

УДК 631.618

DOI: 10.15372/KhUR2024586

EDN: FBJMDJ

Полициклические ароматические углеводороды как индикаторы загрязнения почв в зоне влияния транспортных коммуникаций Горловского антрацитового месторождения

Д. А. СОКОЛОВ¹, С. А. КУЙДИНА¹, Т. А. ПЧЕЛЬНИКОВА², Н. А. СОКОЛОВА¹, С. В. МОРОЗОВ²¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия

(Поступила 30.05.2024; после доработки 11.06.2024; принята к печати 12.07.2024)

Аннотация

Территории, прилегающие к предприятиям открытой разработки угольных месторождений, подвергаются различному антропогенному воздействию, одним из проявлений которого является пылевое загрязнение. Для выявления степени техногенного воздействия оценены показатели, характеризующие содержание и состав 19 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в черноземных почвах, прилегающих к технологической автодороге Горловского антрацитового месторождения (Новосибирская обл.). Показано, что суммарные концентрации ПАУ максимальны (>1000 нг/г) на удалении 100 м от источника, а значения, превышающие фоновые, фиксируются на расстоянии 1000 м. Установлено, что влияние направления господствующих ветров и наличие защитной лесополосы сказываются на общем содержании ПАУ в почвах и практически не влияют на их групповой состав на расстоянии 2000 м от дороги. В то же время индивидуальный состав ПАУ почв изменяется по мере удаления от источника загрязнения. Для почв территорий, прилегающих к технологической автодороге, оценены и сопоставлены с действующими нормативами Российской Федерации (СанПиН) содержание бенз(а)пирена и сумма ПАУ в пересчете на эквиваленты токсичности по бенз(а)пирену. Статистическая обработка результатов исследования, проведенная с использованием метода главных компонент, показала, что для идентификации поступления в почвы черного углерода в виде пыли антрацитовых углей наиболее репрезентативным является соотношение полиаренов РНЕ/(РНЕ + СНР), где РНЕ – фенантрен, СНР – хризен. Однако порог техногенной нагрузки (<0.8), установленный ранее для объектов, где антрацит является основным источником ПАУ, в случае черноземных почв требует уточнения.

Ключевые слова: источники ПАУ, черный углерод, органические загрязнители, эквивалент токсичности по бенз(а)пирену, черноземы

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, когда последствия деятельности человека приобрели глобальные масштабы, все больше внимания уделяется вопросам, связанным с переносом промышленных

выбросов с воздушными потоками, их рассеиванию и аккумуляции. Один из наиболее актуальных аспектов связан с поведением черного углерода в объектах окружающей среды [1].

Традиционно к черному углероду относят продукты неполного сгорания ископаемого топлива,

выбросов вулканов и природных пожаров [2]. В то же время существует множество исследований, где наряду с продуктами пирогенного преобразования к черному углероду относят также органические вещества литогенного и педогенного происхождения. Можно считать, что в целом вопрос его классификации и диагностики остается дискуссионным. Однако большинство исследователей отмечают, что в отличие от органических соединений биогенной природы, продукты, относимые к черному углероду, характеризуются: 1) устойчивостью к деградации; 2) ультрадисперсностью; 3) способностью к миграции; 4) содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с более высокой степенью конденсирования [3]. Перечисленные свойства определяют гетерогенность и полифункциональность черного углерода, а изменение его концентрации в природных средах может иметь как отрицательные, так и положительные последствия. Отрицательные обусловлены прежде всего канцерогенностью ПАУ. Риски возникновения раковых заболеваний возрастают вблизи промышленных объектов и в крупных населенных пунктах, где отмечаются интенсивные выбросы ПАУ от промышленных предприятий и транспорта [4]. Глобальные негативные последствия связаны с потеплением климата. Черный углерод считается вторым по важности (после углекислого газа) компонентом атмосферы, влияющим на глобальное потепление [5, 6], поскольку его аккумуляция на поверхности способствует таянию многолетних льдов в высоких широтах [2, 7].

К положительным последствиям можно отнести то, что поступление черного углерода в почвы приводит к накоплению в них органического вещества [8]. Тем самым усиливается роль почв в процессах декарбонизации атмосферы [9]. Поступление, а также внесение устойчивого к минерализации углеродсодержащего материала в почвы приводит к повышению их плодородия, иммобилизации загрязнителей и улучшению режимов питательных элементов [10–12].

Повышенного внимания, на наш взгляд, заслуживают территории открытой разработки угольных месторождений. Во-первых, потому что уголь в настоящее время добывается на всех континентах и во всех природно-климатических зонах [13]. Во-вторых, окружающие угольные разрезы территории испытывают влияние аэрогенного массопереноса, который в силу низкой плотности и дисперсности частиц угольной пыли не удается локализовать в пределах

санитарно-защитных зон [14, 15]. На сегодняшний день, несмотря на множество исследований, не существует унифицированных подходов к диагностике черного углерода угольной природы в компонентах окружающей среды, в особенности в почвах, обогащенных органическими веществами, образованными в результате биохимических преобразований биомассы.

В связи с этим цель настоящего исследования заключалась в том, чтобы на основе идентификации и определения содержания полициклических ароматических углеводородов оценить последствия поступления угольной пыли, являющейся одним из компонентов черного углерода, в почвы территорий, прилегающих к технологической автодороге Горловского антрацитового месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны выщелоченные черноземы участков полей, прилегающих к автодороге между Колыванским и Горловским угольными разрезами, входящими в Группу компаний “Сибантрацит”. Помимо транспортировки антрацита, автодорога используется также для связывания населенных пунктов Харино, Горлово и Линево Искитимского района Новосибирской области. Выбранные участки являются удобными для исследований, поскольку, с одной стороны, дорога здесь перпендикулярно ориентирована по отношению к линии господствующих ветров, с другой – вдоль нее с подветренной стороны наряду с открытыми пространствами имеется лесозащитная полоса. Известно, что антрацит Горловского угольного бассейна характеризуется преобладанием легких ПАУ, однако продукты его трансформации в почвах, как было показано ранее [16, 17], и его тонкодисперсные частицы [14] служат источниками преимущественно тяжелых ПАУ. Кроме того, к источнику тяжелых ПАУ относится дизельный автотранспорт, перевозящий антрацит.

Для оценки воздействия автодороги на содержание ПАУ в почвах прилегающих территорий вдоль линии господствующих ветров были проложены три трансекты (рис. 1). Первые две прокладывались на открытой местности: с наветренной стороны в юго-западном (ЮЗ) направлении и подветренной стороны дороги в северо-восточном (СВ) направлении. Третья прокладывалась в северо-восточном направлении на участ-

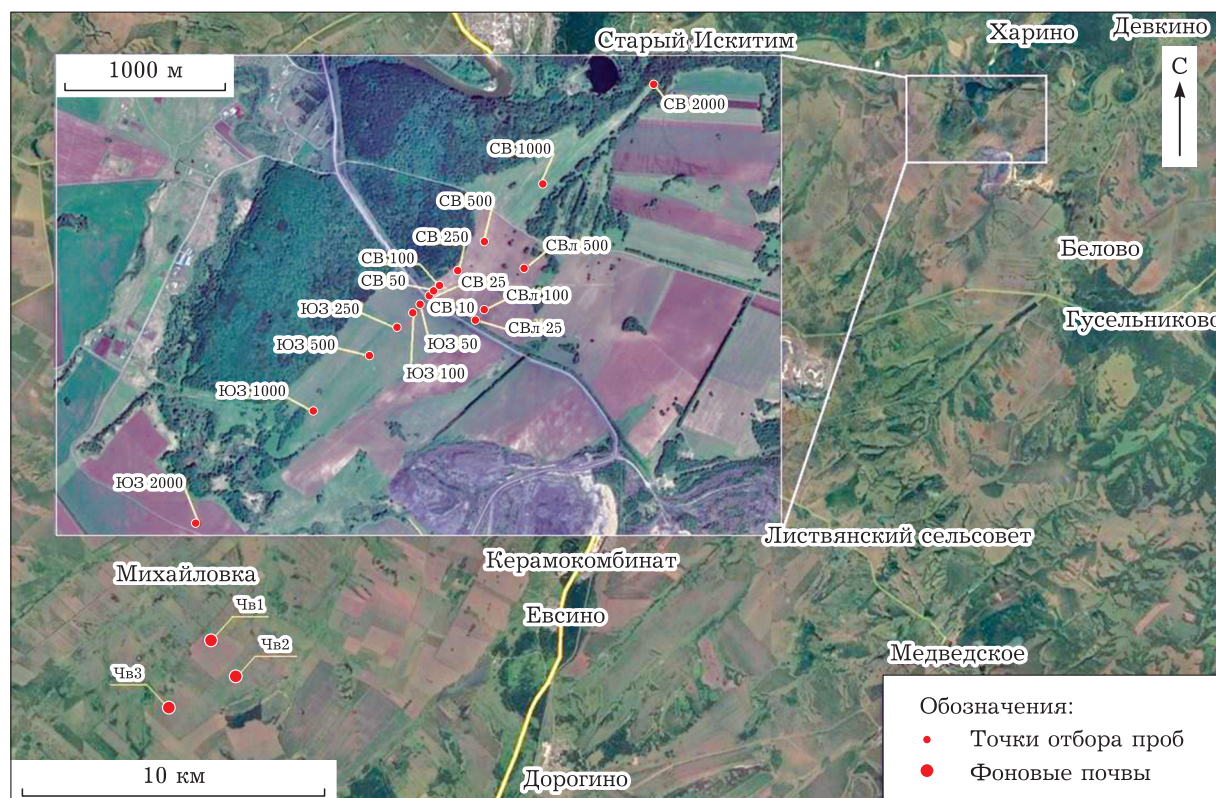


Рис. 1. Карта-схема участков отбора проб почв. Чв1–Чв3 – фоновые почвы. Здесь и для рис. 2, 4 и 5 направления трансект: ЮЗ – юго-западное, СВ – северо-восточное; СВл – северо-восточное, экранированное лесополосой.

ке дороги с защитной лесополосой (СВл). Ранее на данных трансектах проводились исследования по оценке содержания дорожной пыли [18] и ПАУ [14] в снежном покрове. В качестве фоновой территории были выбраны три участка (Чв1–Чв3), расположенные в 35 км от автодороги на юго-запад (см. рис. 1).

Отбор почвенных образцов проводился в конце мая 2023 г. На трансекте СВ направления пробы почв отбирались в 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 и 2000 м от дороги. На ЮЗ трансекте по причине проведения в 2020–2023 гг. дорожных работ отбор проб начинали с 50 м от дороги и далее также на расстоянии 100, 250, 500, 1000 и 2000 м. Начиная с 600 м от дороги, трансекта СВл направления прерывалась лесными массивами, а в лесополосы зимой складировали снег после расчистки дороги. Поэтому на этой трансекте пробы отбирали на расстоянии 25, 100 и 500 м. На каждом из участков методом конверта брали не менее 5 образцов, из которых впоследствии составлялась средняя проба. Глубина отбора проб также отличалась и определялась особенностями землепользования исследуемых полей. На участках, используемых под пашню, пробы брали с глубины 0–20 см, на залежных

землях – с глубин 0–5 и 5–20 см. На участке, загрязненном угольной пылью в наибольшей степени (до 1 и более кг/м²) [14], был заложен почвенный разрез. Здесь, помимо проб из пахотного горизонта (0–5 и 5–20 см), отбор проб почв проводили также по генетическим горизонтам с глубин 20–30, 30–60 и 60–70 см.

Методы исследования

Пробоподготовку проводили в лаборатории рекультивации почв Института почвоведения и агрохимии СО РАН. Содержание и состав ПАУ во всех исследуемых пробах устанавливали при помощи газового хроматографа Agilent AT 6890N с масс-селективным детектором AT 5975N и авто-сAMPLером AT 7683B (Agilent Technologies, США). В полученных экстрактах определяли 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского союза и Агентства по охране окружающей среды США [19], включая: нафталин (NAP), аценафтилен (ANL), аценафтен (ANA), флуорен (FLU), фенантрен (PHE), антрацен (ANT), флуорантен (FLT), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(г)флуорантен (BjF), бенз(е)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP),

перилен (PRL), индено(1,2,3-с,д)пирен (IPY), дибенз(а,һ)антрацен (DBA), бензо(ɡ,һ,і)перилен (BPL). Для количественного определения использовали стандартный образец смеси ПАУ (АТ № 8500-6035), в качестве суррогатных стандартов (свидетель) применяли 9.10-ди(тридейтерометил)фенантрен и 4.4'-дибромбифенил; погрешность определения не превышала 20 %, предел обнаружения 0.2 нг/г. Обработку образцов почв для определения ПАУ выполняли в соответствии с методом, описанным в работах [16, 17]. Все измерения содержания и состава ПАУ проводились в двух повторностях в аккредитованном Испытательном аналитическом центре Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Воржцова СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация ПАУ в исследуемых почвах

Проведенные эксперименты позволили установить, что общее содержание ПАУ в почвах исследуемых участков варьируется в очень широких интервалах (рис. 2). Это обусловлено как удалением от дороги, по которой транспортируется добываемый на месторождениях антрацит, так и положением участков по отношению к линиям господствующих ветров и лесополосы. Практически во всех почвах исследуемых трансект вблизи автодороги было зафиксировано повышенное содержание ПАУ относительно фоновых точек. Так, с наветренной стороны на

участках трансекты ЮЗ направления концентрация ПАУ в слое 0–20 см достигает 1763.0 нг/г. С подветренной стороны (СВ направление) содержание ПАУ в почвах открытой местности составило 8918.3 нг/г. Максимальные концентрации ПАУ (до 10897.5 нг/г) зафиксированы в 25 м от дороги на трансекте с защитной лесополосой, где содержание угольной пыли в снеге в 2020 г. превысило 1 кг/м². По мере удаления от дороги в обоих направлениях на расстоянии 1000 м значения общего содержания ПАУ приближаются к фоновым (103.2–187.1 нг/г), несмотря на то, что влияние автодороги по данным мониторинга снежного покрова распространяется на 2 км и более [14].

Содержание ПАУ в почвах имеет сильную корреляционную связь (коэффициент корреляции $r = 0.99$ для размера выборки = 12) с содержанием пыли в снежном покрове, которое определялось в 2018–2020 гг. [14]. При этом коэффициент корреляции с содержанием ПАУ в снеговой пыли несколько ниже ($r = 0.96$ для размера выборки = 12). Полученные данные, с одной стороны, свидетельствуют о накоплении полиаренов в почвах, тем самым отражая загрязнение атмосферного воздуха в исследуемом районе в зимний период. С другой стороны, косвенно указывают на деструкцию и/или миграцию ПАУ под влиянием биологических и почвенных процессов [20–22]. Подтверждением этому служит внутрипрофильное распределение ПАУ на наиболее загрязненном участке, где общее содержание полиаренов в 50–100 раз

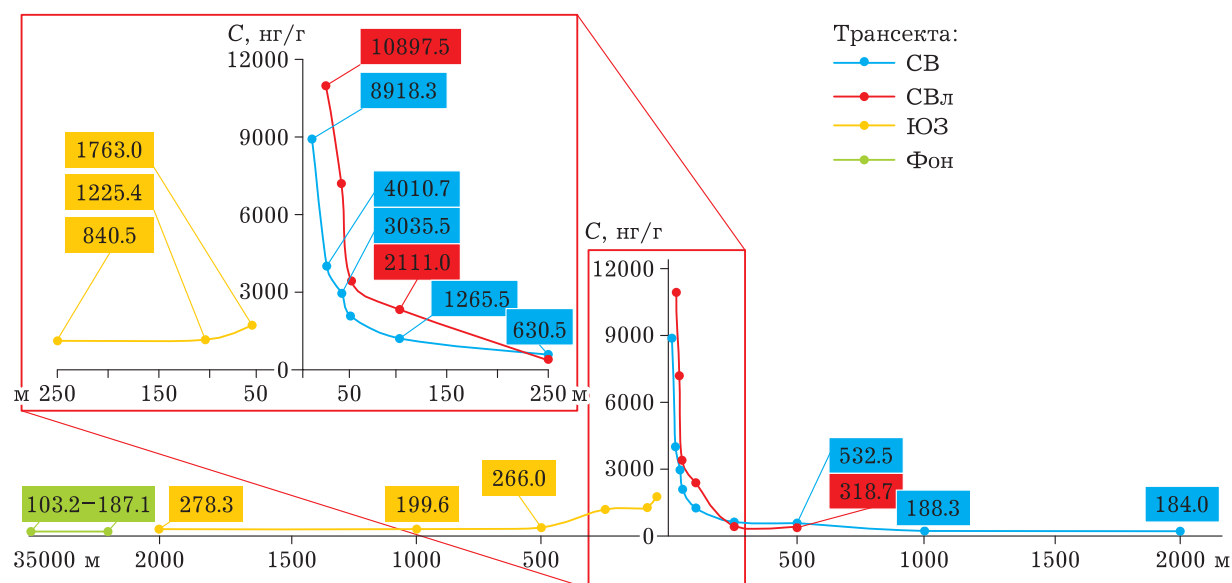


Рис. 2. Суммарное содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, нг/г) в слое почв (0–20 см) участков исследуемых трансект. Обозн. см. рис. 1.

превышает фоновые значения в пахотном (верхние 0–20 см) и 5–9 раз в подпахотном горизонтах. В почвах залежных участков концентрация ПАУ в слое 0–5 см выше, чем в слое 5–20 см, в 1.6–3.8 раза. Это отношение увеличивается по мере удаления от дороги.

Состав ПАУ

Отличительная особенность группового состава ПАУ почв участков, подверженных влиянию дороги, состоит в преобладании 4-ядерных углеводородов. Их содержание в составе ПАУ в 1.6–2.8 раза выше, чем на фоновых участках, и составляет 44.1–78.2 %. Также наблюдается в среднем двукратное превышение содержания 5-ядерных соединений (рис. 3). Групповой состав полиаренов в почвах исследуемых участков в существенно меньшей степени зависит от направления линии господствующих ветров и удаленности от источника, чем общее их содержание. В целом он однороден за исключением почв, прилегающих к дороге участков транsekты СВ направления (до 250 м), характеризующихся увеличением процентной доли 2- и 3-ядерных углеводородов. Отмеченное явление обусловлено повышенным содержанием крупнопылеватых

фракций частиц антрацита в дорожной пыли [18], для которого свойственно преобладание легких ПАУ [16, 17].

В составе ПАУ всех исследуемых участков вне зависимости от расстояния до дороги и направления ветров доминирует FLT, что может свидетельствовать о вкладе выбросов дизельного автотранспорта. Повышенное процентное содержание зафиксировано для PYR и CHR, а также BbF (см. рис. 3). Процентное содержание PHE в почвах придорожных участков до двух и более раз ниже, чем в фоновых почвах, и не превышает 15 %. Процентное содержание NAP, FLU, ANA, преобладающих в фоновых почвах, незатронутых влиянием дороги, в загрязненных почвах ниже на порядок. Следует отметить, что во всех точках, кроме фоновых, процентное содержание тяжелых (4–6-ядерных) ПАУ в 2.8–12.5 раз превышает долю легких (2–3-ядерных) углеводородов.

Таким образом, на расстоянии 2000 м групповой состав ПАУ почв соответствует наиболее загрязненным участкам, несмотря на то, что на расстоянии 1000 м и более влияние автодороги практически не сказывается на общем содержании ПАУ (см. рис. 2). Следует отметить, что в составе ПАУ процентная доля BaP (единствен-

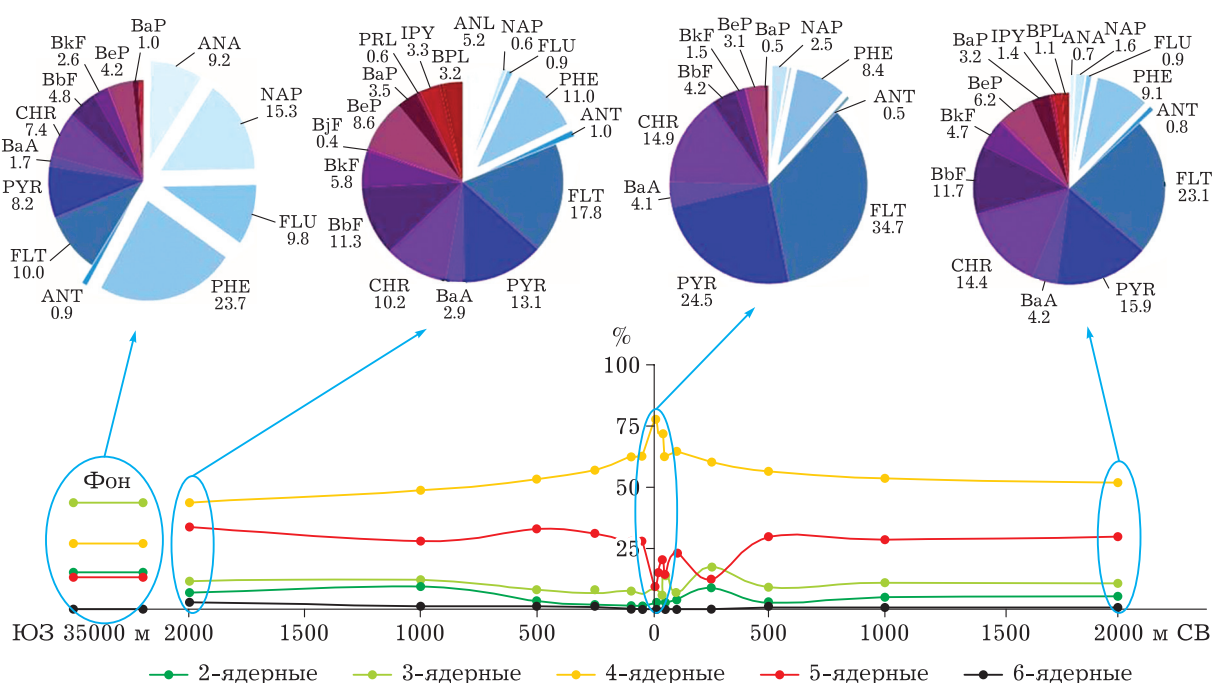


Рис. 3. Групповой и индивидуальный состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в слое почв (0–20 см) участков исследуемых трансект в юго-западном (ЮЗ) и северо-восточном (СВ) направлениях. Здесь и для рис. 5: ANL – аценафтилен; ANA – аценафтен; NAP – нафталин; FLU – флуорен; PHE – фенантрен; ANT – антрацен; FLT – флуорантен; PYR – пирен; BaA – бенз(а)антрацен; CHR – хризен; BbF – бенз(б)флуорантен; BkF – бенз(к)флуорантен; BjF – бенз(ј)флуорантен; BeP – бенз(е)пирен; BaP – бенз(а)пирен; PRL – перилен; IPY – индено(1,2,3-с,д)пирен; DBA – дибенз(а,һ)антрацен; BPL – бензо(ɡ,һ,і)перилен.

ТАБЛИЦА 1

Эквиваленты токсичности по бенз(а)пирену (BaP_{eq})
индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)

ПАУ	BaP _{eq} , нг/г					Используемые значения
	Литература					
	[29]	[30]	[25]	[31]	[28]	
ANL	0.001	н/д	н/д	0.001	н/д	0.001
ANA	0.001	н/д	н/д	0.001	0.001	0.001
NAP	0.001	н/д	н/д	0.001	0.001	0.001
FLU	0.001	н/д	н/д	0.0005	0.001	0.001
PHE	0.001	н/д	н/д	0.0005	0.001	0.001
ANT	0.01	н/д	н/д	0.0005	0.01	0.01
FLT	0.001	н/д	н/д	0.05	0.001	0.001
PYR	0.001	н/д	н/д	0.001	0.001	0.001
BaA	0.1	0.1	0.033–1	0.005	0.1	0.1
CHR	0.01	0.01	0.01–0.26	0.03	0.01	0.01
BbF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BkF	0.1	0.1	н/д	0.1	0.1	0.1
BjF	н/д	н/д	н/д	0.1	н/д	0.1
BeP	н/д	н/д	0.03–0.7	0.002	н/д	0.002
BaP	1	1	1	1	1	1
PRL	н/д	н/д	н/д	0.001	н/д	0
IPY	н/д	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DBA	1	1	0.01–1.4	1.1	5	1.1
BPL	0.01	0.01	0.01–1	0.02	0.01	0.02

Примечания. 1. Н/д – нет данных. 2. Здесь и в табл. 2: ANL – аценафтилен; ANA – аценафтен; NAP – нафталин; FLU – флуорен; PHE – фенантрен; ANT – антрацен; FLT – флуорантен; PYR – пирен; BaA – бенз(а)антрацен; CHR – хризен; BbF – бенз(б)флуорантен; BkF – бенз(к)флуорантен; BjF – бенз(j)флуорантен; BeP – бенз(е)пирен; BaP – бенз(а)пирен; PRL – перилен; IPY – индено(1,2,3-с, d)пирен; DBA – дибенз(а, h)антрацен; BPL – бензо(г, h, i)перилен.

ного регламентируемого в почвах России полиарена [23]) не превышает 3.5 %, в то время как на наиболее загрязненных участках она менее 1 % (см. рис. 3).

Оценка токсичности

Определение индивидуальных ПАУ позволяет оценить экологическую опасность исследуемых почв, которая рассчитывается как эквивалент токсичности по бенз(а)пирену (BaP_{eq}) на основе коэффициентов и концентраций индивидуальных ПАУ [24] и отражает суммарную степень опасности различных ПАУ, обладающих канцерогенным эффектом [25]. Исследования по оценке рисков возникновения канцерогенных заболеваний под воздействием различных полиаренов ведутся уже более 30 лет [26]. К настоящему моменту оцениваются последствия действия ПАУ при попадании их в организм с воздухом, водой и при контакте с кожей [27, 28], при этом степень канцерогенной опасности од-

них и тех же соединений оценивается неодинаково (табл. 1). Сопоставления BaP_{eq} приведены в работах [25, 31]. Наиболее часто используемые эквиваленты токсичности представлены в [29]. Эти данные вместе с дополнениями по токсичности BjF, BeP, IPY, DBA и BPL были использованы нами в расчетах величины BaP_{eq} .

Проведенные исследования показали, что концентрация BaP в почвах исследуемых участков варьируется в широких пределах от 7.6 до 122.4 нг/г и в 2.6–42.2 раза превышает средние фоновые значения (рис. 4). Максимальное содержание фиксируется в почвах трансект СВ и СВл направлений на расстоянии до 100 м от дороги, где концентрация BaP в 1.8–6.1 раз выше предельно допустимой концентрации (ПДК) [23].

Распределение BaP_{eq} на исследуемых трансектах имеет иную тенденцию, поскольку значения этого показателя выше BaP в 2.3–4.0 раза. Максимальное отношение BaP_{eq}/BaP фиксируется в почвах на расстоянии 10–50 м от автодороги, минимальное – на удалении более чем

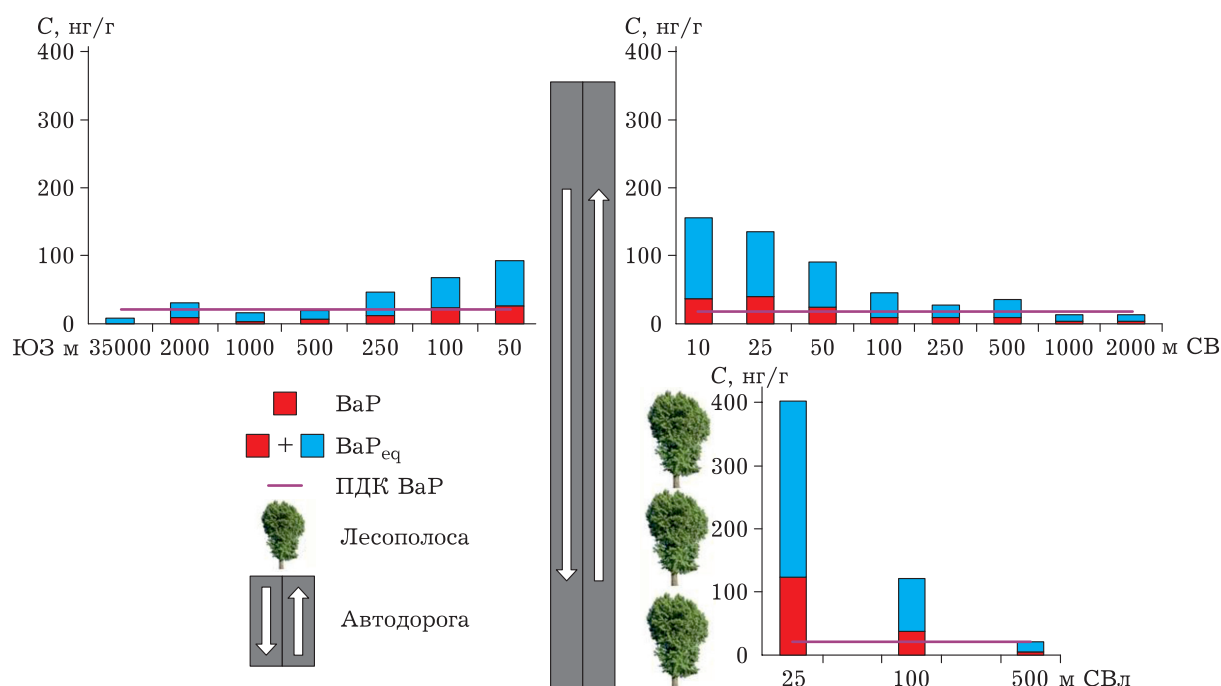


Рис. 4. Концентрации бенз(а)пирена (BaP) и значения эквивалента токсичности по бенз(а)пирену (BaP_{eq}) в почвах участков исследуемых трансект. Обозн. см. рис. 1.

1000 м, что связано с дисперсностью угольной пыли и более высоким содержанием в ней тяжелых ПАУ [14]. В целом BaP_{eq} на исследуемых участках в 2.9–82.1 раза превышает фоновые, а регламентируемые значения BaP (ПДК) [23] выше в 0.7–19.7 раза (см. рис. 4). Таким образом, по величине эквивалента токсичности по бенз(а)пирену негативное воздействие ПАУ распространяется на 500–1000 м в северо-восточном и 250–500 м в юго-западном направлениях от автодороги. Примечательно, что присутствие лесополосы способствует перераспределению токсичных ПАУ: их аккумуляции вблизи автодороги (в среднем в 2.5 раза) и снижению концентрации (в 2 раза) на расстоянии 500 м. Другими словами, лесополоса препятствует распространению загрязнения. В то же время отмечаемые значения не превышают порог безопасности BaP_{eq} , который официально установлен на уровне 600 нг/г для почв Канады [24].

Статистическая обработка результатов

Статистическая обработка результатов исследований проводилась с целью выявления индивидуальных ПАУ и их соотношений, которые можно использовать для идентификации загрязнения почв угольной пылью в условиях наличия таких источников ПАУ, как выбросы автотранспорта и почвенного органического вещества. Не-

смотря на то, что сегодня в научной литературе для диагностики ПАУ в компонентах окружающей среды используется множество индексов, далеко не все из них можно использовать для оценки “антрацитового” загрязнения. Наиболее часто используемые соотношения предназначены для анализа продуктов горения травянистой и древесной растительности, угля, нефти, выбросов автомобильного транспорта [28, 32–34] или ископаемых источников нефтяного происхождения [35]. Индикаторные соотношения концентраций ПАУ для геоэкологических исследований природных и техногенных объектов приведены в [36].

В большинстве работ для диагностики источников ПАУ используют соотношения, состоящие из соединений одной молекулярной массы $ANT/(ANT + PHE)$, $FLT/(FLT + PYR)$ и FLT/PYR , $BaA/(BaA + CHR)$ [36–39]. Также для выявления антропогенных источников применяют соотношения углеводородов, отличающихся по молекулярной массе $(PYR + BaP)/(CHR + PHE)$ и $(PYR + FLT)/(CHR + PHE)$ [38–40]. Учитывая то, что в составе ПАУ естественного происхождения преобладают 2–3-ядерные соединения, а среди полиаренов техногенной природы доминируют 4–6-ядерные [41, 42], наиболее удобным является соотношение легких и тяжелых углеводородов ($\Sigma ЛПАУ/\Sigma ТПАУ$) [17]. Однако этот индекс нельзя считать универсаль-

ТАБЛИЦА 2

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

ПАУ	Компонента 1 (38.5 % дисперсии)	Компонента 2 (33.5 % дисперсии)	Компонента 3 (12.9 % дисперсии)
NAP	0.17	-0.70	0.62
ANL	0.68	-0.20	-0.56
ANA	0.22	-0.63	0.70
FLU	0.53	-0.78	0.30
PHE	0.67	-0.72	-0.02
ANT	-0.06	-0.26	-0.39
FLT	-0.86	0.13	-0.39
PYR	-0.85	0.13	-0.31
BaA	-0.67	0.62	0.07
CHR	-0.78	0.55	0.22
BbF	0.08	0.89	0.42
BkF	0.23	0.84	0.42
BjF	0.69	0.55	-0.26
BeP	0.10	0.87	0.42
BaP	0.73	0.59	0.07
PRL	0.48	0.39	0.10
IPY	0.89	0.33	-0.20
DBA	0.80	0.53	-0.14
BPL	0.88	0.32	-0.25

$p < 0.05$ при $n = 21$	слабая корреляционная зависимость;
$p < 0.01$ при $n = 21$	сильная корреляционная зависимость;
$p < 0.001$ при $n = 21$	очень сильная корреляционная зависимость.

Примечание. p – уровень значимости; n – размер выборки.

ным для анализа данных, так как исследователями оценивается различное количество индивидуальных ПАУ (от 10 до 19 и более). Отмеченное делает необходимым выявление индексов, с одной стороны, опирающихся на наиболее распространенные индивидуальные углеводороды, содержание которых можно оценить различными методами, с другой – описывающих специфику конкретного объекта.

Выявить приоритетные для диагностики соединения позволяет химическая “дактилоскопия” [43] совместно с многомерным анализом данных. В настоящей работе мы использовали метод главных компонент. Группировка исследуемых участков производилась с учетом направления линии господствующих ветров. В отдельную группу были выделены почвы фоновых участков.

Полученные данные, представленные в табл. 2, показывают, что первая главная компонента (компонента 1), на которую приходится 38.5 % дисперсии, имеет наиболее тесную положительную

связь с процентным содержанием тяжелых углеводородов (IPY, BPL, DBA, BaP), а также легких (ANL и PHE). Весомый вклад в главную компоненту 1 вносят коррелирующие с ней отрицательно FLT, PYR, CHR и BaA. В меньшей степени, но все же достоверно, с ней связаны FLU и PRL. Вторая главная компонента (компонента 2), включающая чуть меньше дисперсии (33.5 %), имеет выраженную положительную связь с BbF, BeP, BkF, а также с BaA, BaP, CHR и BjF. Отрицательно с компонентой 2 связаны легкие ПАУ (FLU, PHE, NAP и ANA). Третья главная компонента (компонента 3), описывающая 12.9 % дисперсии, коррелирует с легкими соединениями (ANA, NAP и ANL).

Оценивая расположение групп участков в пространстве двух главных компонент (рис. 5), нельзя сказать, что оно определяется соотношением ряда легких и тяжелых полиаренов, как это было зафиксировано в почвах техногенных ландшафтов, где включения угля являются основным источником ПАУ [16]. Преобладание

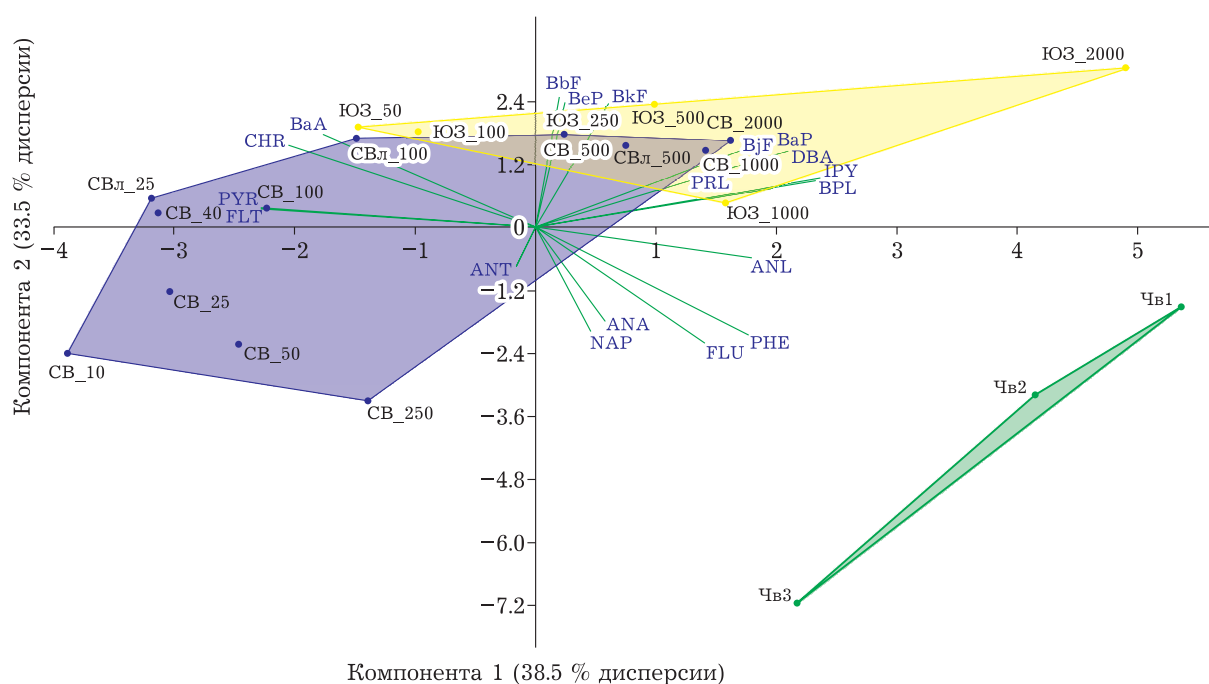


Рис. 5. Расположение исследуемых участков, подверженных влиянию автодорог и фоновых участков (Чв1–Чв3), в плоскости первых двух главных компонент. Обозн. см. рис. 1 и 3.

легких ПАУ, прежде всего РНЕ, здесь определяет только локализацию проб фоновых участков (Чв1–Чв3). Области участков, подверженных влиянию автодороги, хотя частично и накладываются друг на друга, тем не менее расположены противоположно относительно главной компоненты 1. В отрицательной области находятся наиболее близкие к дороге участки трансект СВ (10–250 м), СВл (25 и 100 м) и ЮЗ (50 и 100 м). Их положение вместе с высоким процентным содержанием FLT определяет также содержание PYR, которые, как известно, являются индикаторами выбросов дизельного транспорта [44]. Участки, расположенные в области положительных значений компоненты 1, на трансектах удалены от дороги более чем на 250 м. Их локализацию определяют IPY, DBA, BPL, а также BaP, что еще раз указывает на более широкое распространение тяжелых углеводородов относительно источников загрязнения.

Таким образом, отмеченные особенности распределения отдельных ПАУ в почвах исследуемых участков (см. рис. 3), а также их статистическая обработка (см. табл. 2, рис. 5) позволяют выбрать соединения, отражающие специфику “антрацитового” загрязнения почв. Очевидно, что одним из легких ПАУ, демонстрирующим наиболее сильную корреляцию с описываемыми 72.0 % дисперсии главными компонентами 1 и 2, а также преобладающим в почвах фоновых

участков, является РНЕ. Среди тяжелых полиаренов достоверная корреляционная связь с обеими главными компонентами усиливается в ряду $BjF < BaA < BaP < DBA < CHR$. При этом содержание DBA и BjF в почвах всех исследуемых участков не превышает 0.5 %, а доля BaP менее 1 % в почвах наиболее загрязненных участков. Из этого следует, что из 19 определяемых ПАУ для почв территорий, прилегающих к технологической автодороге, наиболее представительными являются РНЕ и CHR.

Ранее нами при оценке степени хемотронной трансформации антрацитовых углей в почвах [16], талых и инфильтрационных водах отвалов Горловского месторождения [17] использовалось соотношение $RHE/(RHE + CHR)$. Проведенными исследованиями установлено, что пороговое значение указанного соотношения, характеризующее преобладание техногенных источников ПАУ, равно 0.8. Для почв исследуемых трансект данный индекс в 1.5–4.2 раза ниже порогового значения, что также подтверждает существенное влияние дорожной пыли на состав органических соединений почв прилегающих территорий. Отношения $RHE/(RHE + CHR)$ и ЛПАУ/ТПАУ в почвах фоновых участков занимают пограничные значения техногенных и природных источников (см. табл. 3). На наш взгляд, это связано с тем, что почвы фоновых и большинства участков исследуемых трансект ежегодно подвергаются

ТАБЛИЦА 3

Диагностические соотношения, пригодные для идентификации антрацитового источника полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах

Индекс (значения техногенных ПАУ)	Расстояние от автодороги, м	Направление трансекты			Фон
		ЮЗ	СВ	СВл	
PHE/(PHE + CHR) (<0.8)	10	н/о	0.36	н/о	0.76–0.82
	25	н/о	0.33	0.19	
	50	0.23	0.20	н/о	
	100	0.29	0.25	0.23	
	250	0.26	0.60	н/о	
	500	0.36	0.36	0.38	
	1000	0.51	0.44	н/о	
	2000	0.52	0.43	н/о	
ЛПАУ/ТПАУ (<1)	10	н/о	0.14	н/о	0.85–1.45
	25	н/о	0.13	0.07	
	50	0.09	0.08	н/о	
	100	0.10	0.13	0.08	
	250	0.10	0.36	н/о	
	500	0.15	0.15	0.18	
	1000	0.36	0.21	н/о	
	2000	0.23	0.23	н/о	

Примечания. 1. ЮЗ, СВ и СВл – юго-западное, северо-восточное и северо-восточное, экранированное лесополосой, направление трансект соответственно. 2. PHE – фенантрен; CHR – хризен; ЛПАУ и ТПАУ – легкие и тяжелые полициклические ароматические углеводороды соответственно. 3. Н/о – не определяли.

ся механической обработке. По всей видимости, перемешивание верхних 20 см почв при отвальной вспашке способствует потере летучих легких углеводородов [45–47], а также более интенсивной их фотодеструкции [48]. Следовательно, установленное ранее соотношение природных и техногенных ПАУ для пахотных почв необходимо скорректировать после проведения дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование ПАУ в почвах территорий, прилегающих к технологической автодороге Горловского антрацитового месторождения, позволило выявить ее влияние в зависимости от степени удаленности участков пробоотбора, их расположения по отношению к линии господствующих ветров и наличию лесозащитных насаждений. Отмечено, что по суммарному содержанию ПАУ превышение фоновых значений наблюдаются только на расстоянии до 1000 м от дороги, где концентрации полиаренов изменяются в пределах 188.3–10897.5 нг/г. Содержание полиаренов больше 1000 нг/г фиксируется на участках, расположенных до 100 м от источника, при максимуме с подветренной стороны на участке, экранированном лесополосой.

Групповой состав ПАУ почв исследуемых участков в целом однороден и характеризуется преобладанием 4- и 5-ядерных соединений, процентное содержание которых превышает значения фоновых почв в 1.6–2.9 и 1.8–2.6 раз соответственно. Полученные результаты вместе с данными по мониторингу снежного покрова [14] свидетельствуют о том, что влияние автодороги на состав ПАУ почв открытых участков распространяется более чем на 2000 м.

Концентрация в почвах ВаР – единственно-го ПАУ, регламентированного (ПДК = 20 нг/г) действующими нормативами Российской Федерации (СанПиН) – составляет 1.9–122.4 нг/г. В почвах участков в 100 м от дороги она выше допустимых значений в 1.2–6.1 раз. Величина эквивалента токсичности по бенз(а)пирену (ВаР_{eq}) больше содержания ВаР в 2.2–4.0 раза и превышает значения ПДК ВаР в 1.8–19.7 раз. С ветроударной и подветренной сторон от источника превышение ВаР_{eq} фиксируется на расстоянии 250 и 500 м соответственно.

Результаты анализа данных методом главных компонент позволили разделить участки в зависимости от степени влияния автодороги. Показано, что на индивидуальный состав ПАУ почв в большей степени влияет удаленность от источника загрязнения, чем направление господствующих ветров. В области отрицательных зна-

чений по отношению к главной компоненте 1, включающей 38.5 % дисперсии, расположены почвы участков, наиболее близких к автодороге. Их обособление обусловлено повышенным содержанием FLT, CHR, а также PYR, свидетельствующим о влиянии автомобильных выбросов. В область положительных значений по отношению к компоненте 1 вошли почвы участков, удаленные от дороги более чем на 500 м. Их локализацию в пространстве главных компонент определяют тяжелые углеводороды, такие как IPY, DBA, BPL и BaP. Компонента 2 положительно связана с тяжелыми ПАУ (BbF, BeP, BkF, BaA, BaP, BjF и CHR) и отрицательно коррелирует с легкими ПАУ (FLU, PHE, NAP и ANA). Преобладание последних характерно для почв фоновых участков.

По результатам анализа главных компонент установлено, что для идентификации поступления в почвы черного углерода, представленного пылью антрацита, наиболее репрезентативным является соотношение PHE/(PHE + CHR). Однако порог техногенной нагрузки (<0.8), определенный ранее для объектов, где антрацит выступает основным источником ПАУ, в случае черноземных почв требует уточнения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shu Z., Huang C., Min K., Long C., Liu L., Tan J., Liu Q., Jiang G. Analysis of black carbon in environmental and biological media: recent progresses and challenges // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2023. Vol. 169. Art. 117347.
- Polyakov V. I., Abakumov E. V., Tembotov R. Kh. Black carbon as a factor in deglaciation in polar and mountain ecosystems: a review // *Вестн. Томского гос. ун-та. Биология.* 2020. № 52. С. 6–33.
- Красильников П. В. Устойчивые соединения углерода в почвах: происхождение и функции // *Почвоведение.* 2015. № 9. С. 1131–1144.
- Monks P. S., Granier C., Fuzzi S., Stohl A., Williams M. L., Akimoto H., Amann M., Baklanov A., Baltensperger U., Bey I., Blake N., Blake R. S., Carslaw K., Cooper O. R., Dentener F., Fowler D., Fragkou E., Frost G. J., Generoso S., Ginoux P., Grewe V., Guenther A., Hansson H. C., Henne S., Hjorth J., Hofzumahaus A., Huntrieser H., Isaksen I. S. A., Jenkin M. E., Kaiser J., Kanakidou M., Klimont Z., Kulmala M., Laj P., Lawrence M. G., Lee J. D., Liousse C., Maione M., McFiggans G., Metzger A., Mieville A., Moussiopoulos N., Orlando J. J., O'Dowd C. D., Palmer P. I., Parrish D. D., Petzold A., Platt U., Pöschl U., Prévôt A. S. H., Reeves C. E., Reimann S., Rudich Y., Sellegri K., Steinbrecher R., Simpson D., ten Brink H., Theloke J., van der Werf G. R., Vautard R., Vestreng V., Vlachokostas Ch., von Glasow R. Atmospheric composition change – global and regional air quality // *Atmos. Environ.* 2009. Vol. 43, No. 33. P. 5268–5350.
- Bond T. C., Doherty S. J., Fahey D. W., Forster P. M., Bernsten T., DeAngelo B. J., Flanner M. G., Ghan S., Kärcher B., Koch D., Kinne S., Kondo Y., Quinn P. K., Sarofim M. C., Schultz M. G., Schulz M., Venkataraman C., Zhang H., Zhang S., Bellouin N., Guttikunda S. K., Hopke P. K., Jacobson M. Z., Kaiser J. W., Klimont Z., Lohmann U., Schwarz J. P., Shindell D., Storelmo T., Warren S. G., Zender C. S. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2013. Vol. 118. P. 5380–5552.
- Макаров В. И., Попова С. А. Многолетние исследования динамики концентрации черного (элементного) углерода в атмосфере Новосибирской области // *Интерэкспо GEO-Сибирь.* 2016. Т. 4, № 2. С. 141–144.
- Kang S., Zhang Y., Qian Y., Wang H. A review of black carbon in snow and ice and its impact on the cryosphere // *Earth Sci. Rev.* 2020. Vol. 210, No. 11. Art. 103346.
- Eckmeier E., Egli M., Schmidt M. W. I., Schlumpf N., Noetzli M., Minikus-Stary N., Hagedorn F. Preservation of fire-derived carbon compounds and sorptive stabilisation promote the accumulation of organic matter in black soils of the Southern Alps // *Geoderma.* 2010. Vol. 159, No. 1–2. P. 147–155.
- Schmidt M. W. I., Noack A. G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges // *Global Biogeochem. Cycles.* 2000. Vol. 14, No. 3. P. 777–793.
- Нечаева Т. В., Соколов Д. А., Соколова Н. А. Оценка поглотительной способности углей различной степени метаморфизации на примере фиксации калия // *Вестн. Томского гос. ун-та. Биология.* 2018. № 44. С. 6–23.
- Abhishek K., Shrivastava A., Vimal V., Gupta A. K., Bhujbal S. K., Biswas J. K., Singh L., Ghosh P., Pandey A., Sharma P., Kumar M. Biochar application for greenhouse gas mitigation, contaminants immobilization and soil fertility enhancement: a state-of-the-art review // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 853. Art. 158562.
- Жарикова Е. А., Костенков Н. М. Особенности физико-химического и калийного состояния почв, формирующихся на породах угольных отвалов // *Почвоведение.* 2014. № 1. С. 120–128.
- Sokolov D. A., Androkhonov V. A., Abakumov E. V. Soil formation in technogenic landscapes: trends, results, and representation in the current classifications (review) // *Вестн. Томского гос. ун-та. Биология.* 2021. № 56. С. 6–32.
- 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. С. 1–12.
- 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. Т. 152, № 4. С. 43–51.
- 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.
- Соколов Д. А., Морозов С. В., Пчельникова Т. Г., Соколова Н. А. Источники полициклических ароматических углеводородов в компонентах ландшафтов зоны влияния Горловского антрацитового месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2023. Т. 31, № 6. С. 700–711.
- Девятова А. Ю., Бортникова С. Б., Соколов Д. А., Госсен И. Н., Соколова Н. А. Влияние Горловского угольно-

- го месторождения (Новосибирская область) на состояние приземного слоя атмосферы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 5. С. 460–470.
- 19 Keith L. H. The source of U.S. EPA's sixteen PAH priority pollutants // *Polycyclic Aromat. Compd.* 2015. Vol. 35, No. 2–4. P. 147–160.
 - 20 Геннадиев А. Н., Пиковский Ю. И., Флоровская В. Н., Алексеева Т. А., Козин И. С., Оглоблина А. И., Раменская М. Е., Теплицкая Т. А., Шурубор Е. И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 190 с.
 - 21 Johnsen A., Karlson U. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007. Vol. 76. P. 533–543.
 - 22 Major J., Lehmann J., Rondon M., Goodale C. Fate of soil and applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration // *Global Change Biol.* 2010. Vol. 16, No. 4. P. 1366–1379.
 - 23 Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания” [Электронный ресурс] : (с изм. на 30 дек. 2022 г.). Доступ из электрон. фонда правовых и нормативно-техн. док. “КОДЕКС”. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?ysclid=lycfn9wz3z821408923> (дата обращения: 05.03.2024).
 - 24 Canadian Council of ministers of the environment [Website]. URL: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html> (accessed: 05.03.2024).
 - 25 Смола В. И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения : в 2 ч. Ч. 1. М.: Полиграф сервис, 2013. 383 с.
 - 26 Коптюг В. А., Аншиц А. Г., Савинов В. И., Суздорф А. Р., Морозов С. В., Куртева Л. И., Верещагин С. Н., Фризоргер В. К., Аншиц Н. Н., Крак М. И. Экологический риск производства алюминия в электролизерах Содерберга: оценка и управление. Образование основных продуктов термохимического превращения среднетемпературных пеков в условиях замедленного пиролиза и оценка их канцерогенной опасности // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1997. Т. 5, № 6. С. 553–567.
 - 27 Cachada A., Pato P., Rocha-Santos T., da Silva E. F., Duarte A. C. Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils // *Sci. Total Environ.* 2012. Vol. 430. P. 184–192.
 - 28 Shamilshvily 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.
 - 29 Nisbet I. C. T., LaGoy P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Regul. Toxicol. Pharm.* 1992. Vol. 16, No. 3. P. 290–300.
 - 30 Fisher T. T., Law R. J., Rumney H. S., Kirby M. F., Kelly C. Towards a scheme of toxic equivalency factors (TEFs) for the acute toxicity of PAHs in sediment // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2011. Vol. 74, No. 8. P. 2245–2251.
 - 31 Wei C., Bandowe B. A. M., Han Y., Cao J., Zhan C., Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China // *Chemosphere*. 2015. Vol. 134. P. 512–520.
 - 32 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.
 - 33 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.
 - 34 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.
 - 35 Хаустов А. П., Редина М. М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // *Геохимия*. 2017. Т. 1, № 1. С. 57–67.
 - 36 Хаустов А. П., Редина М. М. Индикаторные соотношения концентраций полициклических ароматических углеводородов для геоэкологических исследований природных и техногенных объектов // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология*. 2016. № 3. С. 220–233.
 - 37 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.
 - 38 Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. 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, No. 4. P. 489–515.
 - 39 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
 - 40 Немировская И. А. Особенности распределения и состава углеводородов в донных осадках Штокманского месторождения (Баренцево Море) // *Докл. Акад. наук*. 2013. Т. 452, № 2. С. 196–201.
 - 41 Method 8270D [Electronic resource] : Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) / U.S. Environmental Protection Agency. Revision 4, 2007. URL: https://floridadep.gov/sites/default/files/EPA_8270D.pdf (accessed: 05.03.2024).
 - 42 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.
 - 43 Морозов С. В., Ткачева Н. И., Пчельникова Т. Г., Лопатков А. Ю., Черняк Е. И. Химическая дактилоскопия загрязнения территорий промышленных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда в регионах Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 6. С. 647–664.
 - 44 Халиков И. С. Оценка возможности диагностики источников загрязнения атмосферного воздуха полициклическими ароматическими углеводородами по их компонентному составу: монография. Тамбов: Юконф, 2024. 80 с.
 - 45 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.
 - 46 Johnsen A. R., Wick L. Y., Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil // *Environ. Pollut.* 2005. Vol. 133, No. 1. P. 71–84.
 - 47 Wild S. R., Jones K. C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget // *Environ. Pollut.* 1995. Vol. 88, No. 1. P. 91–108.
 - 48 Жидкин А. П., Геннадиев А. Н., Лобанов А. А. Индикационное значение соотношений полициклических ароматических углеводородов в системе снег-почва при разных условиях землепользования // *Вестн. Московского ун-та. Сер. 5. География*. 2017. № 5. С. 24–32.