

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.423.4

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ ВАСИЛЬЕВСКОГО ОСТРОВА (САНКТ-ПЕТЕРБУРГ)*

© 2008 г. Е. Д. Лодыгин¹, С. Н. Чуков², В. А. Безносилов¹, Д. Н. Габов¹

¹Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

²Биологический научно-исследовательский институт СПбГУ,
198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Ораниенбаумское ш., 2

E-mail: soil@ib.komisc.ru; s_chukov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2007 г.

Выявлены основные закономерности формирования состава и накопления приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах и грунтах Васильевского острова Санкт-Петербурга. Установлено, что содержание бенз[а]пирена превышает ПДК во всех отобранных образцах, а максимальное значение концентрации выше ПДК в 50 раз. Массовые концентрации остальных ПАУ также превышают фоновые значения. Основное загрязнение почв обусловлено преимущественно флуорантеном, пиреном, бенз[б]флуорантеном, бенз[а]пиреном и бенз[г,h,i]периленом, доля которых от суммы ПАУ составила 65–80%.

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды представляют собой органические соединения бензольного ряда, различающиеся по числу бензольных колец и особенностям их присоединения. ПАУ обладают высокой мобильностью, способностью к рассеиванию в биосфере и имеют как природное, так и техногенное происхождение. Накопление ПАУ в почвах связано с процессами трансформации органических веществ и их переносом от техногенных источников. Актуальность исследований ПАУ в почвах обусловлена повышенной опасностью и масштабностью загрязнения почвенного покрова этими соединениями. Почвы – главный депо-нирующий ПАУ компонент ландшафта. От свойств почв зависят интенсивность накопления, миграционные характеристики, возможность консервации и последующей мобилизации данной группы органических соединений в окружающей среде. Система ПАУ–почва очень информативна: с одной стороны, почвы представляют собой достаточно устойчивую среду, в которой можно вполне корректно осуществлять наблюдение за эволюцией состава ПАУ и использовать их как маркеры процесса гумусообразования; с другой стороны, изучение данных соединений перспективно для получения информации о путях образования различных типов ПАУ, особенностях их накопления, распределения в почвах фоновых и техногенных территорий и о функциональном состоянии почв [11, 12, 14–17]. Комплексные исследования по изучению особенностей формирования состава ПАУ, их миграцион-

ных свойств в почвах и характера техногенного воздействия на почвенный покров представляют особый интерес.

ПАУ включены в список приоритетных загрязнителей как Европейским сообществом, так и Агентством по охране окружающей среды США. В России нормирование содержания канцерогенных ПАУ в природных объектах осуществляют по бенз[а]пирену, его предельно допустимая концентрация (ПДК) в почве составляет 20 нг/г [6].

Состав ПАУ в почвах и их распределение по генетическим горизонтам может оказаться чувствительным к изменению экологического состояния почвы, они могут быть индикаторами деградации и восстановления техногенно-нарушенных почв [3–5]. Отношение содержания природных и антропогенных ПАУ для почв может явиться показателем степени их антропогенного изменения. Резкое уменьшение такого показателя должно свидетельствовать о росте вклада антропогенных источников. Кроме этого, определенные молекулы ПАУ (например, фенантрен, флуорантен, пирен и др.), участвуя в антропогенных или природных процессах, могут выступать в качестве реперов того или иного индустриального влияния на биосферу.

Санкт-Петербург – крупнейший промышленный и транспортный центр северо-западного региона России – представляет значительный интерес, как с точки зрения экологии, так и профилактической медицины. В настоящее время экология такого крупного центра фокусирует весь спектр социально-экономических проблем, конечным результатом которых является изменившееся состояние здоровья населения в результате комплексного воздействия химических, физических и биологических

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства С.-Петербурга, грант PD06-1.5-24, и РФФИ, гранты № 07-04-00285 и 07-04-01459.



Рис. 1. Схема расположения точек отбора почвенных образцов.

факторов. Экологическая ситуация в городе определяется выбросами более 1000 предприятий, крупного железнодорожного узла, самого большого в России морского порта, мощного автотранспортного парка. Среди промышленных предприятий города представлены крупнотоннажные ресурсо- и энергоемкие экологически опасные производства. Анализ экологической ситуации в городе показал, что в воздушный бассейн от стационарных источников и автотранспорта выбрасывается более 900 тыс. т химических веществ в год, в том числе 100 тыс. т углеводородов. По суммарному показателю загрязнения почв в Санкт-Петербурге выделено 7 зон, в том числе Васильевский остров, район СПбГУ и набережная лейтенанта Шмидта – 5 зона [9, 13].

Цель данной работы – установить закономерности накопления полициклических ароматических углеводородов в почвах промышленно-урбанизированных территорий на примере Васильевского острова Санкт-Петербурга.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований послужили смешанные образцы почв и грунтов Васильевского острова Санкт-Петербурга. Схема расположения точек от-

бора образцов представлена на космоснимке, полученном с помощью программы Google Earth v. 4.1.7087.5048 (рис. 1).

В основу определения ПАУ в почвах положена методика [10], аттестованная в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 [7]. Экстракцию ПАУ из почв проводили хлористым метиленом или *n*-гексаном при температуре 25°С ультразвуковой обработкой. Выделение фракции ПАУ из экстрактов осуществляли последовательным хроматографированием на колонках, заполненных оксидом алюминия и силикагелем (Fluka). Количественное определение ПАУ выполняли методом обращенно-фазового градиента ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием (“Флюорат-02-Панорама”, Россия). Условия хроматографирования: колонка Supelcosil(tm) LC-PAH 5 мкм (25 см × 2.1 мм), термостатированная при температуре 25°С, подвижная фаза – ацетонитрил и вода (градиент). Идентификацию индивидуальных ПАУ проводили хромато-масс-спектрометрически (“Shimadzu” QP 5050A, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При осуществлении мониторинга дифференцированный учет техногенных составляющих ПАУ в почвах антропогенно-нарушенных ландшафтов,

Таблица 1. Содержание ПАУ в почвах Васильевского острова С.-Петербурга, нг/кг

№ точки отбора	Легкие						Тяжелые					
	фенан- трен	антра- цен	флуо- рантен	пирен	бенз[а] антрацен	хризен	бенз[б] флуо- рантен	бенз[к] флуо- рантен	бенз[а] пирен	дибенз [а,н] антрацен	бенз [g,h,i] перилен	Сумма
1	796	146	1480	1407	629	570	916	371	927	66	892	8200
2	54	15	386	408	229	216	309	119	346	21	303	2406
3	41	7	136	136	62	60	71	37	98	6	76	730
4	57	11	221	247	129	147	168	77	219	12	201	1489
5	33	7	104	94	48	51	83	29	66	5	73	593
6	45	6	113	119	59	69	170	38	73	8	70	770
7	33	4	102	106	66	72	83	38	78	6	76	664
8	42	9	142	150	80	75	137	50	139	13	164	1001
9	282	57	939	990	469	504	671	273	699	57	790	5731
10	21	4	91	89	40	50	61	26	59	4	86	530
11	25	3	69	72	35	46	37	22	46	3	222	581
12	23	2	38	42	16	29	66	14	32	7	180	448
13	442	82	884	921	400	361	541	201	491	41	584	4948
14	150	28	473	472	198	189	266	110	312	16	270	2484
15	149	27	604	557	283	304	340	160	408	19	372	3223
16	31	4	142	151	65	77	99	43	108	6	150	876
17	31	21	144	143	66	78	97	35	106	7	106	834
18	501	129	1496	1372	652	640	802	321	1004	60	958	7935
19	22	3	87	102	52	57	60	26	71	5	75	559
20	3	1	32	31	13	20	34	9	21	2	31	197
21	47	7	87	84	38	51	73	27	56	5	68	543
22	355	47	942	800	497	670	952	276	704	56	633	5932
23	144	25	323	287	172	220	212	92	248	16	176	1915
24	3	1	32	31	13	20	34	9	21	2	31	197
25	3	1	32	31	13	20	34	9	21	2	31	197
26	3	1	32	31	13	20	34	9	21	2	31	197
27	3	1	32	31	13	20	34	9	21	2	31	197

особенности их накопления и миграции обеспечивают правильное представление о трансформации вещественного состава природной среды в процессе хозяйственной деятельности человека.

Содержание ПАУ в почвах и грунтах Васильевского острова Санкт-Петербурга крайне высокое (табл. 1). В частности, массовая доля бенз[а]пирена превышает ПДК во всех отобранных образцах, а максимальное значение концентрации выше ПДК в 50 раз. Для остальных ПАУ значение ПДК в России не регламентировано, но, сравнивая массовые концентрации ПАУ в почвах Санкт-Петербурга с почвами фоновых территорий, можно констатировать, что содержание ПАУ превышает фоновые значения в десятки раз [1, 2]. Основное аэротехногенное воздействие на почвы селитебной зоны острова определяется преимущественно легкими полиаре-

нами, доля которых от суммы ПАУ составила свыше 50 %. Высокая степень урбанизированности (гиперурбанизация), большая техногенная нагрузка, главным образом, за счет легких ПАУ на почвы крупных агломераций С.-Петербурга (Васильевский остров) является причиной значительной напряженности экологической обстановки данной территории.

Нами рассчитаны коэффициенты корреляции (r) содержания отдельных ПАУ в почвах и грунтах, отобранных с различных площадок Васильевского острова. Результаты представлены в табл. 2.

Подавляющее большинство рассчитанных коэффициентов корреляции $r \geq 0.62$. При объеме корреляционных рядов $n = 11$ и с вероятностью $P = 0.95$ такие значения r могут считаться значимыми [8].

Таблица 2. Коэффициенты корреляции

	№ точки отбора																							
	№ №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
№ точки отбора	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	2	0.88	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	3	0.96	0.95	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	4	0.88	0.99	0.95	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	5	0.95	0.96	0.95	0.95	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	6	0.78	0.82	0.75	0.77	0.89	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	7	0.91	0.98	0.95	0.97	0.97	0.85	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	8	0.85	0.96	0.88	0.96	0.94	0.80	0.92	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	9	0.94	0.98	0.97	0.98	0.98	0.81	0.97	0.96	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	10	0.90	0.95	0.93	0.96	0.96	0.77	0.95	0.96	0.99	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	11	0.44	0.52	0.43	0.58	0.52	0.28	0.49	0.69	0.60	0.69	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	12	0.37	0.45	0.31	0.50	0.48	0.36	0.42	0.67	0.53	0.62	0.96	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	13	0.99	0.88	0.96	0.89	0.95	0.78	0.91	0.86	0.95	0.92	0.49	0.41	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	14	0.98	0.94	1.00	0.94	0.96	0.78	0.94	0.88	0.97	0.94	0.45	0.35	0.98	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	15	0.95	0.97	0.99	0.96	0.97	0.78	0.97	0.91	0.98	0.96	0.49	0.38	0.95	0.99	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	16	0.88	0.96	0.92	0.97	0.95	0.75	0.94	0.97	0.98	1.00	0.72	0.65	0.90	0.92	0.95	–	–	–	–	–	–	–	–
	17	0.92	0.98	0.97	0.98	0.98	0.80	0.97	0.94	0.99	0.97	0.54	0.46	0.93	0.97	0.99	0.97	–	–	–	–	–	–	–
	18	0.97	0.94	0.99	0.95	0.97	0.75	0.95	0.90	0.98	0.95	0.51	0.41	0.97	0.99	0.99	0.94	0.98	–	–	–	–	–	–
	19	0.90	0.98	0.96	0.99	0.95	0.77	0.98	0.94	0.99	0.97	0.58	0.48	0.92	0.96	0.98	0.97	0.98	0.96	–	–	–	–	–
	20	0.82	0.93	0.84	0.92	0.95	0.89	0.93	0.95	0.94	0.95	0.61	0.62	0.84	0.86	0.89	0.94	0.93	0.87	0.91	–	–	–	–
	21	0.96	0.91	0.92	0.91	0.98	0.87	0.95	0.91	0.96	0.94	0.54	0.51	0.96	0.94	0.94	0.93	0.94	0.95	0.93	0.92	–	–	–
	22	0.87	0.93	0.87	0.91	0.96	0.93	0.96	0.90	0.92	0.90	0.42	0.42	0.86	0.88	0.91	0.88	0.92	0.89	0.90	0.94	0.95	–	–
	23	0.93	0.92	0.96	0.93	0.94	0.79	0.96	0.85	0.93	0.89	0.37	0.28	0.92	0.95	0.97	0.87	0.94	0.95	0.93	0.84	0.94	0.94	–

Высокие значения коэффициентов корреляции практически между всеми точками отбора позволяют сделать вывод о едином механизме привноса и накопления ПАУ в верхнем слое почв и грунтов Васильевского острова С.-Петербурга. А высокие значения массовых концентраций ПАУ однозначно позволяют говорить о едином источнике загрязнения. Максимальные значения содержания ПАУ отмечены в почвах вдоль автодорог, что обусловлено интенсивным движением транспорта и большим количеством выбросов выхлопных газов, содержащих ПАУ, как продукты неполного сгорания бензина.

Единственным исключением из высоких значений коэффициентов корреляции служат точки 11 и 12. Их особенностью является наличие свежего органического материала (торфа). Таким образом, на содержание и количественный состав ПАУ заметное влияние оказывают не только аэротехногенное загрязнение, но и внесение природного органиче-

ского материала, главным образом, природных тяжелых полиаренов.

На основе полученного массива данных по содержанию ПАУ в почвах создана база данных и получена общая характеристика распределения индивидуальных ПАУ с использованием программного пакета Arc GIS 9.0 (модуль Spatial Analyst). На рис. 2 представлены две характерные картосхемы распределения бенз[а]пирена и суммы ПАУ в почвах Васильевского острова. Для чего использованы массовые доли этих компонентов в органогенных горизонтах, которые обладают аккумулярующей способностью и являются интегральным показателем аэротехногенной нагрузки на почвенный покров.

Результатами проведенных исследований установлено, что уровни концентраций ПАУ неодинаковы для почв, отобранных в различных частях острова. Закономерности пространственного распре-

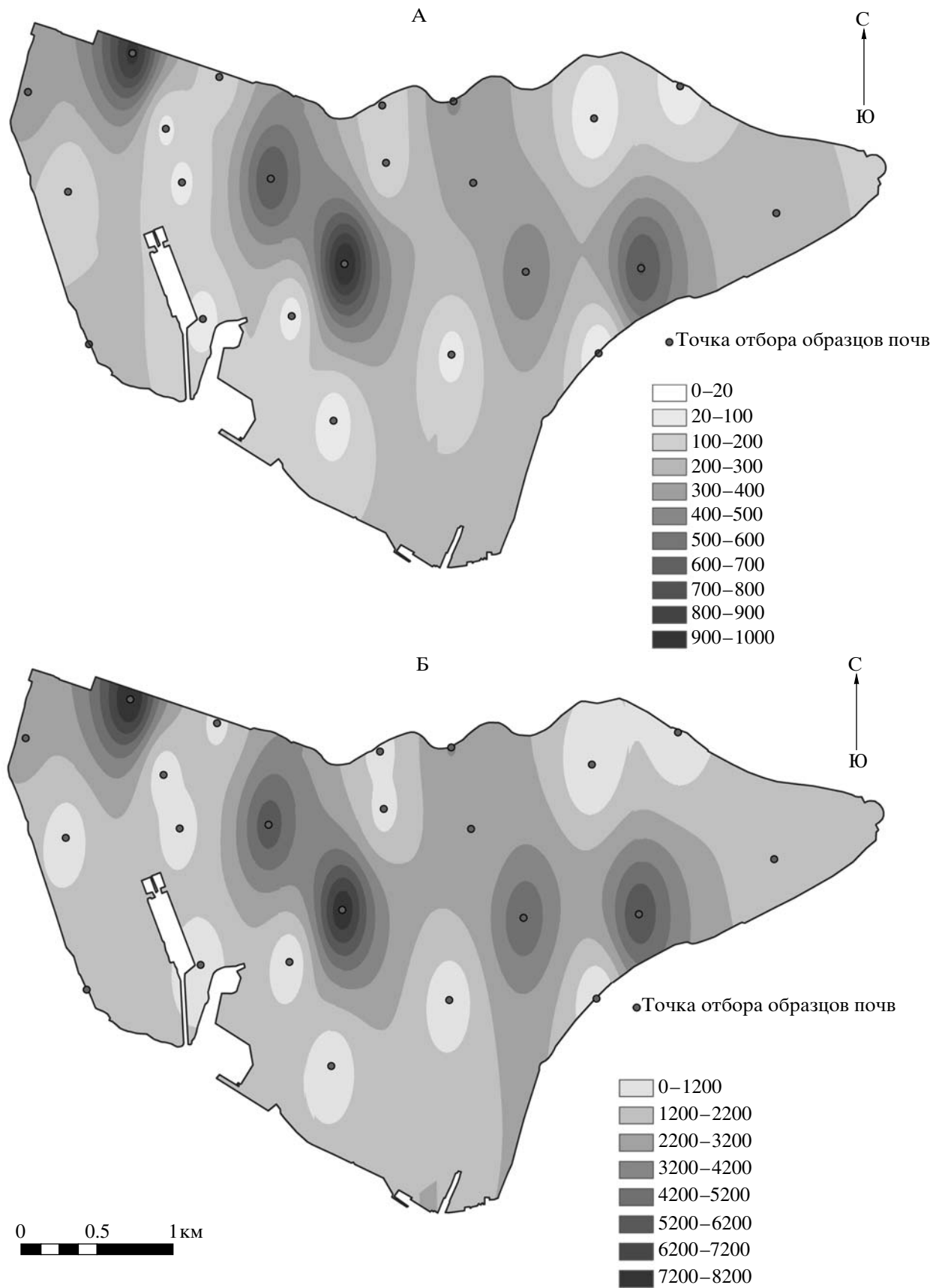


Рис. 2. Картограммы содержания бенз[а]пирена (А) и суммы ПАУ (Б) в почвах Васильевского острова, нг/кг.

деления ПАУ определяются близостью к автомагистралям и наличием привнесенного торфа.

Повышенное содержание ПАУ характерно для почв вблизи крупных улиц (например, вдоль Большого проспекта), где в условиях постоянно большого потока автомашин происходят максимальное поступление и накопление ПАУ в верхнем слое почвы. В спальных районах, а также на территории лесопаркового массива (Смоленское кладбище) массовая концентрация всех типов ПАУ значительно меньше, но длительность воздействия источника загрязнения, а также тот факт, что ПАУ переносятся в основном воздушными потоками, приводят к увеличению содержания ПАУ и в этих почвах.

ВЫВОДЫ

1. Выполнена оценка содержания приоритетных полициклических ароматических углеводородов (фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена, бенз[а]пирена, дибенз[а, h]антрацена, бенз[g, h, i]перилена) в почвах и грунтах Васильевского острова Санкт-Петербурга. Установлено, что содержание ПАУ в почвах и грунтах Васильевского острова очень высокое. Содержание бенз[а]пирена превышает ПДК во всех отобранных образцах, а максимальное значение концентрации выше ПДК в 50 раз. Массовые концентрации остальных ПАУ также превышают фоновые значения. Основное загрязнение почв обусловлено преимущественно флуорантеном, пиреном, бенз[б]флуорантеном, бенз[а]пиреном и бенз[g, h, i]периленом, доля которых от суммы ПАУ составила 65–80 %. Следует отметить, что в структуре загрязнения почв полиаренами, главным образом, занимают легкие ПАУ, связанные с аэротехногенным переносом.

2. Выявлены парные корреляционные зависимости между содержанием ПАУ в почвах и грунтах. Показано, что единым источником привнесения и накопления ПАУ в верхнем слое почв и грунтов является городской автотранспорт. Установлено, что внесение природного органического материала (торфа) оказывает заметное влияние на содержание и количественный состав ПАУ и приводит к обогащению почв тяжелыми полиаренами.

3. Создана база данных содержания одиннадцати приоритетных ПАУ в почвах и грунтах Васильевского острова Санкт-Петербурга с использованием ГИС-технологий и на ее основе составлены соответствующие картосхемы распределения исследованных ПАУ, в том числе бенз[а]пирена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.
2. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Бушнев Д.А. Идентификация полициклических ароматических углеводородов в почвах // Почвоведение. 2004. № 11. С. 1305–1312.
3. Геннадиев А.Н., Козин И.С., Шурубор Е.И., Теплицкая Т.А. Динамика загрязнения почв полициклическими ароматическими углеводородами и индикация состояния почвенных экосистем // Почвоведение. 1990. № 10. С. 75–85.
4. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Алексеева Т.А., Чернянский С.С., Ковач Р.Г. Формы и факторы накопления полициклических ароматических углеводородов в почвах при техногенном загрязнении (Московская область) // Почвоведение. 2004. № 7. С. 804–818.
5. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Чернянский С.С., Алексеева Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в первичных компонентах фоновых почв Зауралья // Вестн. МГУ. Сер. 5, география. 2000. № 3. С. 14–19.
6. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.
7. ГОСТ Р 8.563-96. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Утв. Постановлением Госстандарта РФ от 23.05.1996 № 329 (ред. от 12.08.2002). 25 с.
8. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. 292 с.
9. Лучкевич В.С. Основы социальной медицины и управления здравоохранением. СПб.: СПбГМА, 1997. 184 с.
10. М 03-04-2002. Методика выполнения измерения массовой доли бенз[а]пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием анализатора жидкости “Флюорат-02” в качестве флуориметрического детектора.
11. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 208 с.
12. Ровинский Ф.Я., Афанасьев М.И., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в природных средах фоновых районов // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. 1990. Вып. 6. С. 3–14.
13. Федоров Е.К. Экологический кризис и социальный прогресс. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 176 с.
14. Шурубор Е.И. Полициклические ароматические углеводороды в системе почва-растение района нефтепереработки (Пермское Прикамье) // Почвоведение. 2000. № 12. С. 1509–1514.

15. Eriksson M., Sodersten E., Zhongtang Yu., Dalhammar G., Mohn W.W. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from northern soils // *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. V. 69. №. 1. P. 275–284.
16. Hollender J., Lutermann C., Dott W. Combined modifier / in situ derivatization effects on supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil // *J. Chromatography A*. 1998. V. 811. №. 1–2. P. 151–156.
17. Hollender J., Shneine J., Dott W., Heinzel M., Hagemann H.W., Gotz G.K.E. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted soils with binary and ternary supercritical phases // *J. Chromatography A*. 1997. V. 776. №. 2. P. 233–243.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Vasilievsky Island (St. Petersburg)

E. D. Lodygin, S. N. Chukov, V. A. Beznosikov, and D. N. Gabov

Major composition and accumulation patterns of priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of Vasilievsky Island in Saint Petersburg were studied. Concentrations of benzo[a]pyrene were found to exceed maximum permissible concentrations in all the samples, and the maximum recorded concentration exceeded the MPC by 50 times. Concentrations of other PAHs also exceeded the background values. The main soil pollutants were found to be fluoranthene, pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, and benzo[g, h, i]perylene, the part of which in the total content of PAHs was 65–80%.