УДК 631.618 DOI: 10.15372/Khur2023517 EDN: ZLMVBI

Источники полициклических ароматических углеводородов в компонентах ландшафтов зоны влияния Горловского антрацитового месторождения

Д. А. СОКОЛОВ¹, С. В. МОРОЗОВ², Т. Г. ПЧЕЛЬНИКОВА², Н. А. СОКОЛОВА¹

¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

²Новосибиркий институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Оценено содержание и состав 19 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в породах и почвах отвалов, произрастающих на них грибах (Verpa bohemica и Suillus luteus), а также инфильтрационных и снеготалых водах территории Горловского антрацитового месторождения. Показано, что основным источником ПАУ в компонентах техногенных и прилегающих природных ландшафтов месторождения выступают тонкодисперсные частицы угля и продукты его трансформации непирогенной природы. Поступление ПАУ в компоненты окружающей среды происходит за счет: 1) пылевых выпадений вблизи автодороги, по которой транспортируется добываемый уголь; 2) трансформации включений антрацита в верхних горизонтах углесодержащих почв отвалов; 3) миграции продуктов трансформации с инфильтрационными водами. Отличительной особенностью состава ПАУ в пробах исследуемых объектов является преобладание легких ПАУ (ЛПАУ) в породах и углях и тяжелых ПАУ (ТПАУ) в инфильтрационных и снеготалых водах. В составе полиаренов пород доминируют PHE (фенантрен) > FLT (флуорантен) > NAP (нафталин), вод - FLT > PYR (пирен) > CHR (хризен). Состав ПАУ почв находится в зависимости от наличия включений угля. Для углесодержащих почв преобладающими полиаренами являются FLT > PYR > PHE = CHR. С глубиной в почвах состав ПАУ меняется и приближается к составу почвообразующих пород. Грибы обладают избирательной способностью к поглощению ПАУ. Независимо от наличия угля в почвах, на которых произрастают грибы, преобладающими соединениями для V. bohemica являются FLT, а для S. luteus - PHE. По результатам анализа главных компонент, а также корреляции приоритетных индексов ПАУ с их общим содержанием и содержанием канцерогенных полиаренов установлено, что для оценки техногенных источников, связанных с добычей и транспортировкой антрацита, наиболее репрезентативными являются соотношения РНЕ/(PHE + CHR) и Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ.

Ключевые слова: отвалы угольных месторождений, источники полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), органические поллютанты, эмбриозем

введение

В последнее время изучению полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, полиарены) во всем мире уделяется большое внимание. Это связано с увеличением объемов добычи и сжигания углеводородов и с широким использованием органических материалов в различных сферах человеческой деятельности. Полициклические ароматические углеводороды являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, поскольку представляют собой устойчивые органические соединения, обладающие ярко выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием [1], и способны аккумулироваться в компонентах природных ландшафтов [2-4].

Актуальности исследованиям ПАУ добавляет также то, что данные соединения могут выступать в качестве индикаторов процессов естественной [5-7] и антропогенной трансформации природных сред [8-10]. Полиарены в компонентах окружающей среды имеют различную природу. Принято выделять петрогенные, биогенные и пирогенные источники. К основным петрогенным источникам относят нефть и нефтепродукты [11, 12], биогенным - органические соединения растительного происхождения и продукты их биохимической трансформации [13, 14]. Полициклические ароматические углеводороды пирогенного происхождения образуются в результате неполного сгорания ископаемого топлива и органического материала [15].

Среди всех источников ПАУ, на наш взгляд, особый интерес привлекает уголь и продукты его непирогенной трансформации. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что уголь представляет собой систему органических соединений, в структуре которых содержится большое количество бензольных колец. С другой - увеличение объемов открытой добычи угля в настоящее время привело к формированию по всему миру миллионов гектаров техногенных ландшафтов, сложенных углесодержащими отходами добычи [16]. В то же время территории, окружающие угледобывающие предприятия, испытывают влияние аэрогенного массопереноса угольной пыли [17]. Извлеченный на поверхность уголь подвергается неполному окислению [18, 19], в результате которого образуется ряд органических соединений, в том числе ПАУ [20].

В связи с этим целью работы стало выявление источников и особенностей распределения ПАУ в компонентах техногенных и прилегающих природных ландшафтов Горловского антрацитового месторождения.

В задачи исследований входило: 1) оценить содержание и состав 19 приоритетных ПАУ в породах, почвах, грибах, снеготалых и инфильтрационных водах ландшафтов Горловского антрацитового месторождения; 2) выявить источники поступления ПАУ в ландшафты и их природу; 3) установить соотношения, позволяющие оценивать вклад техногенных источников ПАУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объектов были выбраны компоненты природных и техногенных ландшафтов, расположенных в пределах Горловского антрацитового месторождения одноименного угольного бассейна (Новосибирская область). Влияние разработки месторождения на почвенный покров устанавливалось при анализе содержания и состава ПАУ в почвах и породах техногенных ландшафтов. Загрязнение атмосферного воздуха оценивалось при изучении снега в пределах территории месторождения. Анализировались также инфильтрационные воды, воды поверхностных водоемов отвалов и грибы, произрастающие на них.

Открытая добыча антрацита на месторождении осуществляется более 45 лет. В результате в пределах исследуемых природно-техногенных комплексов встречаются как участки свежей (возрастом менее 1-2 года) отсыпки вскрышных и углевмещающих пород, так и средневозрастные участки (возрастом до 30 лет), на поверхности которых в настоящее время сформирован устойчивый почвенный покров. Пробы пород (R1-R10) отбирались на участках свежей отсыпки из верхнего 10-сантиметрового слоя отвала. Вместе с породами исследовались также образцы антрацита, добываемого на месторождении (R1). На поверхности техногенных ландшафтов были взяты пробы вскрышных пород, представленных глинами мел-палеогеновой коры выветривания (R2) и вмещающих пород, состоящих из смеси углесодержащих аргиллитов, алевролитов и песчаников (R3, R4). Также исследовались образцы складируемых в отвал в качестве отходов добычи некондиционных углей (R5-R10), которые рассеивались по фракциям 0.5-1, 0.25-0.5, 0.1-0.25 и <0.1 мм.

На поверхностях, отсыпанных этими же породами более 30 лет назад, отбирались пробы молодых почв (табл. 1) – эмбриоземов (Technosol). Образцы почв были взяты послойно с глубин 0–10 (S1–S5) и 10–20 см (S6–S10). С целью выявления источников ПАУ *in situ* в почвах и породах участки для взятия образцов выбирались с таким расчетом, чтобы избежать влияния автодороги. На каждом из участков было отобрано не менее трех образцов почв, из которых составляли смешанные пробы. Отобранные пробы упаковывали в полиэтиленовые стериль-

ТАБЛИЦА 1

Общая характеристика исследуемых проб и суммарное содержание полициклических ароматических углеводородов ($\Sigma\Pi A {\bf y})$ в них

Обозначение	Проба	ΣΠΑΥ
	Породы, нг/г	
R1, R5-R10	Антрацит	183.7-2260.8
R2	Глина	186.7
R3, R4	Смесь углесодержащих аргиллитов, алевролитов и песчаников	286.4-291.7
	Почвы, нг/г	
S1-S5	Верхние горизонты (0-10 см) углесодержащих почв	291.7-74 718.1
S6-S10	Средняя часть профилей (10-20 см) углесодержащих почв	99.5-3646.0
S11, S12	Глинистые безугольные почвы	779.8-1073.6
	Снег, нг/л	
D1-D3	25 м от отвала (дороги)	4755.3-1 059 334.2
D4-D7	100 м от отвала (дороги)	4963.3-226 314.1
D8-D10	500 м от дороги	5945.7-7394.3
D11	1000 м от дороги	3211.4
D12	1500 м от отвала	3453.6
D13, D14	2000 м от дороги	1875.9-5653.6
	Воды, нг/л	
W1	Южный склон отвала	1018.1
W2	Северный склон отвала	64.5
W3, W4	Горизонтальный участок старой (более 30 лет) отсыпки	52.2-324.1
W5	Горизонтальные участок свежей (менее 1 года) отсыпки	32.7
W6	Горизонтальный участок отсыпки глин	684.6
W7	Поверхностный водоем	367.1
	Грибы, нг/г	
M1	Verpa bohemica на участке с углесодержащими почвами	1203.2
M2, M3	Verpa bohemica на участках с безуглистыми почвами	174.3-230.0
M4, M5	Suillus luteus на участках с углесодержащими почвами	28.7-51.2

ные пакеты и доставляли в лабораторию Института почвоведения и агрохимии СО РАН (ИПА СО РАН, Новосибирск). В лаборатории образцы диспергировали и сушили на воздухе при комнатной температуре. Образцы почв очищали от органических остатков (корней, ветоши) и при помощи сит отсеивали фракции >1 мм.

Точки отбора проб снега намечались с учетом розы ветров. В направлении преобладающих ветров проложено три линейные трансекты [21]: одна – от отвала (D1, D2, D12), и две – от автодороги, по которой транспортируется добываемый на Горловском и других месторождениях антрацит. Четвертая трансекта была проложена в направлении, противоположном направлению преобладающих ветров (D7, D10, D11, D14). Пробы снега отбирались на расстоянии 25, 100 и 500 м от отвала и дороги (см. табл. 1), а также на отдалении 1000, 1500 и 2000 м на тех трансектах, где пробоотбор позволяли осуществить рельеф и залесенность местности. Затем пробы помещали в полиэтиленовые стерильные пакеты. Растапливали пробы в лаборатории ИПА СО РАН.

Инфильтрационные воды отбирали с помощью специальных пластиковых микролизиметров, которые закапывались на глубину 20 см на склонах отвала (W1, W2), а также на поверхности разновозрастных участков, отсыпанных углесодержащими (W3-W5) и безугольными (W6) породами (см. табл. 1). Микролизиметры устанавливались в безморозный период. Пробы вод из них отбирались раз в 1.5 месяца, т. е. трижды за летне-осенний период. Также для анализа были взяты пробы вод из поверхностного водоема (W7), расположенного на поверхности отвала.

Кроме того, поскольку на старых участках отвалов местное население собирает и заготавливает грибы, весной и осенью на техногенных ландшафтах были взяты образцы грибов (см. табл. 1). Весной собирались грибы, относящиеся к сморчкам (Verpa bohemica, M1-M3), осенью – маслятам (Suillus luteus, M4, M5). Сбор грибов производился на пяти участках площадью от 25 до 50 м². На каждом из участков было взято не менее 10 экземпляров, из которых после сушки и измельчения составляли смешанный образец.

Методы исследования

Из полученных образцов почв, пород и грибов отбирали по 1 г проб, которые впоследствии дважды экстрагировали 15 мл дихлорметана при комнатной температуре в течение 30 мин в ультразвуковой ванне УЗВ-2.8 ТТЦ "Сапфир" (Россия, рабочая частота 35 кГц, мощность 100 Вт). Экстракты декантировали после обработки на центрифуге, объединяли, пропускали через слой оксида алюминия и упаривали. Остаток растворяли в 1 мл ацетона и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в соответствии с методикой [22].

Содержание и состав ПАУ определяли при помощи газового хроматографа Agilent AT 6890N с масс-селективным детектором АТ 5975N и автосамплером AT 7683B (Agilent Technologies, CША). В полученных экстрактах, а также пробах вод и талого снега определяли 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского союза и Агентства по охране окружающей среды США, включая: нафталин (NAP), аценафтилен (ANL), аценафтен (ANA), флуорен (FLU), фенантрен (PHE), антрацен (ANT), флуорантен (FLT), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(b)флуорантен (BbF), бенз(k)флуорантен (BkF), бенз(*j*)флуорантен (BjF), бенз(*e*)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP), перилен (PRL), индено(1,2,3c,d)пирен (IPY), дибенз(a,h)антрацен (DBA), бензо(g,h,i)перилен (BPL). Для количественного определения использовали стандартный образец смеси ПАУ (АТ № 8500-6035), в качестве суррогатных стандартов (свидетель) – 9.10-ди(тридейтерометил)фенантрен и 4.4'-дибромбифенил; погрешность определения не превышала 20 %, предел обнаружения 0.2 нг/г. Пробоподготовка и все измерения содержания и состава ПАУ проводились в двух повторностях в лаборатории аккредитованного испытательного аналитического центра Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.

Статистическая обработка данных проводилась при помощи пакетов программ PAST V2.17. Поскольку в исследуемых компонентах экосистем суммарное содержание ПАУ рассчитывалось в различных единицах измерения (нг/г и нг/л), а также ввиду разброса значений содержания отдельных ПАУ в исследуемых пробах на несколько порядков, методы многомерного анализа данных применялись к процентному соотношению ПАУ. С целью выявления приоритетных ПАУ и установления их индикационных соотношений в исследуемых объектах использовался метод главных компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация ПАУ в исследуемых объектах

Проведенные исследования позволили установить, что общее содержание ПАУ в различных компонентах техногенных и прилегающих к ним природных экосистем существенно варьирует (рис. 1). Это обусловлено несколькими факторами, к основным из которых следует отнести наличие и степень дисперсности включений угля и степень его окисленности [23, 24]. В породах, складируемых на поверхность техногенных ландшафтов, содержание ПАУ колеблется от 183.7 до 2261.5 нг/г. Минимальные концентрации полиаренов определены в безугольных глинистых субстратах (см. табл. 1). В углесодержащих свежих отсыпанных породах сумма ПАУ была выше в 1.5 раза. Максимальные концентрации, как и диапазон значений, зафиксированы в диспергированных пробах антрацита, где они возрастали пропорционально уменьшению диаметра частиц (рис. 2). Так, содержание ПАУ в пылевой фракции (частицы размером менее 0.1 мм) достигало 2260.8 нг/г, что в 12 раз выше, чем во фракции крупного песка (частицы размером 0.5-1.0 мм). Вместе с увеличением общего содержания ПАУ в пылевых фракциях антрацита до 5 раз возрастала концентрация тяжелых полиаренов. Учитывая, что тонкодисперсные частицы угля являются более подвижными, при воздействии водных и



Рис. 1. Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в компонентах ландшафтов Горловского антрацитового месторождения.



Рис. 2. Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в различных фракциях антрацита.

воздушных потоков может происходить более широкое распространение ПАУ на прилегающие территории.

Для содержания ПАУ в пробах почв отвалов характерны широкие диапазоны значений (см. табл. 1). Их величина находится в зависимости не только от содержания частиц антрацита в почвообразующих породах, но и от глубины, с которой были отобраны пробы. Наиболее высокие концентрации ПАУ (до 74 718.1 нг/г) фиксируются в верхнем 10-сантиметровом слое почв, что является следствием как накопления здесь растительных остатков, так и процессов трансформации включений угля на поверхности [20]. Ниже, на глубине 10-20 см, где процессы биогенной и абиогенной аккумуляции менее выражены, содержание ПАУ может достигать значений, характерных для пород отвалов. В некоторых случаях содержание полиаренов в почвах ниже, чем в породах. Это, по всей видимости, связано с их вымыванием талыми и дождевыми водами. Подтверждением этому служат результаты анализа инфильтрационных вод. Они показывают, что концентрации ПАУ варьируют в пределах от 32.7 до 1018.1 нг/л (см. рис. 1). Минимальные концентрации полиаренов в водах характерны для участков свежей отсыпки (см. табл. 1), максимальные – для незаросших южных склонов отвалов, на которых более активно протекают процессы абиогенной трансформации углей. В целом в водах, собранных микролизиметрами, содержание ПАУ составляет 52.2-684.6 нг/л и определяется, очевидно, не содержанием угля в почвах, а особенностями аккумуляции биогенных органических соединений и характером промывного водного режима.

Существенно более высокие концентрации ПАУ (от 1875.9 до 226314.1 нг/л) были зафиксированы в снеготалых водах. Они находятся в зависимости от концентрации в снеге пыли (коэффициенты корреляции Спирмена составили 0.95–0.99), которая вблизи дороги представлена в основном углистыми частицами [17]. Так, в пробах талого снега, взятых в придорожной лесополосе, содержание пыли достигает 8 г/м², а сумма ПАУ – 1059334.2 нг/л (см. табл. 1). Ранее нами показано [21], что по мере удаления от дорог месторождения концентрация полиаренов в снеге снижается, однако даже на расстоянии более 2 км от дорог она остается в 9–16 раз выше фоновых значений.

Содержание ПАУ в грибах, произрастающих на отвалах, также варьирует в широком диапазоне значений (28.7–1203.2 нг/г). Оно обусловлено как особенностями самих грибов, так и субстратами, на которых они произрастают. Максимальная концентрация (1203.2 нг/г) была зафиксирована в весенних грибах V. bohemica, произрастающих в местах старой отсыпки некондиционных углей. В тех же грибах, но собранных на участках без включений угля, содержание полиаренов в 5–7 раз ниже. Минимальные концентрации (28.7–51.2 нг/г) были обнаружены в пробах осенних грибов S. luteus, произрастающих на углесодержащих почвах.

Состав ПАУ

Несмотря на то, что источником полиаренов практически во всех исследуемых пробах служат продукты трансформации антрацита, состав ПАУ как различных компонентов ландшафтов, так и разных участков существенно различается. Характерной особенностью пород и углей, извлекаемых на месторождении, является преобладание легких ПАУ (ЛПАУ, табл. 2). В их составе доминирует РНЕ, доля которого достигает 80 %. От 5 до 25 % состава ПАУ приходится на FLT и NAP. При этом процентное содержание NAP увеличивается в углях.

Состав ПАУ почв, сформированных на породах отвалов, напротив, характеризуется преобладанием тяжелых ПАУ (ТПАУ, см. табл. 2). В среднем их концентрация выше легких ПАУ в 4.3 раза. Преобладающими полиаренами в верхних горизонтах углесодержащих почв являются FLT > PYR > PHE = CHR. Для проб, отобранных с глубины 10-20 см, а также взятых с безугольных участков, характерны более высокие концентрации ЛПАУ. Для них ряд доминирующих ПАУ выстраивается следующим образом: FLT > PHE > PYR > CHR. По всей видимости, это связано с увеличением с глубиной доли легких летучих ПАУ [25, 26], а также меньшей интенсивностью здесь процессов высвобождения

Объект исследования	Содержание групп ПАУ по количеству ядер, %				ТПАУ/	Преобладающие	
(количество проб)	2	3	4	5	6	ЛПАУ*	ПАУ
Породы (10), нг/г	$\frac{1.7-27.1}{11.3 (6.7)}$	$\frac{45.7 - 85.5}{69.3 \ (72.8)}$	$\frac{4.3-46.2}{19.3\ (13.8)}$	$\frac{0.0-5.7}{0.8 \ (0.0)}$	$\frac{0.0 - 0.5}{0.1 \ (0.0)}$	$\frac{0.0-1.1}{0.3 (0.2)}$	PHE, FLT, NAP
Почвы (12), нг/г	$\frac{0.1 - 4.9}{1.5 \ (0.7)}$	$\frac{10.4-71.8}{26.1\ (18.6)}$	$\frac{22.8-73.3}{54.5\ (56.3)}$	$\frac{0.4{-}42.8}{16.5\ (17.3)}$	$\frac{0.1 - 5.5}{1.4 \ (0.8)}$	$\frac{0.3-8.6}{4.3 \ (4.1)}$	FLT, PYR, PHE
Грибы (5), нг/г	$\frac{0.0-2.9}{1.0\ (0.9)}$	$\frac{18.1-78.3}{49.1\ (37.3)}$	$\frac{21.7-75.3}{41.3\ (39.8)}$	$\frac{0.0-19.6}{8.5 \ (5.7)}$	$\frac{0.0 - 0.3}{0.1 \ (0.0)}$	$\frac{0.3-4.3}{1.6 (1.5)}$	FLT, PHE
Снег (14), нг/л	$\frac{0.0-2.4}{0.3\ (0.1)}$	$\frac{5.2 - 29.6}{12.9 \ (10.0)}$	$\frac{50.4 - 65.9}{57.5 \ (56.8)}$	$\frac{12.3-41.3}{27.6\ (28.2)}$	$\frac{0.4-2.6}{1.7 \ (1.7)}$	$\frac{2.4-16.3}{8.9\ (8.9)}$	FLT, PYR, CHR
Воды (7), нг/л	$\frac{0.2 - 2.8}{1.1 \ (1.2)}$	$\frac{3.9{-}20.1}{12.8~(12.6)}$	$\frac{42.4-72.2}{57.9\ (61.1)}$	$\frac{9.2 - 34.5}{26.3 \ (28.5)}$	$\frac{0.6{-}3.7}{1.9~(1.6)}$	$\frac{3.4-23.8}{8.4 \ (6.1)}$	FLT, PYR, CHR

Состав и соотношение групп полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)

Примечание. В числителе – диапазон минимального и максимального значений, в знаменателе – среднее (медианное значение). * ТПАУ – сумма тяжелых (4–6-ядерных) ПАУ; ЛПАУ – сумма легких (2–3-ядерных) ПАУ.

высокомолекулярных полиаренов из углистых частиц [20].

ТАБЛИЦА 2

В произрастающих на отвалах грибах соотношение ТПАУ/ЛПАУ находится в интервале 0.3-4.3. Тяжелых ПАУ больше в весенних грибах, особенно тех, которые произрастают на обогащенных антрацитом почвах. В грибах, встречающихся на отвалах в конце лета и осенью, доля ЛПАУ выше, что, по всей видимости, обусловлено избирательной способностью различных родов грибов к поглощению органических соединений из почв. Соответственно, преобладающими соединениями являются FLT для V. bohemica и PHE для S. luteus.

В пробах талого снега, отражающего загрязнение воздуха на месторождении, отмечается максимальное содержание высокомолекулярных ПАУ. Полученные результаты определяются высокой дисперсностью углесодержащих пылевых выпадений, в которых, с одной стороны, увеличивается выход тяжелых (канцерогенных) ПАУ (см. рис. 2), с другой – снижается доля легких летучих соединений. В составе преобладающих полиаренов талых вод наибольшую долю имеет FLT, немногим меньше доли РҮR и CHR.

Значения соотношений групп ПАУ в инфильтрационных водах, несмотря на существенно более низкие суммарные концентрации, в целом близки значениям снеговых вод (см. табл. 2). В их составе также 40 % и более приходится на FLT > PYR > CHR.

Статистическая обработка результатов исследований

Результаты анализа данных методом главных компонент показали (табл. 3), что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеют практически все ТПАУ. Также выраженную, но отрицательную, корреляцию с первой главной компонентой демонстрирует PHE. Вторая компонента тесно связана с FLT и PYR. Третья компонента коррелирует с ANL.

Оценивая расположение объектов исследований в пространстве двух главных компонент (рис. 3), отмечается, что по отношению к первой главной компоненте породы находятся в области отрицательных значений (R1-R10), водные пробы - в положительной (W1-W4, W6, W7). Пробы почв охватывают области как положительных, так и отрицательных значений. При этом пробы, отобранные из верхних горизонтов углесодержащих почв (S1, S3-S5), локализуются в зоне преобладания ТПАУ. Отмеченное еще раз свидетельствует о более активной трансформации углей в почвах, результатом которой является высвобождение высокомолекулярных полиаренов. Местоположение проб почв хорошо дренируемых участков (S2, S8), как и почв, сформированных на глинистых породах (S11, S12), определяется PHE, а также FLT и PYR. При этом состав ПАУ проб S11, S12 близок составу ПАУ их почвообразующих пород (R2).

Область проб инфильтрационных вод по большей части накладывается на область почв. Однако основная часть точек находится на границе (W1, W3) или за пределами почвенной области (W4-W7), что связано с более высоким процентным содержанием ТПАУ. По всей видимости, обогащение вод высокомолекулярными полиаренами связано с внутрипрофильным перемещением в почвах тонкодисперсных частиц угля и углесодержащих пород [27].

Д. А. СОКОЛОВ и др.

ТАБЛИЦА 3

Корреляционная связь главных компонент и содержания индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)

Обозначение	Компонента 1	Компонента 2	Компонента 3
ПАУ	(53.1 % дисперсии)	(15.1 % дисперсии)	(9.3 % дисперсии)
NAP	-0.55	0.37	-0.55
ANL	-0.60	0.35	-0.61
ANA	-0.48	0.35	0.55
FLU	-0.57	0.29	0.58
PHE	-0.88	0.31	-0.10
ANT	-0.28	0.58	0.30
FLT	0.15	-0.74	0.43
PYR	0.41	-0.64	0.03
BaA	0.94	0.01	-0.09
CHR	0.81	-0.34	-0.16
BbF	0.91	-0.05	-0.12
BkF	0.97	0.06	-0.09
BjF	0.77	0.44	0.09
BeP	0.93	-0.06	-0.09
BaP	0.90	0.38	0.02
PRL	0.42	0.24	0.28
IPY	0.79	0.48	0.15
DBA	0.86	0.42	-0.02
BPL	0.87	0.40	0.03

Примечание. Цветом выделены достоверные значения.

Расположение в пространстве двух главных компонент проб грибов совпадает с локализацией проб пород для *S. luteus* (М5 и М6). Пробы *V. bohemica* близки (М2 и М3) или входят в почвенную область (М1). Данное расположение и оторванность области грибов от области инфильтрационных вод свидетельствует о том, что весенние грибы, хотя и характеризуются преобладанием ТПАУ, но их аккумуляция в грибах происходит избирательно.



Рис. 3. Распределение объектов исследований в пространстве двух главных компонент. Обозн. проб см. табл. 1.

В пределах областей почв и вод находятся также пробы талого снега. Можно отметить, что их локализация формируется направлением господствующих ветров, поскольку пробы участков, приближенных к техногенным объектам (D1–D4), находятся по центру. Пробы, отобранные на расстоянии более 100 м (D5–D7), а также все пробы с подветренной стороны (D8, D9, D13) характеризуются наиболее высоким содержанием ТПАУ. Минимальна доля высокомолекулярных полиаренов в пробах снега (D11, D14), взятых на участках направления, противоположного господствующим ветрам.

В настоящее время в литературе предлагается множество индексов, позволяющих идентифицировать источники ПАУ в почвах в зависимости от их природы. Известны работы, в которых используются соотношения для диагностики ПАУ ископаемых источников [6, 7, 28, 29], продуктов горения растительности, угля, нефти, а также выбросов бензина и дизельного топлива [4, 30-32]. В целом отмечается, что в составе ПАУ естественного происхождения (включая ПАУ ненарушенных почв и ископаемых источников) преобладают низкомолекулярные (2-3-ядерные) соединения. В составе полиаренов антропогенной природы, к которым относятся продукты горения, доминируют высокомолекулярные (4-6-ядерные) ПАУ [33]. Как правило, для диагностики загрязнения с участием ПАУ используют соотношения, состоящие из одинаковых или близких молекулярных масс, например: ANT/(ANT + + PHE), FLT/(FLT + PYR) и FLT/PYR, BaA/ (BaA + CHR) [2, 3, 7]. Кроме того, для идентификации продуктов промышленной переработки различного сырья также широко применяются соотношения различных по молекулярной массе соединений для определения степени техногенности. Антропогенные источники техногенного происхождения [13, 34] диагностируют при помощи индексов (PYR + BaP)/(CHR + PHE) и (PYR + FLT)/(CHR + PHE). Для оценки степени хемогенной трансформации углей в почвах отвалов ранее [20] нами было использовано соотношение PHE/(PHE + CHR). Этот же индекс применялся для диагностики природных источников ПАУ в донных отложениях рек нефтегазодобывающих территорий Западной Сибири [35]. Высокие значения этого индекса свидетельствуют о природных источниках ПАУ, техногенные источники характеризуются отношением PHE/(PHE + CHR) < (0.55-0.80) [20].

Особенности распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент, а также по отношению к исследуемым объектам, позволяют выбрать соединения, отражающие специфику этих объектов и подобрать соответствующие индексы. Очевидно, что приоритетными соединениями являются ПАУ, коррелирующие с первой и второй главными компонентами, которые вместе описывают 68.2 % дисперсии (см. рис. 3). Так, к одному из ключевых соединений, демонстрирующему наиболее выраженную связь с первой главной компонентой и в то же время преобладающему в пробах с низким содержанием ПАУ, относится РНЕ. Кроме РНЕ ярко выраженную связь с первой главной компонентой имеют также практически все тяжелые полиарены (см. табл. 3). Однако не все они могут быть использованы для расчетов интегральных индексов. Например, присутствие ряда пяти- и шестиядерных соединений не фиксируется в подавляющем большинстве пород и грибов (см. табл. 2). По этой же причине не могут быть использованы четырехядерные ПАУ, имеющие высокие коэффициенты корреляции с первой главной компонентой (BbF, BkF, BjF и BeP). Из числа четырехядерных полиаренов, имеющих корреляционную связь с первой и второй главными компонентами, основными являются CHR, FLT и PYR.

Таким образом, из числа вышеперечисленных соотношений для диагностики загрязнения продуктами трансформации угля могут быть использованы: FLT/(FLT + PYR), BaA/(BaA + + CHR), (PYR + FLT)/(CHR + PHE), (PYR + + ВаР)/(СНК + РНЕ) и РНЕ/(РНЕ + СНК). Для полученных соотношений были рассчитаны коэффициенты корреляции Спирмена с общим содержанием и содержанием канцерогенных ПАУ, а также отношением легких и тяжелых углеводородов. Полученные результаты представлены в табл. 4. Видно, что с суммой ПАУ (ΣПАУ) слабую корреляционную зависимость показывает BaA/(BaA + CHR). Другие индексы, используемые для диагностики пирогенных источников, -FLT/(FLT + PYR) и FLT/PYR - продемонстрировали отсутствие взаимосвязи. Очевидно, что одной из основных причин описанных статистических особенностей является отсутствие пирогенных источников ПАУ, маркерами которых служат FLT и PYR для продуктов горения угля [13, 32] и ВаР для выбросов бензинового и дизельного топлива [29]. Не менее значимую роль в связи используемых соотношений и общего содержания ПАУ играет наличие и других источников. К ним, наряду с вышеупоминаемыми продуктами трансформации угля, относятся также

ТАБЛИЦА 4

Корреляционная зависимость индикационных соотношений с содержанием полициклических ароматических углеводородов

Индикационное соотношение	ΣΠΑΥ	$\Sigma\Pi A {\tt Y}_{_{\rm KAHL}}$
FLT/(FLT + PYR)	-0.20	-0.34
BaA/(BaA + CHR)	0.31	0.51
(PYR + FLT)/(CHR + PHE)	0.16	0.46
(PYR + BaP)/(CHR + PHE)	0.26	0.55
PHE/(PHE + CHR)	-0.55	-0.83
ΣЛΠΑΥ/ΣΤΠΑΥ	-0.58	-0.86

p < 0.05 при $n = 40$	– слабая корреляционная зависимость.
p < 0.01 при $n = 40$	– сильная корреляционная зависимость.
p < 0.001 при $n = 40$	– очень сильная корреляционная зависимость.

Примечание. ΣПАУ – общее содержание полициклических ароматических углеводородов; ΣПАУ_{канц} – суммарное содержание канцерогенных полициклических ароматических углеводородов.

остатки древесной и травянистой растительности, гумус почв [8], а также керогенное органическое вещество, входящее в состав пород отвалов [36].

Из числа рассмотренных индексов очень сильные связи с общим содержанием и содержанием канцерогенных полиаренов демонстрируют отношения тяжелых и легких ПАУ, такие как ΣЛПАУ/ΣТПАУ и PHE/(PHE + CHR). Отмеченное подтверждает приоритетность этих соотношений для идентификации загрязнения непирогенными продуктами трансформации антрацитовых углей. В итоге диаграмма приоритетных соотношений ПАУ в исследуемых пробах будет выглядеть следующим образом (рис. 4). На диаграмме отчетливо видно, что все пробы пород находятся в области природных источников ПАУ как по соотношению РНЕ/(РНЕ + CHR), так и по ΣЛПАУ/ΣТПАУ. К исключению в данном случае можно отнести пробу глин (R2), которая находится на границе природных источников полиаренов по ΣЛПАУ/ΣТПАУ. Видимо, данное расположение связано с наличием унаследованных глинистыми породами ПАУ гуминовых веществ,



Рис. 4. Диаграмма приоритетных соотношений полициклических ароматических углеводородов в исследуемых пробах. ЛПАУ, ТПАУ – легкие и тяжелые полициклических ароматических углеводородов соответственно; РНЕ – фенантрен; СНК – хризен. Обозн. проб см. табл. 1.

отличных по составу от ПАУ углей. Образцу глин (R2) близки пробы почв, сформированных на глинах (S11, S12), а также пробы нижних горизонтов углесодержащих почв (S2, S8).

Преобладание техногенных и антропогенных источников, оцененное по соотношениям PHE/ (PHE + CHR) и Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ соответственно, отмечается для всех проб инфильтрационных вод и практически всех (за исключением D14) проб снега. Также в эту область попали пробы грибов V. bohemica, собранных на углесодержащих почвах (M1). В то же время пробы S. luteus (M4, M5), также произрастающие на углесодержащих субстратах, находятся в области природных источников. Положение проб V. bohemica, собранных в пределах отвалов на безугольных почвах, близко пробам глинистых почв (S11, S12).

Таким образом, можно отметить, что для оценки последствий процессов трансформации антрацита наиболее корректно использовать отношение PHE/(PHE + CHR). При этом, учитывая общее содержание и содержания канцерогенных ПАУ в исследуемых образцах и их распределение на гистограмме (см. рис. 4), пороговое отношение составляет 0.8. Второе соотношение (Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ) также применимо для диагностики загрязнения отходами добычи антрацита. Однако отношение Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ = 1, используемое для идентификации пирогенных источников, не в полной мере пригодно для ПАУ антрацита и его продуктов. Для них, вероятно, наиболее подходит отношение Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ = 0.5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что содержание ПАУ в компонентах ландшафтов Горловского антрацитового месторождения варьирует в широком диапазоне значений. Для складируемых в отвалы вскрышных и углевмещающих пород оно находится в пределах 183.7-2260.8 нг/г. Максимальные концентрации полиаренов среди пород отходов угледобычи характерны для антрацита. В пылевых фракциях угля (<0.1 мм) содержание ПАУ в 12 раз выше, чем во фракции песка (0.5-1.0 мм). В почвах, сформированных на отвалах отходов добычи, содержание ПАУ находится в еще более широком диапазоне значений (99.5-74718.1 нг/г). В инфильтрационных водах отвалов и водах талого снега содержание полиаренов варьирует 32.7-1018.0 и 1875.9-1059334.2 нг/л соответственно. Отмеченные

особенности дифференциации ПАУ в почвах и водах отражаются на их содержании в грибах, собранных на отвалах. В пробах V. bohemica и S. luteus Σ ПАУ колеблется в пределах от 28.7 до 230.0 нг/г и увеличивается до 1203.2 нг/г в V. bohemica, произрастающих на углесодержащих почвах.

Отличительной особенностью состава ПАУ в пробах исследуемых объектов является преобладание ЛПАУ в породах и углях и ТПАУ в инфильтрационных и снеготалых водах. В составе полиаренов пород доминируют PHE > FLT > NAP, вод – FLT > PYR > CHR. Состав ПАУ почв находится в зависимости от наличия включений угля и глубины пробоотбора. В углесодержащих почвах преобладают полиарены: FLT > PYR > PHE = CHR. Грибы обладают избирательной способностью к поглощению ПАУ. Вне зависимости от наличия угля в почвах, на которых произрастают грибы, преобладающими соединениями являются FLT для V. bohemica и PHE для S. luteus.

Результаты анализа главных компонент показывают, что тесную отрицательную связь с первой главной компонентой (53.1 % дисперсии) имеет РНЕ, а также ТПАУ. Вторая компонента (15.5 % дисперсии) надежно коррелирует с FLT и PYR. По результатам анализа главных компонент, а также корреляции приоритетных индексов ПАУ с их общим содержанием и содержанием канцерогенных соединений установлено, что для оценки влияния техногенных источников, связанных с добычей и транспортировкой антрацита, наиболее репрезентативными являются соотношения PHE/(PHE + CHR) и ΣЛПАУ/ΣТПАУ. Пороговое отношение формируется следующим образом: для PHE/(PHE + + CHR) - техногенные источники < 0.8 < природные источники ΠΑУ; для ΣЛΠΑУ/ΣΤΠΑУ - техногенные источники < 0.5 < природные источники ПАУ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что основным источником ПАУ в компонентах техногенных и прилегающих природных ландшафтов Горловского антрацитового месторождения выступает уголь и продукты его трансформации непирогенной природы. Тонкодисперсные частицы угля характеризуются более высоким содержанием ПАУ, в том числе и тяжелых. Основным источником всех ПАУ является автодорога, по которой транспортируется добываемый на Горловском и других месторождениях антрацит. Также в процессе трансформации антрацита в верхних горизонтах углесодержащих почв отвалов происходит высвобождение ПАУ из углей. Этот процесс сопровождается образованием преимущественно ТПАУ, которые способны накапливаться в почвах, грибах V. bohemica и мигрировать с инфильтрационными водами.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-24-00116).

Все аналитические работы проведены в Испытательном аналитическом центре НИОХ СО РАН (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.510483).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Li C., Li Z., Wang H. Characterization and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in particulate matter in rural residential environments in China – A review // Sustain. Cities Soc. 2023. Vol. 96. Art. 104690.
- 2 Халиков И. С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экол. химия. 2018. Т. 27, № 2. С. 76-85.
- 3 Хаустов А. П., Редина М. М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57-67.
- 4 Shamilishvily G., Abakumov E., Gabov D. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soils of an Eastern European megalopolis: Distribution, source identification and cancer risk evaluation // Solid Earth. 2018. Vol. 9, No. 3. P. 669–682.
- 5 Габов Д. Н., Яковлева Е. В., Василевич Р. С., Кузнецов О. Л., Безносиков В. А. Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках криолитозоны // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1049–1062.
- 6 Wang C., Wu S., Zhou S., Shi Y., Song J. Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils: A review // Pedosphere. 2017. Vol. 27, No. 1. P. 17–26.
- 7 Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Org. Geochem. 2002. Vol. 33. P. 489-515.
- 8 Геннадиев А. Н., Цибарт А. С. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенноизмененных территорий // Почвоведение. 2013. № 1. С. 32-40.
- 9 Chen H., Chow A. T., Li X.-W., Ni H.-G., Dahlgren R. A., Zeng H., Wang J.-J., Wildfire burn intensity affects the quantity and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // ACS Earth Space. 2018. Vol. 2, No. 12. P. 1262-1270.
- 10 Thuens S., Blodau C., Radke M. How suitable are peat cores to study historical deposition of PAHs? // Sci. Total Environ. 2013. Vol. 450-451. P. 271-279.
- 11 Чижова Т. Л. Полициклические ароматические углеводороды в поверхностных водах акваторий юга Дальнего Востока: Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2017. 132 с.

- 12 Neff J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean / Bioaccumulation in Marine Organisms. Elsevier, 2002. P. 241-318.
- 13 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.
- 14 Соколов Д. А., Иванова И. С., Морозов С. В., Пчельникова Т. Г., Солдатова Е. А. Полициклические ароматические углеводороды в торфяных олиготрофных почвах северных территорий Западной Сибири // Почвоведение. 2022. № 10. С. 1228–1240.
- 15 Liu G., Niu Z., Van Niekerk D., Xue J., Zheng L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: Emissions, analysis, and toxicology // Rev. Environ. Contam. Toxicol. 2008. Vol. 192. P. 1–28.
- 16 Sokolov D. A., Androkhanov V. A., Abakumov E. V. Soil formation in technogenic landscapes: Trends, results, and representation in the current classifications (Review) // Tomsk State University Journal of Biology. 2021. No. 56. P. 6-32.
- 17 Девятова А. Ю., Бортникова С. Б., Соколов Д. А., Госсен И. Н., Соколова Н. А. Влияние Горловского угольного месторождения (Новосибирская область) на состояние приземного слоя атмосферы // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 5. С. 460-470.
- 18 Соколов Д. А. Окислительно-восстановительные процессы в почвах техногенных ландшафтов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2009. 18 с.
- 19 Андроханов В. А., Соколов Д. А. Фракционный состав окислительно-восстановительных систем почв отвалов каменноугольных разрезов // Почвоведение. 2012. № 4. С. 453-457.
- 20 Соколов Д. А., Морозов С. В., Абакумов Е. В., Андроханов В. А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах отвалов антрацитовых месторождений Сибири // Почвоведение. 2021. № 6. С. 701–714.
- 21 Соколов Д. А., Усольцев Н. В., Госсен И. Н., Морозов С. В. Мониторинг пылевых выпадений в зоне влияния технологической автодороги Горловского антрацитового разреза (Новосибирская область) // Почвы и окружающая среда. 2021. Т. 4, № 1. Ст. е118.
- 22 Method 8270D. Semivolatile organic compounds by gas chropmatography/mass spectrometry. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2007.
- 23 Журавлева Е. В., Красилова В. А., Журавлева Н. В. Определение концентрации полициклических ароматических углеводородов в пыли каменного угля, образующейся на предприятиях по транспортировке и переработке угля // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2022. № 4 (152). С. 43-51.
- 24 Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Потокина Р. Р., Созинов С. А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 355–361.
- 25 Choi H. G., Moon H. B., Choi M., Yu I., Kim S. S. Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007 // Environ. Monit. Assess. 2010. Vol. 169. P. 473–485.
- 26 Johnsen A. R., Wick L. Y., Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil // Environ. Pollut. 2005. Vol. 133. P. 71-84.
- 27 Соколов Д. А., Гуркова Е. А., Соколова Н. А. Литогенный потенциал почвообразования в техногенных ландшафтах угледобывающих месторождений Сибири // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26, № 11. С. 48–54.

- 28 Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T. A., Hofmann T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // Chemosphere. 2008. Vol. 72, No. 10. P. 1594–1601.
- 29 Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y., Wang X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall // Environ. Pollut. 2008. Vol. 153, No. 3. P. 594-601.
- 30 Akyüz M., Çabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey // Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408, No. 22. P. 5550-5558.
- 31 Katsoyiannis A., Terzi E., Cai Q.-Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? // Chemosphere. 2007. Vol. 69, No. 8. P. 1337-1339.
- 32 Ravindra K., Wauters E., Van Grieken R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses // Sci. Total Environ. 2008. Vol. 396, No. 2–3. P. 100–110.

- 33 Budzinski H., Jones I., Bellocq J., PiCrard C., Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary // Marine Chem. 1997. Vol. 58, No. 1–2. P. 85–97.
- 34 Немировская И. А. Особенности распределения и состава углеводородов в донных осадках Штокманского месторождения (Баренцево море) // Доклады Академии наук. 2013. Т. 452, № 2. С. 196-201.
- 35 Волкова Н. А., Иванова И. С., Соколов Д. А., Колубаева Ю. В., Чуйкина Д. И. Концентрации и источники полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных нефтегазодобывающих территорий Западной Сибири // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334, № 4. С. 135-148.
- 36 Vindušková O., Dvořáček V., Prohasková A., Frouz J. Distinguishing recent and fossil organic matter – A critical step in evaluation of post-mining soil development – using near infrared spectroscopy // Ecol. Eng. 2014. Vol. 73. P. 643–648.