

**ОЦЕНКА УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ В РАЙОНЕ БЫВШЕГО ШЛАМОНАКОПИТЕЛЯ ВБЛИЗИ РЕКИ
СЕВЕРСКИЙ ДОНЕЦ**

***Т.С. Дудникова, С.Н. Сушкова, Т.М. Минкина, Е.М. Антоненко, Д.Г. Невидомская, А.И. Барбашев,
И.П. Лобзенко, И.Г. Шпортун, Н.А. Дорохова***

*Южный федеральный университет, академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс высокомолекулярных соединений, характеризующийся наличием в своей структуре двух и более сконденсированных бензольных колец, практически нерастворимы в воде, имеют высокую температуру плавления. ПАУ образуются в результате пиролиза углеводородного материала в условиях недостатка кислорода. Техногенные ПАУ в окружающую среду попадают в результате несовершенства технологий химической, коксохимической, нефтедобывающей, угледобывающей промышленности, а также энергогенерирующих предприятий, работающих на угле и автотранспорта (Цибарт А.С., Геннадиев, 2013).

Во второй половине IX в. с предложенной выдающимся химиком своего времени А. Кекуле структурной формулой бензола (1865 г.), как простейшего звена ПАУ, справедливо будет начать историю изучения данных веществ. Впоследствии, в ближайшее десятилетие были открыты структурные формулы ряда ПАУ: нафталин (1866 г., Э. Эрленмейер), аценафтен (1866 г., М. Бергло), антрацен (1869 г. К. Греббе и К. Либерман), фенантрен (1872 г. К. Греббе и Г. Клейзер) и в целом теория о циклической структуре данных соединений была подтверждена к концу IX в (Хронология событий и открытий в химии...). Следующим «переломным» моментом в изучении ПАУ стали исследования болезни «рака трубочиста». Эксперимент на мышах 1922 г. (под руководством Э. Кенневея) показал, что каменноугольная смола тем более канцерогенна, чем больше в ней ПАУ и чем меньше в ней паров. В результате работы по выявлению конкретного канцерогенного вещества из каменноугольной смеси ПАУ стало достоверно известно о канцерогенной активности бенз(а)пирена (БаП) (исследования 1933 г.) и дибенз(а)антрацена (исследования 1929 г.) (История развития методов...). Однако, только в 1976 г. в работу был принят список приоритетных поллютантов США в который вошли 16 представителей группы ПАУ (OFR). В России на сегодняшний день принято нормировать 4 представителя ПАУ: аценофтен, пирен, фенантрен, БаП, для воздуха рабочей зоны и населенных мест (ГН 2.1.6.2309–07, ГН 2.2.5.686–98), а также БаП для водных объектов питьевого назначения и почвы (предельно допустимые концентрации (ПДК) БаП для почвы составляют 20 нг/г) (ГН 2.1.5.689–98, ГН 2.1.7.2041–06).

Научно-техническая революция середины XX в. и рост производительных мощностей предприятий стали возможны при освоении внешних, природных сил. Это привело не только к социально-экономическим и социально-культурным изменениям в жизни человека, но и к изменениям окружающей среды, которые, как правило, напрямую или косвенно оказывают негативное воздействие на живые организмы, в том числе человека. Одной из проблем современной экологии является образование геохимических аномалий. Следствием таких аномалий может стать миграция загрязняющих – вредных веществ в ткани живых организмов. Исключением не стали геохимические аномалии, содержащие опасные канцерогены из группы ПАУ.

Целью данного исследования являлась оценка уровня загрязнения почв ПАУ бывшего шламонакопителя, расположенного вблизи населенных пунктов и реки Северский Донец.

Объектом исследования выступили техногенно-нарушенные почвы, расположенные на территории бывшего озера Атаманское в пойме реки Северский Донец Каменск-Шахтинского района Ростовской области. С начала 60-х и до середины 90-х гг. XX в. годов озеро Атаманское использовалось в качестве резервуара для сброса промышленных стоков химических заводов. На данный момент озеро осушено и как накопитель шламов не используется и уже на протяжении более 30 лет является вторичным источником загрязнения (Рисунок 1) (Чаплыгин и др., 2018).

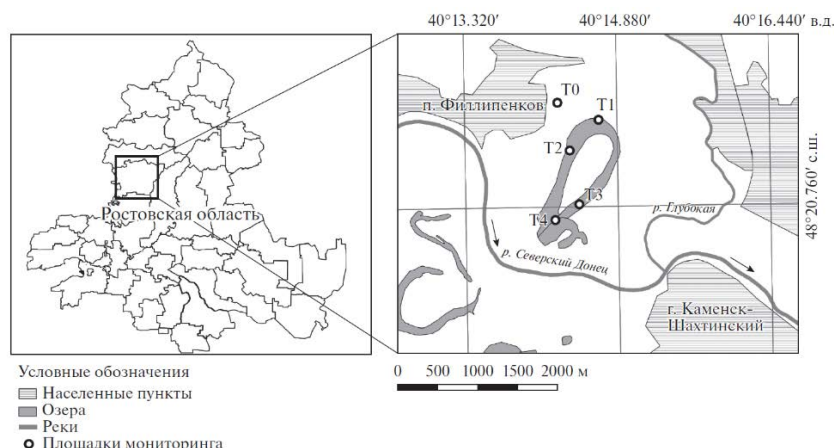


Рисунок 1 – Схема расположения мониторинговых площадок озера Атаманское

После осушения озера начали активно протекать процессы почвообразования вследствие чего можно классифицировать поверхность бывшего озера, как техногенно-нарушенные почвы. Неподалеку от бывшего шламонакопителя расположены: п. Филенков (1,9 км), Старая Станица (3,8 км), х. Красновка (3,2 км), г. Каменск-Шахтинский (4 км) с населенностью в белее чем 90 тыс. жителей по состоянию на 2017 г. (Каменск-Шахтинский...). Близкое расстояние до р. Северский Донец составляет (1,2 км), а также близкое залегание грунтовых вод к поверхности бывшего шламонакопителя вносит опасность миграции поллютантов. Ранее нашими коллегами были проведены исследования содержания ряда тяжелых металлов: Zn (II), Cu (II), Pb (II), где общее их содержание в техногенно-трансформированных почвах бывшего озера превышает кларки в десятки раз (Minkina et al., 2018). К тому же, существуют исследования, свидетельствующие об увеличении на 50 % вероятности канцерогенеза при совместном воздействии тяжелых металлов и ПАУ (Gauthier et al., 2014), что вносит еще большую опасность для людей, проживающих в ближайших населенных пунктах.

Для проведения исследования были заложены 5 мониторинговых площадок: D1, D2, D3, D4, D0, где D0 (лугово-черноземная почва) являлась фоновой и находилась на расстоянии 2 км от озера.

Отбор проб почвы был произведен методом конверта с каждой мониторинговой площадки в июле месяце 2018 г. на глубину 0–20 см (ГОСТ 17.4.4.02–84.). Транспортировка и хранение образцов происходило в портативном и далее в стационарном холодильном устройстве соответственно. Содержание ПАУ в почвах определяли во влажных образцах с учетом гигроскопической влаги. Извлечение ПАУ из почвенных образцов проходило в соответствии со стандартной методикой (РД 52.10. 556–95) в модификации, где мешающая липидная фракция удаляется посредством кипячения 1 г образца в 2-х % р-ре щелочи (KOH) с последующей трехкратной экстракцией ПАУ гексаном. Количественно определяли ПАУ в экстракте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1260 с флуориметрическим детектированием.

В данном исследовании были количественно определены такие ПАУ как: нафталин, бифенил, аценофтен, аценофтилен, антрацен, фенантрен, флуорен, являющиеся низкомолекулярными и бенз(а)антрацен, флуорантен, хризен, пирен, БаП, бенз(к)флуорантен, бенз(б)флуорантен, дибенз(а)антрацен, бенз (g, h, i) перилен, являющиеся высокомолекулярными ПАУ. Все вышеперечисленные ПАУ за исключением бифенила входят в список приоритетных загрязнителей США.

В результате исследования было установлено высокое содержание ПАУ в почвах территории бывшего шламонакопителя (рис. 2) по сравнению с содержанием ПАУ в почве фоновой площадки (рис. 3).

Максимальное суммарное содержание ПАУ было зафиксировано в почве площадки D3 и составило $4229,4 \pm 205,5$ нг/г, что в 30 раз больше по сравнению с содержанием ПАУ в почве фоновой площадки T0 ($140,4 \pm 6,9$ нг/г). Фоновое суммарное содержание ПАУ в почвах ООПТ «Персиановская заповедная степь», расположенная в Ростовской области не превышает 200 нг/г (Sushkova et al., 2018), что в сравнении с почвами мониторинговой площадки D0 входит в норму. В пользу этого утверждения можно предоставить исследования содержания ПАУ в почвах фоновых районов, где для черноземной зоны суммарное содержание ПАУ составляло около 100 нг/г (Геннадиев А.Н., Цибарт А.С., 2013).

Однако, преобладающий высокомолекулярный состав ПАУ в почве мониторинговой площадки D0 указывает на антропогенные происхождение исследуемой группы веществ (Abdel-Shafy et al., 2016).

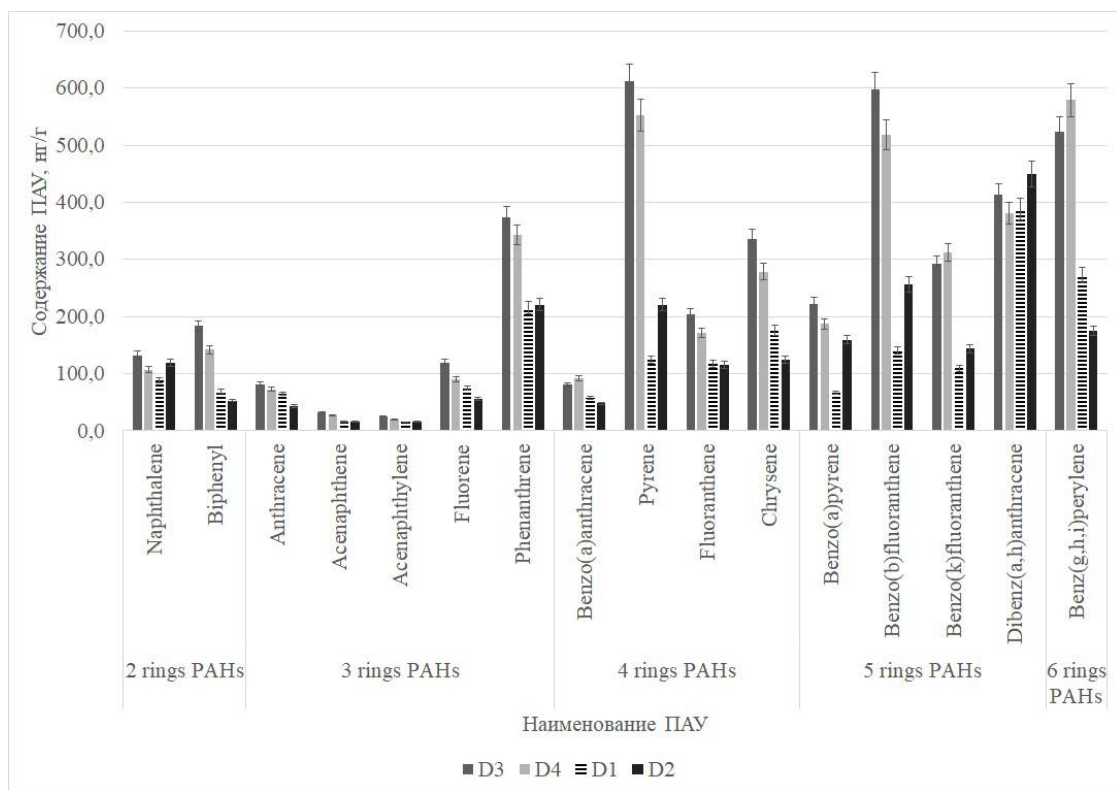


Рисунок 2. Содержание ПАУ в почвах озера Атаманского

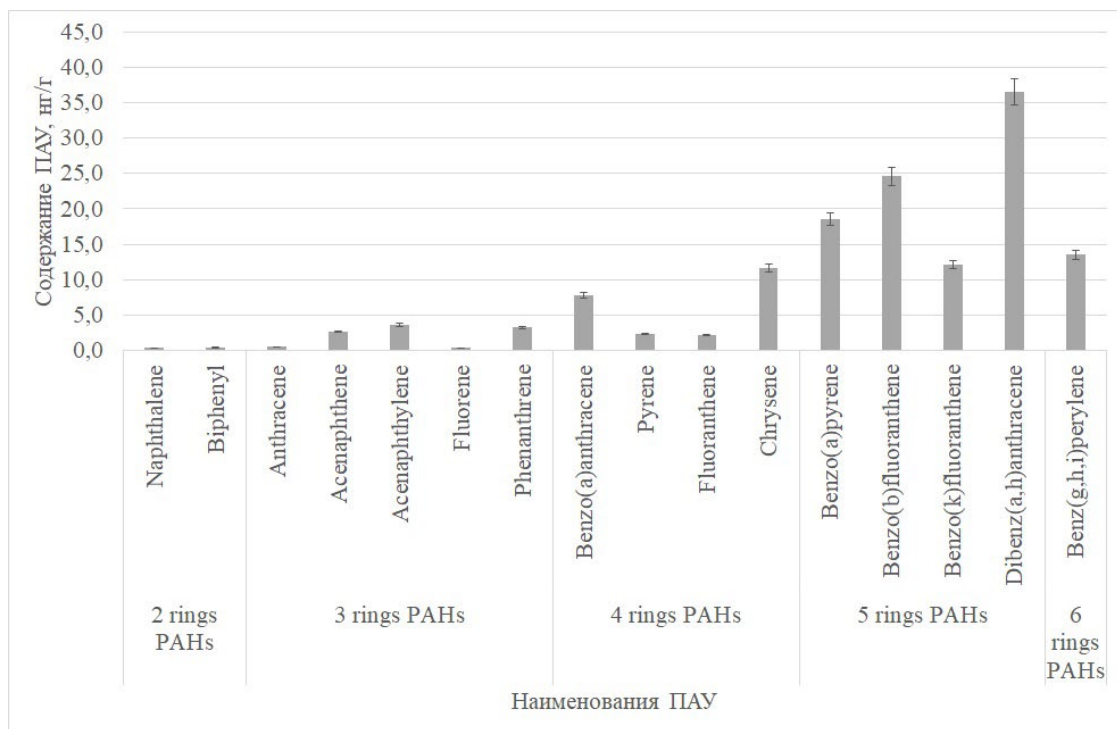


Рисунок 3. Содержание ПАУ в фоновой почве

ПДК БаП превышены в почвах всех мониторинговых площадок, расположенных в пределах бывшего озера и варьирует от 3,3 (D1) до 11,1 в почвах площадки D3. В почве фоновой мониторинговой площадки значение ПДК БаП находится в пределах нормы.

Определена разница в процентном содержании отдельных ПАУ почв озера Атаманского и фоновой почвой (таблица 1).

Таблица 1 – Процентное содержание ПАУ от суммарного содержания в почвах исследуемой территории

№	2-х кольчатые		3-х кольчатые					4-х кольчатые				5-ти кольчатые				6-ти кольчатые
	Нафталин	Бифенил	Антрацен	Аценофтен	Аценофтилен	Флуорен	Фенантрин	Бенз(а)антрацен	Пирен	Флуорантен	Хризен	Бенз(а)пирен	Бенз(б)флуорантен	Бенз(к)флуорантен	Дибенз (а, h) антрацен	Бенз (g, h, i) перилен
D1	4,5	3,5	3,2	0,8	0,8	3,7	10,7	2,9	6,3	5,9	8,8	3,3	7,0	5,5	19,4	13,7
D2	5,4	2,4	2,0	0,7	0,7	2,5	10,0	2,2	10,0	5,2	5,6	7,2	11,6	6,5	20,3	7,9
D3	3,1	4,3	1,9	0,8	0,6	2,8	8,8	1,9	14,5	4,8	7,9	5,3	14,1	6,9	9,8	12,4
D4	2,8	3,7	1,9	0,7	0,5	2,3	8,8	2,4	14,3	4,4	7,2	4,8	13,4	8,1	9,8	15,0
D0	0,3	0,3	0,4	1,9	2,6	0,3	2,3	5,5	1,7	1,6	8,3	13,2	17,5	8,6	26,0	9,6

Процентное содержание 2-х кольчатых ПАУ почвы фоновой площадки D0 значительно ниже, чем содержание их в почвах мониторинговых площадок, расположенных по площади озера. Количество фенантрена (в процентном содержании) в почвах площадок, принадлежащих озеру резко выше нежели его количество в фоновой почве. Процентное содержание аценофтена и аценофтилена в почвах фоновой площадки в 2–3 раза выше по сравнению с почвами мониторинговых площадок, расположенных по площади озера. Из низкомолекулярных ПАУ только флуорена в фоновой почве содержится процентно ниже в сравнении с остальным исследуемым почвенным ареалом. БаП в процентах от суммы выше в фоновой почве в 1,5–2,5 раза, содержание хризена варьирует примерно на одном уровне 5,6–8,3 %. Содержание бенз(а)антрацена и пирена процентно больше в почвах мониторинговых площадок, принадлежащих озеру. Содержание бенз(б)флуорантена и бенз(к)флуорантена процентно находится на одном уровне, однако процентное содержание их в почвах площадки D1 в 1,5–2 раза ниже. Выявлено увеличение процентного содержания дибенз (а, h) антрацена с уменьшением суммарного содержания ПАУ в почвах и снижение Бенз (g, h, i) перилена с снижением суммарного содержания ПАУ в исследуемых почвах. Установлены отличия в количественном составе отдельных ПАУ содержащихся в почве фоновой площадки D0 и средними количественными значениями процентного содержания отдельных ПАУ в почвах мониторинговых площадок, расположенных на территории бывшего шламосборника. Для почвы, отобранной с мониторинговых площадок, находящихся в пределах озера процентно от суммарного содержания в почве преобладают пирен, бенз(б)флуорантен, дибенз (а, h) антрацен и бенз (g, h, i) перилена (≈ 11 –12 % от суммарного содержания ПАУ в почве). Исследуемые почвенные образцы с фоновой мониторинговой площадки малоразличимы по содержанию бенз (g, h, i) перилена (9,6 % от суммарного содержания ПАУ в почве), но имеют резкое отличие по пирену (1,7 % от суммы ПАУ) со средними значениями почвенных образцов отобранных с мониторинговых площадок принадлежащих бывшему озеру. Также, почвам фоновой площадки характерны большее по сравнению с почвами мониторинговых площадок территории озера процентное от суммарного содержания в почве бенз(б)флуорантена (17,5 %) и дибенз (а, h) антрацена (26,0 %).

Таким образом, проведенное исследование показало высокий уровень суммарного содержания ПАУ в почвах мониторинговых площадок, принадлежащих бывшему шламохранилищу. Наиболее загрязненной оказалась почва мониторинговой площадки T3, где суммарное содержание ПАУ в почве в 30 раз выше, чем в почвах фоновой мониторинговой площадки. ПДК БаП превышено в 3,3 (D1) – 11,1 (D3) раз.

Содержание БАП в почвах фоновой площадки находится в пределах допустимых норм. Выявлены количественные отличия содержания отдельных ПАУ в почвах фоновой мониторинговой площадки в сравнении с почвой площадок, расположенных на территории бывшего шламонакопителя. Почвам фоновой мониторинговой площадки характерно большее процентное содержание ПАУ (от суммарного содержания ПАУ) дибенз (а, h) антрацена (26,0 %) и почвебенз(б)флуорантена (17,5 %) (средние значения их содержания в почвах озера варьирует от 12 до 13 %). Преобладание высокомолекулярных ПАУ в почвах всех мониторинговых площадках свидетельствует об антропогенном происхождении ПАУ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ № МК-2973.2019.4, РФФИ № 19-29-05265 МК.

ЛИТЕРАТУРА

Геннадиев А.Н., Цибарт А.С. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий // Почвоведение. – 2013. – №. 1. – С. 32.

ГН 2.1.5.689–98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

ГН 2.1.6.2309–07 Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест Гигиенические нормативы Москва – 2008

ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве

ГН 2.2.5.686–98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа (2008). М.: Стандартинформ, 8 с.

РД 52.10. 556–95 Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. Росгидромет, Государственный океанографический институт. – 11.10.2002.

Цибарт А.С., Геннадиев, А.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // Почвоведение. – 2013. № 7. С. 788

Чаплыгин В.А., Манджиева С.С., Невидомская Д.Г., Литвинов, Ю.А., Минкина, Т.М., Черникова Н.П. Содержание тяжелых металлов в тростнике обыкновенном (*Phragmites australis*) техногенно загрязненного района поймы Северского Донца // Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: материалы III Международной школы-семинара молодых исследователей. – 2018. С. 307–311.

Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation //Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. № 25. С. 107–123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

Gauthier P.T., Norwood W.P., Prepas E.E., Pyle G.G. Metal-PAH mixtures in the aquatic environment: a review of co-toxic mechanisms leading to more-than-additive outcomes. //Aquatic toxicology. – 2014. № 154. С. 253–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.05.026>.

Minkina T.M., Linnik V.G., Nevidomskaya D.G., Bauer T.V., Mandzhieva S.S., Khoroshavin V.Y. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter //Journal of soils and sediments. – 2018. № 18(6). С. 2217–2228. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1708-2>

Office of the Federal Registration (OFR) Appendix A: priority pollutants. Fed Reg. 1982; 47:52309.

Sushkova S., Minkina T., Deryabkina I., Mandzhieva S., Zamulina I., Bauer T., Kızılkaya, R. Features of accumulation, migration, and transformation of benzo [a] pyrene in soil-plant system in a model condition of soil contamination. //Journal of soils and sediments. – 2018. № 18(6). С. 2361–2367. ISSN: 1439–0108

<http://docplayer.ru/73496479-1-spektrofluorescentnyy-metody-analiza.html> История развития методов и приборов контроля смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов. 28.07.2019

<http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/timeline3.html> Хронология событий и открытий в химии. 28.07.2019

<https://www.ipa-don.ru/municipalities/1046> Каменск-Шахтинский. 29.07.2019