Treatise on geochemistry*. V. 3. Elsevier Sci., 2003. P. 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
42. *Ruyters S., Salaets P., Oorts K., Smolders E.* Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 443. P. 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.001>
43. *Tager I.B.* Health effects of aerosols: Mechanisms and epidemiology // *Aerosols Handbook: Measurement, dosimetry, and health effects* / Ed. by Ruzer L.S., Harley N.H. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 619–696.
44. *Wang G., Yang M., Jia H.L., Zhou L., Li Y.F.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in urban street dust and surface soil: comparisons of concentration, profile, and source // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2009. V. 56. P. 173–180. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9182-x>
45. *Wang X.S., Qin Y., Chen, Y.K.* Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning // *Environ. Geol.* 2006. V. 50. № 7. P. 1061–1066. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0278-1>
46. *Wang X.-T., Chen L., Wang X.-K., Lei B.-L., Sun Y.-F., Zhou J., Wu M.-H.* Occurrence, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban (Pudong) and suburban soils from Shanghai in China // *Chemosphere.* 2015. V. 119. P. 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.019>
47. *Wedepohl K.H.* The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
48. *Zhu L., Huang X., Shi H., Cai X., Song Y.* Transport pathways and potential sources of PM10 in Beijing // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45. № 3. P. 594–604. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.040>

## Metals, Metalloids, and Benzo[a]pyrene in PM10 Particles of Soils and Road Dust of Alushta City

N. S. Kasimov<sup>1</sup>, L. A. Bezberdaya<sup>1, #</sup>, D. V. Vlasov<sup>1</sup>, and M. Yu. Lychagin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>#</sup>*e-mail: lilia\_8888@mail.ru*

The geochemical specialization of physical clay particles—PM10 (particles <10 μm or 0.01 mm in diameter)—of urban soils in different land-use zones and in road dust on different types of roads in the city of Alushta was characterized for the first time. The studied urban soils and road dust accumulated Zn, Sb, Pb, Cu, Cd, and benzo[a]pyrene (BaP) mainly under the impact of motor transport. The degree of environmental hazard of PM10 particles contamination with heavy metals (HMs) and BaP in soils and dust was assessed, and the spatial distribution of the pollutants was studied. The total pollution of soils and road dust with HMs was low, whereas their pollution with BaP as extremely high within about 50% of the city area. The concentrations of BaP and many HMs in PM10 particles were 1.5–4 times higher than their concentrations in the bulk soil mass, which predetermines the hazardous level of contamination of PM10 soil particles within about of Alushta's area, and of PM10 road dust particles within about 70% of Alushta's area. The most polluted PM10 particles were found in soils of the traffic and residential–recreational zones and in road dust along major roads. The seasonal variability in contamination of PM10 road dust particles with HMs was studied. In winter, the concentrations of HMs related to vehicle emissions (Zn, Cd, Sn, Sb, and Pb) decreased, whereas the concentrations of HMs derived from heating systems (Mo and Bi) increased. The behavior of other HMs was virtually independent from the seasons.

*Keywords:* microparticles, pollution, motor transport, heavy metals, Urbic Technosols