

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.417.2:631.48:547.31

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ГОРОДСКИХ ПОЧВАХ (МОСКВА, ВОСТОЧНЫЙ ОКРУГ)*

© 2011 г. Е. М. Никифорова, Н. Е. Кошелева

*Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы
e-mail: natala@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.

Определены уровни содержания и особенности распределения 17 индивидуальных структур ПАУ в поверхностных горизонтах почв Восточного округа Москвы и фоновых почв Мещерской равнины. Наибольший вклад в спектр ПАУ фоновых почв вносят малоядерные структуры преимущественно природного генезиса. В городских почвах средняя сумма ПАУ составляет 5385 нг/г, что почти в 40 раз превышает их фоновый уровень. При этом незамещенные многоядерные углеводороды накапливаются вдвое интенсивнее, чем гомологи. Содержание суммы ПАУ в почвах зон различного функционального назначения варьирует от 4288 (старые жилые кварталы) до 8655 нг/г (новостройки). Почвы каждой зоны характеризуются устойчивым составом полиаренов, который отражает специфическую комбинацию источников загрязнения. По картам содержания бенз(а)пирена в почвах за разные годы выявлены две его контрастные техногенные аномалии в северной и центральной частях округа с максимальным превышением ПДК в 2006 г. в 150 раз. Получена оценка экологической опасности загрязнения почв группой ПАУ, которая учитывает их канцерогенный потенциал по отношению к бенз(а)пирену.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается рост научного интереса к изучению почв крупных промышленных центров и мегаполисов, которые подвергаются сильному воздействию техногенных факторов, включая большое количество экологически опасных поллютантов, нарушающих функционирование городских экосистем. Среди приоритетных загрязнителей городской среды одно из ведущих мест занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — высокомолекулярные органические соединения бензольного ряда, различающиеся по числу бензольных колец — от 2 до 7. К ним относятся сотни различных соединений как природного, так и техногенного происхождения, многие из которых обладают высокой токсичностью, канцерогенной и мутагенной активностью по отношению к живым организмам [22]. Некоторые ПАУ считаются суперзагрязнителями природной среды и среди них 16 соединений включены Европейским союзом и Агентством по охране окружающей среды США (EPA US) в стандартный список приоритетных токсикантов. В России нормирование содержания и индикация канцерогенных ПАУ в почвах при проведении мониторинга городской среды осуществляется только по одному соединению — бенз(а)пирену (БП),

предельно допустимая концентрация (ПДК) которого в почвах (общесанитарный показатель) составляет 20 нг/г [7].

ПАУ природного происхождения образуются в результате биохимических процессов трансформации органического вещества почв. В городской среде они синтезируются в результате процессов сгорания органического топлива и содержатся в выбросах многих промышленных производств, отопительных и транспортных систем. Подвергаясь различным химическим превращениям, биodeградации и миграции в почвах, ПАУ могут перераспределяться в другие компоненты городской среды и накапливаться в пищевых цепях. Основным депонирующим объектом для них в городских ландшафтах являются почвы с хорошо выраженными барьерными функциями, способствующими закреплению ПАУ в поверхностных горизонтах.

При изучении геохимии ПАУ в городских ландшафтах наибольшее внимание уделяется определению уровней их содержания в верхних горизонтах почв, где аккумулируются основные запасы ПАУ, и пространственной дифференциации углеводородов по функциональным зонам города [1, 18, 30, 37, 44, 49]. Гораздо реже рассматривается их профильное распределение в почвах [5, 16, 32, 35, 41]. Как правило, анализируется индивидуальный состав группы ПАУ, в том числе соотношение низко- и высокомолекулярных полиаренов [30, 35, 37, 38, 45, 49], а также соотношения отдельных изомеров, которые являются ин-

* Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», в рамках темы «МЕГАПОЛИС» (госконтракт № 02.527.12.0007, договор № 2009-06/03).

дикаторами различных источников ПАУ [25, 30, 31, 34, 39, 50, 53]. Для отдельных регионов оцениваются техногенные потоки ПАУ из атмосферы в почву и их временная изменчивость [14, 23, 27, 30, 38, 46, 47]. Наименее изучены вопросы деградации и времени пребывания ПАУ в почвах, а также влияния физико-химических свойств почв на уровни содержания и скорость трансформации ПАУ. При этом данные, приводимые в печати по этим вопросам, крайне противоречивы [21, 25–28, 33, 35–38, 40, 41].

Поведение и судьба ПАУ в почвах исследовалась во многих европейских городах – Париже, Копенгагене, Севилье, Любляне, Турине, Глазго [30, 38, 44, 45], в США [34, 47, 50] и Китае [32, 33, 35, 37, 40, 41, 51]. В России аналогичные исследования проведены в Москве, Санкт-Петербурге, Тольятти, Геленджике, Астрахани [6, 14, 29], а также в Эстонии – в Таллине [18]. Наиболее детально индивидуальный состав соединений ПАУ проанализирован в почвах отдельных районов Москвы [1, 11, 13, 16, 52]. Однако многие аспекты происхождения, динамики и распределения полиаренов в почвах города изучены еще недостаточно. Их содержание определено далеко не во всех функциональных зонах и, как правило, лишь для небольшого числа наиболее распространенных и хорошо изученных индивидуальных структур, чаще всего для БП. Практически не изучена многолетняя динамика ПАУ в городских почвах, в которые происходит постоянное поступление полиаренов, не всегда компенсируемое их разложением и приводящее к прогрессирующему загрязнению почв.

Цель работы – оценить уровни загрязнения городских почв широким спектром ПАУ в зонах различного функционального назначения на примере Восточного административного округа (ВАО) Москвы. Для ее реализации решались следующие задачи:

- выявить индивидуальный состав полиаренов в почвах фоновых ландшафтов и его трансформацию под воздействием техногенных источников в основных функциональных зонах города;
- определить пространственно-временную структуру техногенных аномалий одного из наиболее экологически опасных полиаренов – БП – путем анализа карт его содержания в почвах округа за разные годы;
- оценить экологическую опасность загрязнения почв округа группой ПАУ на основе их канцерогенного потенциала.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ

Исследована южная, наиболее загрязненная часть округа в пределах районов Перово, Вешняки, Ивановское, Косино-Ухтомский, Новогире-

во, Новокосино. В природном отношении рассматриваемая территория относится к южнотажным ландшафтам Подмосквой Мещеры с кислым классом водной миграции. Район представляет собой плоскую зандровую равнину со средними отметками абсолютных высот 150 м, сложенную водно-ледниковыми отложениями. Здесь распространены преимущественно антропогенно-преобразованные почвы – урбодерново-подзолистые, урбаноземы, а также искусственно созданные – техноземы [8], развитые на насыпных, переотложенных грунтах и культурном слое, а в ряде парков и зон отдыха – на естественных почвообразующих породах.

В почвенном покрове округа наиболее широко распространение получили урбаноземы, относящиеся к антропогенным глубоко преобразованным почвам, в которых изменение профиля прослеживается на глубину более 50 см. Основным их отличием от природных почв является наличие диагностического горизонта “урбик”, представляющего собой поверхностный насыпной, перемешанный горизонт с примесью антропогенных включений (строительно-бытового мусора, промышленных отходов) более 5% [24]. Его верхняя часть, как правило, гумусирована. Наблюдается нарастание мощности горизонта вверх за счет атмосферных пылевых выпадений и эоловых перемещений. Антропогенная трансформация физико-химических свойств почв округа рассмотрена нами ранее [12].

Сегодня восточный сектор города, промышленно развитый и обладающий крупными автомагистралями с интенсивными потоками транспорта, характеризуется очень высокой техногенной нагрузкой на городскую среду. По данным мониторинга [20], основным источником загрязнения в столице является автотранспорт, в выхлопных газах которого углеводороды занимают третье место после оксидов углерода и диоксидов азота. Автомобильный транспорт, прирост которого в Москве составляет в среднем 100 тысяч машин в год, выбрасывает в атмосферу ежегодно до 1.6 млн. тонн вредных примесей, в том числе до 26 тысяч тонн ПАУ [9].

Наряду с автотранспортом, к источникам загрязнения городских почв ПАУ относятся свыше 50 промышленных предприятий, образующих несколько производственных зон и две крупные ТЭЦ, которые используют в качестве основного топлива природный газ, а в качестве резервного – мазут. Наиболее крупными производственными зонами на северо-западе исследуемой территории являются “Серп и Молот”, “Карачарово” и “Соколиная Гора”, в центре – “Перово”, на юге – “Выхино” и “Грайворово” (рис. 1). В связи со спадом промышленного производства и объемов выбросов доля стационарных источников в за-

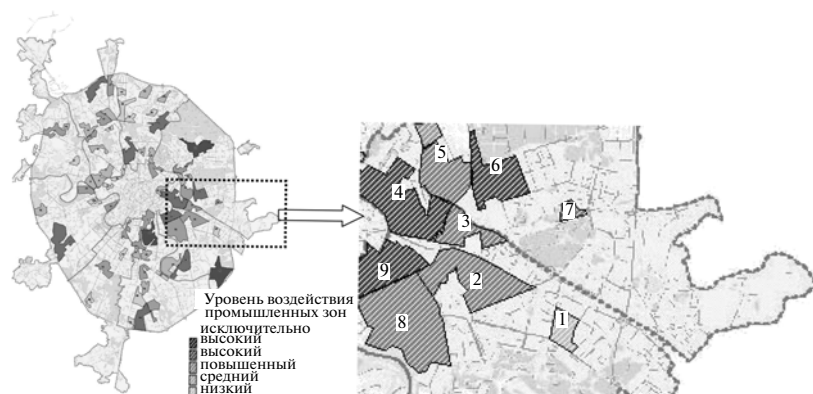


Рис. 1. Местоположение основных промышленных зон в восточной части Москвы [3]: 1 – Выхино; 2 – Гайворонovo; 3 – Карачаровo; 4 – Серп и Молот; 5 – Соколиная гора; 6 – Прожектор; 7 – Перовo; 8 – Южный порт; 9 – Волгоградский проспект.

грязнении атмосферы в городе сократилась с 26–27% в начале 90-х годов и до 10% к концу десятилетия. Тем не менее, Москва по-прежнему занимает 10–13-е место среди городов России по валовому объему загрязнения от стационарных источников, а промышленность продолжает оставаться важнейшим фактором, определяющим токсичность городской среды, со специфическими выбросами, содержащими большое количество ПАУ [3].

Почвенно-геохимические исследования Восточного округа проводились летом 2006 г. по общепринятой методике [10] на основе предварительного природно-функционального зонирования территории. Выделены территории различного назначения: автомагистрали и промзоны, внутриквартальные улицы, рекреационная зона (парки, лесопарки и зоны отдыха), новостройки (микрорайон Новокосино), старые жилые кварталы (частная застройка в пос. Новоухтомский, Косино, Рудневка), агроландшафты (пахотные земли бывшего совхоза им. Моссовета). Из верхнего (0–15 см) наиболее гумусированного и загрязненного горизонта городских почв отобрано 52 образца. Для выявления многолетней динамики содержания БП в почвах округа были привлечены данные геохимической съемки 1990 г., проведенной по тем же 52 точкам опробования.

В качестве фоновых аналогов были изучены дерново-подзолистые почвы Мещерской равнины в 45–50 км к востоку от города, где его влияние уже не проявляется [52]. Фоновые почвы развиты под луговыми злаково-разнотравными и лесными елово-березовыми сообществами и имеют легкий гранулометрический состав. Общее число проб из поверхностных горизонтов фоновых почв составило 10.

Содержание ПАУ в почвах определялось в лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ (аналитик –

с.н.с. Т.А. Алексеева). Образцы высушивались без подогрева и просеивались через сито 0.25 мм. Полиарены экстрагировались из почв при комнатной температуре сначала *n*-гексаном, затем хлороформом. Их содержания в *n*-гексановых элюатах идентифицировались и количественно оценивались с помощью методов низкотемпературной спектрофлуориметрии в условиях эффекта Шпольского, точность определения $\pm 25\%$ [2]. В результате этого анализа в 26 образцах городских и фоновых почв была выделена большая группа ПАУ, включающая 17 индивидуальных структур. Содержание БП определено во всех 52 образцах.

Обработка почвенно-геохимических данных включала расчет ряда геохимических коэффициентов и показателей, характеризующих техногенную трансформацию городских почв. Использовались коэффициенты концентрации K_c и экологической опасности K_o , а также отношение суммы замещенных к сумме незамещенных ПАУ ($\Sigma z/\Sigma n$). K_c показывает превышение содержания ПАУ в городских почвах относительно фоновых, а K_o – относительно ПДК. Отношение $\Sigma z/\Sigma n$ является удобным индикатором эколого-геохимического состояния почв и общей структуры их загрязнения ПАУ, так как антропогенные ПАУ состоят преимущественно из высокомолекулярных незамещенных полиаренов, а в современных донных отложениях и в почвах фоновых регионов обнаружены в основном замещенные углеводороды [5, 25, 30, 38, 45]. Изменение состава ПАУ в зависимости от вида использования территории исследовано с помощью кластерного анализа. Для оценки экологической опасности загрязнения почв ПАУ вычислялся их канцерогенный потенциал, равный сумме токсичных эквивалентов индивидуальных ПАУ по отношению к БП. Статистический анализ почвенно-геохимических данных проводился в программном пакете STATISTICA 7. Картографирование содержания

Таблица 1. Содержание и особенности распределения ПАУ в почвах ВАО Москвы и Мещерской равнины

ПАУ (кольчатость)	Фоновые почвы				Городские почвы				
	среднее, нг/г	% от суммы ПАУ	минимум— максимум	стандарт- ное отк- лонение	среднее, нг/г	% от суммы ПАУ	минимум— максимум	стандарт- ное отк- лонение	Kс
Гомологи									
Нафталина (2)	12.9	9.4	7–18	3.14	494	9.2	7–2300	552	38.3
Бензфлуоренов (3)	12.1	8.9	2–22	2.34	564	10.5	2–2644	580	46.6
Фенантрена (3)	30.0	22.0	0–75	10.4	413	7.7	0–2610	582	13.8
Хризена (4)	12.1	8.9	0–35	5.02	80.9	1.5	0–1087	201	6.7
Пирена (4)	13.1	9.6	0–41	5.30	712	13.2	0–4883	1034	54.4
Незамещенные									
Пирен (4)	8.3	6.1	1–14	1.33	927	17.2	1–5215	1067	112
Тетрафен (4)	6.7	4.9	0–22	2.87	203	3.8	0–1500	354	30.3
Бенз(а)антрацен (4)	4.2	3.1	0–14	1.79	40.0	0.7	0–506	97.9	9.5
Нафтофлуорантен (4)	4.9	3.6	0–17	2.12	56.4	1.0	0–933	165	11.5
Флуорантен (4)	—	0.00	—	—	33.9	0.6	0–611	122	
Бенз(а)пирен (5)	3.4	2.5	0–15	1.45	644	12.0	34–3452	611	190
Перилен (5)	6.1	4.5	0–21	2.71	299	5.6	0–3767	693	49.0
Бенз(к)флуорантен (5)	6.5	4.8	0–22	2.62	312	5.8	0–2000	436	48.0
Бенз(е)пирен (5)	—	0.0	—	—	60.1	1.1	0–1176	234	
Бенз(g,h,i)перилен (6)	5.7	4.2	0–12	1.25	195	3.6	0–1571	303	34.2
Антрацен (6)	6.8	5.0	0–22	2.91	222	4.1	0–1205	381	32.6
Коронен (7)	3.7	2.7	0–15	1.75	129	2.4	0–949	291	34.9
Σ замещенных	80.2	58.8			2264	42.1			28.2
Σ незамещенных	56.3	41.2			3121	57.9			55.4
Общая Σ = Σз + Σн	136.5	100			5385	100			39.4
Среднее Σз/Σн	1.42				0.73				

БП в городских почвах выполнено в пакете Arc-view 3.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание ПАУ в фоновых и городских почвах. В городские почвы ПАУ обычно попадают из загрязненного атмосферного воздуха с пылью, аэрозолями, осадками, и почвы их хорошо адсорбируют. Поверхностные гумусовые горизонты характеризуются наиболее высокой способностью к аккумуляции ПАУ. Состав,

уровни содержания и особенности распределения полиаренов в поверхностном горизонте городских и фоновых почв представлены в табл. 1. В исследуемых почвах выявлена ассоциация ПАУ, содержащая сложную смесь 2–7-ядерных структур и состоящая из 12 незамещенных полиаренов и 5 замещенных гомологов.

В поверхностных горизонтах *фоновых почв* Подмосковной Мещеры суммарное содержание ПАУ в почвах незначительно и в среднем составляет 136.5 нг/г. Преобладают замещенные мало-ядерные 2–4-кольчатые полиарены, на долю ко-

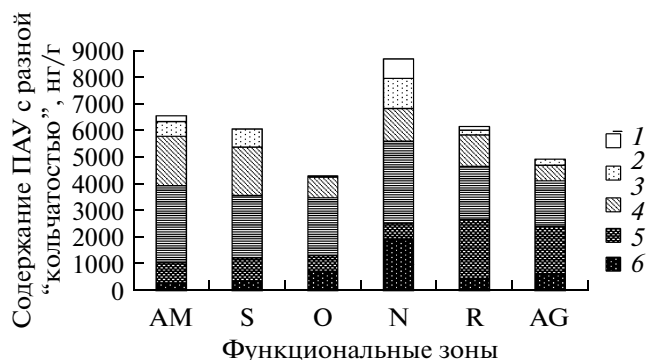


Рис. 2. Суммарное содержание ПАУ по группам их "кольчатости" в почвах отдельных функциональных зон БАО Москвы. Обозначения зон см. в табл. 2.

торых приходится 60% от суммы ПАУ. Среди них доминирует фенантрен — 30 нг/г (22% от суммы ПАУ), содержание остальных гомологов составляет по 12–13 нг/г. Незамещенные многоядерные полиарены присутствуют в небольшом количестве — от 8.3 нг/г (пирен) до 3.4 нг/г (БП), что соответствует 6.1 и 2.5% от суммы ПАУ. Бенз(е)пирен и флуорантен не обнаружены. Отношение суммы замещенных к незамещенным полиаренам (Σ_3/Σ_n) превышает 1.0, что может свидетельствовать о преобладании в фоновых почвах молекулярных структур ПАУ природного происхождения. Вариабельность содержания большинства ПАУ в почвах довольно высокая (коэффициент вариации C_v меняется от 34.6 до 47.2%). Пониженную вариабельность ($C_v = 7.7$ –19.3%) имеют нафталин, бензфлуорены, а также незамещенный пирен.

В поверхностных горизонтах *городских почв* выявлено довольно высокое содержание практически всех рассматриваемых полиаренов (табл. 1). Их общая сумма в среднем составляет 5385 нг/г. В составе ПАУ доминирует пирен — относительное содержание его гомологов составляет 13.2%, а незамещенного пирена — 17.2% от суммы ПАУ. Второе место занимают БП, бензфлуорены и нафталин (12, 10.5 и 9.2% соответственно). На третьем месте находится фенантрен (7.7%), на четвертом — высокомолекулярные "техногенные" структуры бенз(к)флуорантен (5.8%) и перилен (5.6%). Отношение суммы Σ_3/Σ_n ПАУ равно 0.73, то есть меньше 1.0, что указывает на нахождение в городских почвах многоядерных структур в основном антропогенного происхождения. Содержание отдельных ПАУ в почвах округа характеризуется очень высокой по сравнению с фоном пространственной изменчивостью (C_v порядка 100–150% и выше), обусловленной различиями между функциональными зонами.

Сумма ПАУ в городских почвах превышает фон почти в 40 раз, при этом незамещенные угле-

водороды накапливаются вдвое интенсивнее, чем гомологи: для первых $K_c = 55.4$, для вторых — 28.2. Максимальные величины K_c имеет БП (190) и незамещенный пирен (112), достаточно высокие значения K_c у перилена (49) и бенз(к)флуорантена (48). Среди гомологов наибольшая интенсивность накопления выявлена у пирена ($K_c = 54$) и бензфлуоренов ($K_c = 47$).

Полученные результаты в целом хорошо согласуются с данными других авторов. Так, в работе Агапкиной с соавт. [1] среднее содержание отдельных структур в поверхностных горизонтах почв Москвы достигает 184 нг/г, а суммы 16 ПАУ — 1554 нг/г, что соответствует уровню загрязнения крупных промышленных центров. При этом наиболее высокие значения K_c (до 200) характерны для тяжелых многоядерных полиаренов, имеющих в основном техногенное происхождение. Вклад БП в спектр ПАУ в городских почвах не превосходит 10%, некоторые другие структуры, например, бенз(g,h,i)перилен, дибенз(a,h)антрацен, имеют даже более высокие показатели, чем БП. Аналогичные результаты приводятся Краснопеевой [13] по Центральному и Восточному округам Москвы, где уровни содержания ПАУ в почвах превышают их фоновые значения в 200 и более раз. В их составе преобладает доля высококонденсированных структур (пирена, бенз(a)пирена, бенз(g,h,i)перилена и др.), характерных для нефтепродуктов, твердых выбросов промышленных предприятий и автотранспорта.

Обнаруженные повышенные содержания ПАУ в почвах Москвы близки к уровням их содержания в ряде крупных промышленных городов России и Западной Европы. Достаточно высокое суммарное содержание ПАУ (до 8200 нг/г) выявлено в почвах и грунтах Васильевского острова Санкт-Петербурга [14], хотя среднее содержание БП в два раза меньше, чем в почвах БАО Москвы. В структуре загрязнения почв Санкт-Петербурга преобладают легкие 2–4-кольчатые ПАУ, связанные с аэротехногенным переносом выбросов городского транспорта. В Копенгагене средняя концентрация БП в почвах равна 1600, в Таллине — 400 нг/г [38]. Пределы колебаний содержания суммы 15 ПАУ в Глазго (Великобритания) составляют 1500–52000 нг/г, тогда как в Турине (Италия) и Любляне (Словения) — 90–4500 нг/г [45].

Состав ПАУ в почвах разных функциональных зон. Поверхностные горизонты городских почв в зонах различного функционального назначения характеризуются неодинаковой способностью к аккумуляции ПАУ. Содержание суммы всех рассматриваемых ПАУ изменяется по функциональным зонам от 4288 до 8655 нг/г (табл. 2). Наибольшее содержание ПАУ выявлено в почвах новостроек, а наименьшее — в почвах старых жилых кварталов и

Таблица 2. Среднее содержание ПАУ, нг/г (1) и % от их суммы (2), в почвах отдельных функциональных зон ВАО Москвы

ПАУ	Крупные авто- магистрали и промзоны (АМ)		Внутрирайон- ные улицы (S)		Старые жилые кварталы (O)		Новостройки (N)		Рекреацион- ная (R)		Сельско- хозяйственная (AG)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Гомологи												
Нафталина	282	4.3	344	5.7	715	16.7	1896	21.9	448	7.3	604	12.3
Бензфлуоренов	391	6.0	613	10.2	588	13.7	621	7.2	1043	17.1	755	15.4
Фенантрена	340	5.2	244	4.0	—	0	—	0	1154	18.9	1022	20.8
Хризена	232	3.6	73.6	1.2	—	0	—	0	101	1.7	—	0
Пирена	774	11.8	464	7.7	210	4.9	2653	30.6	746	12.2	472	9.6
Незамещенные												
Пирен	1440	22.0	1217	20.1	1794	41.8	232	2.7	842	13.8	898	18.3
Тетрафен	45.2	0.7	500	8.3	172	4.0	169	2.0	134	2.2	366	7.5
Бенз(а)антрацен	124	1.9	40.4	0.7	—	0	—	0	48.8	0.8	—	0
Нафтофлуорантен	151	2.3	43.4	0.7	—	0	—	0	56.8	0.9	—	0
Флуорантен	153	2.3	—	0	—	0	—	0	49.5	0.8	—	0
Бенз(а)пирен	1121	17.1	576	9.5	438	10.2	108	1.2	713	11.7	55.8	1.1
Перилен	180	2.7	388	6.4	—	0	961	11.1	65.5	1.1	151	3.1
Бенз(к)флуорантен	320	4.9	832	13.8	302	7.0	157	1.8	338	5.5	363	7.4
Бенз(е)пирен	201	3.1	—	0	—	0	—	0	46.2	0.8	—	0
Бенз(g,h,i)перилен	389	5.9	258	4.3	68.5	1.6	63.3	0.7	156	2.6	169	3.4
Антрацен	166	2.5	450	7.4	—	0	1056	12.2	45.0	0.7	49.5	1.0
Коронен	237	3.6	0	0	—	0	740	8.6	130	2.1	—	0
Σ замещенных	2020	30.8	1739	28.8	1514	35.3	5170	59.7	3492	57.1	2853	58.2
Σ незамещенных	4527	69.2	4306	71.2	2774	64.7	3485	40.3	2625	42.9	2052	41.8
Общая Σ = Σз + Σн	6547	100	6045	100	4288	100	8655	100	6117	100	4905	100
Среднее Σз/Σн	0.446		0.404		0.546		1.484		1.330		1.390	

Примечание. Прочерк — не обнаружено.

сельскохозяйственной зоны. Высокие содержания полиаренов в почвах новостроек обусловлены вещественным составом привозного загрязненного грунта, который, как правило, перекрывает поверхность почв в районах строительства. Пониженные содержания ПАУ в почвах агроландшафтов объясняются их ежегодной распашкой, приводящей к турбации и последующей гомогенизации поверхностного слоя, а в старых жилых кварталах — более благоприятными условиями разложения и минерализации органических веществ. Отношение Σ_z/Σ_n ПАУ в почвах

первых трех зон (табл. 2) составляет 0.4–0.55. Это говорит о значительном участии в их загрязнении незамещенных высококольчатых техногенных ПАУ. Величина Σ_z/Σ_n в почвах новостроек, рекреационной и сельскохозяйственной зон составляет 1.3–1.5, что свидетельствует о преобладании в них, аналогично фоновым почвам, замещенных низкокольчатых ПАУ природного генезиса.

Повышенное суммарное содержание углеводородов в почвах рекреационной зоны (6117 нг/г) говорит об их значительном загрязнении. Поэто-

Таблица 3. Коэффициенты концентрации ПАУ в почвах различных функциональных зон ВАО Москвы

ПАУ (токсичный эквивалент)	Крупные автомагистрали и промзоны	Внутрирайонные улицы	Старые жилые кварталы	Новостройки	Рекреационная	Сельскохозяйственная
Гомологи						
Нафталина (0.001)	21.9	26.7	55.4	147	34.7	46.8
Бензфлуоренов	32.3	50.7	48.6	51.4	86.2	62.4
Фенантрена (0.001)	11.3	8.15			38.5	34.1
Хризена (0.01)	19.2	6.08			8.37	
Пирена (0.001)	59.1	35.4	16.0	202	57.0	36.0
Незамещенные						
Пирен (0.001)	174	147	216	27.9	101	108
Тетрафен	6.75	74.6	25.6	25.2	20.0	54.6
Бенз(а)антрацен (0.1)	29.5	9.62	—	—	11.6	—
Нафтофлуорантен	30.8	8.86	—	—	11.6	—
Флуорантен (0.001)						
Бенз(а)пирен (1)	330	169	129	31.8	210	16.4
Перилен (0.001)	29.4	63.7	—	157	10.7	24.8
Бенз(к)флуорантен (0.1)	49.3	128	46.5	24.2	52.0	55.8
Бенз(е)пирен (0.01)						
Бенз(g,h,i)перилен (0.01)	68.2	45.3	12.0	11.1	27.4	29.7
Антрацен	24.4	66.2	—	155	6.62	7.28
Коронен (0.001)	64.1	0.00	—	200	35.3	—
Σ замещенных	25.2	21.7	18.9	64.4	43.5	35.6
Σ незамещенных	80.4	76.5	49.3	61.9	46.6	36.4
Общая Σ = Σз + Σн	48.0	44.3	31.4	63.4	44.8	35.9

му при оценке состояния урбанизированных почв они не должны использоваться в качестве “условно-фоновых городских эталонов”, как это сделано, например, в работе Агапкиной с соавт. [1].

Состав ПАУ в почвах разных функциональных зон проанализирован по группам их “кольчатости” (рис. 2). Наиболее простые 2–3-кольчатые полиарены играют заметную роль в составе полиаренов в почвах агроландшафтов (48.5%) и рекреационной зоны (43.2%). В новых и старых жилых кварталах их вклад в общую сумму ПАУ составляет 29–30%. Высокое содержание низкокольчатых ПАУ в почвах ряда функциональных зон города и

в фоновых почвах Подмосквья объясняется их поступлением с атмосферными осадками. По данным Габова с соавт. [4], характерной особенностью состава атмосферных осадков и лизиметрических вод таежных экосистем является присутствие в них только низкомолекулярных ПАУ: фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена и хризена, массовая доля которых от суммы полиаренов составляет 97–99%.

Более сложные 4–5-кольчатые структуры доминируют в почвах промзон и крупных автомагистралей (72.4%), а также внутрирайонных улиц (68.4%) и старых жилых кварталов (68.0%). В дру-

гих зонах их количество близко к 50%. Многоядерные 6–7-кольчатые ПАУ встречаются в заметных количествах только в почвах новостроек (21.5%). При этом вклад бенз(g,h,i)перилена, который является индикатором автомобильных выбросов [25], закономерно уменьшается от 5.9% в почвах промзон и автомагистралей до 0.7% в почвах новостроек.

Содержание отдельных структур и их суммы в городских почвах характеризуется невысокой по сравнению с фоном пространственной изменчивостью. Величина C_v в среднем составляет 20–30%. Наибольшие значения C_v (64.3–42.4%) обнаружены у бенз(e)пирена, флуорантена, нафтофлуорантена, хризена. В почвах транспортной и рекреационной зон выявлены локальные аномально высокие концентрации ряда полиаренов, выходящие за границы доверительного интервала $\pm 3\sigma$.

По результатам проведенных в 2000 г. исследований почв придорожных экосистем ВАО Москвы [16], сумма ПАУ в зоне влияния крупных автомагистралей составила в среднем 6170 нг/г, а БП – 637 нг/г. Если первая величина близка к современному уровню, который оценивается нами в 6547 нг/г (табл. 2), то вторая – в 1.76 раза меньше. Отсюда следует, что в почвах транспортной зоны накопление БП преобладает над его выносом. В фоновых же условиях происходит достаточно быстрое разрушение БП и его вынос из поверхностного слоя почв [19, 28]. Еще более контрастные различия выявлены между содержанием ПАУ в почвах агроландшафтов ВАО Москвы и пахотными дерново-подзолистыми почвами ближнего пригорода Восточного Подмоскovie [17] – 4905 и 1014 нг/г соответственно. При этом в составе ПАУ пахотных почв ближнего Подмоскovie преобладает замещенный и незамещенный пирен (18.1% и 17.3% от суммы ПАУ соответственно), тогда как в пахотных почвах ВАО – фенантрен и незамещенный пирен (20.8 и 18.3%). Полученная нами сумма 16 ПАУ в почвах рекреационной зоны в 2.2 раза превосходит сумму 15 ПАУ, равную 2770 ± 1380 нг/г, в дерново-подзолистых почвах трех крупных лесопарков Москвы – Сокольниках, Тимирязевском, Измайловском [11], что можно объяснить близостью опробованных нами парков к промзонам и автомагистралям. Основными загрязнителями парковых почв являются флуорантен, пирен и фенантрен (18.4–12.2% от суммы ПАУ).

Сравнение уровней содержания ПАУ в почвах различного функционального назначения с фоновыми (табл. 3) показало, что наиболее высокие значения коэффициентов концентрации K_c суммы ПАУ имеют антропогенно-преобразованные почвы новостроек (63.4) и крупных автомагистралей и промзон (48.0). В новостройках наряду с гомологами пирена (202) доминируют техногенные

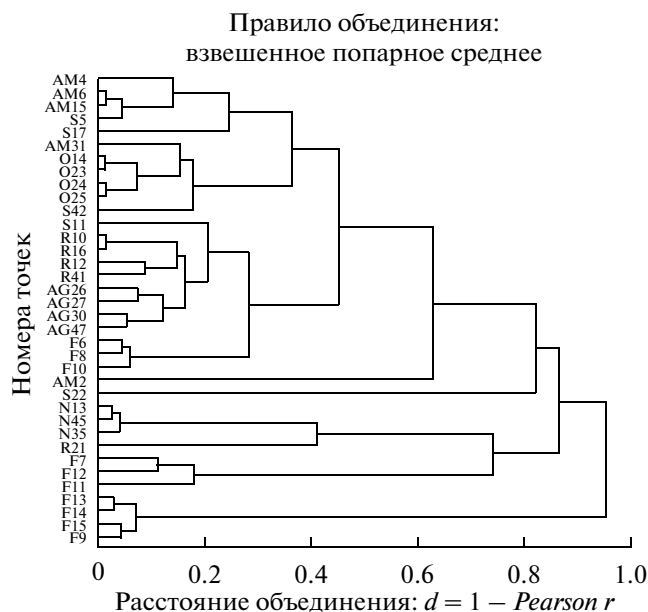


Рис. 3. Группировка точек опробования почв на территории ВАО по групповому составу ПАУ. Номер точки содержит буквенное обозначение функциональной зоны, указанное в табл. 2.

многоядерные ПАУ: коронен (200), перилен (157) и антантрен (155). Вблизи автомагистралей и в промзонах наиболее высокая степень накопления зафиксирована у БП (330) и незамещенного пирена (174). Наименьшие значения K_c суммы ПАУ обнаружены в почвах старых жилых кварталов (31.4) и сельскохозяйственной зоны (35.9). Для последней характерна также минимальная среди всех зон интенсивность накопления БП ($K_c = 16.4$).

Идентификация источников ПАУ в городских почвах. Состав ПАУ несет в себе информацию о специфических источниках выбросов. Петрогенные ПАУ поступают в почву в результате протечек нефти и нефтепродуктов, пиролитические образуются при неполном сгорании всех типов органических веществ. Очевидно, что эти два вида источников заметно различаются по составу ПАУ. Петрогенное (нефтяное) загрязнение отличается большим количеством легких ПАУ, тогда как для пиролитических источников характерно преобладание тяжелых ПАУ [30, 38, 45, 48].

Фенантрен (Phe), флуорантен (Flu) и пирен (Pyr) в атмосферных выпадениях обычно рассматриваются как типичные пирогенные продукты, полученные при высокотемпературной конденсации низкомолекулярных ароматических компонентов [39, 48, 52]. Содержание фенантрена при горении дерева и угля выше содержания антрацена приблизительно втрое, а Pyr/Flu изменяется от 0.6 до 1.1 практически для всех исследо-

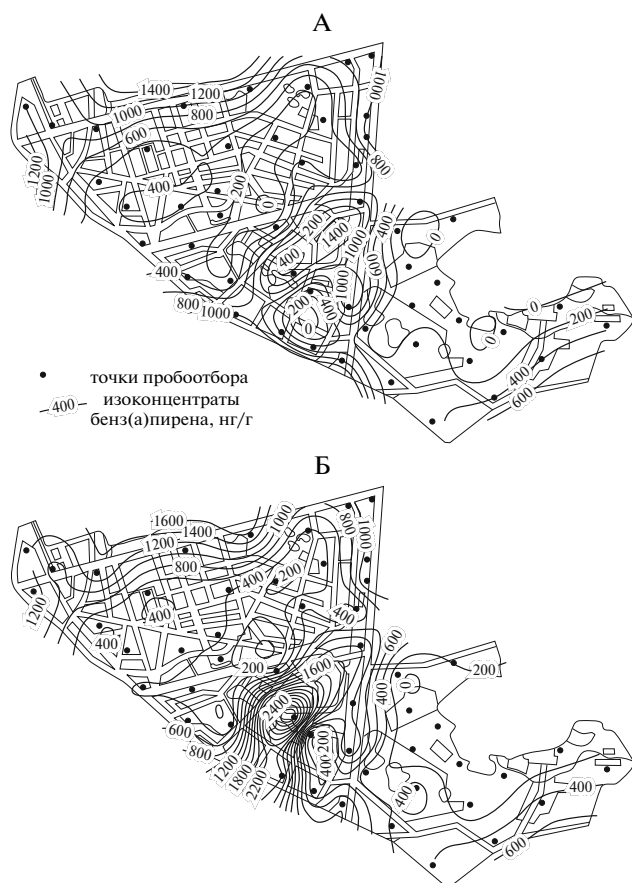


Рис. 4. Техногенные аномалии бенз(а)пирена в поверхностном горизонте почв ВАО Москвы по данным опробования 1990 (А) и 2006 (Б) гг.

ванных источников, кроме двигателей внутреннего сгорания, в выхлопных газах которых эта величина достигает до 1.5–1.7 [25].

В работе Юнкера с соавт. [53] установлены отношения концентраций различных ПАУ в основных источниках эмиссии, которые начали широко использоваться для определения происхождения ПАУ в городских почвах. Так, отношение между бенз(а)антраценом (BaA) и хризеном (Chr) индуцирует процессы горения: величина $BaA/(BaA + Chr) > 0.35$ означает сжигание древесины, травы или угля, 0.2–0.35 — сжигание жидкого топлива, а меньше 0.2 — наличие источника сырой нефти. Аналогичной цели служат отношения $Flu/(Flu + Phe)$ и $InP/(InP + BP)$, где InP — индено(1,2,3-сд)пирен, BP — бенз(а)пирен. Они диагностируют источник нефти, если первое отношение меньше 0.4, а второе меньше 0.2. Если оба показателя больше 0.5, это указывает на сжигание растительной массы или угля, промежуточные величины характерны для сжигания жидкого топлива.

Происхождение ПАУ в почвах определяется также по молекулярным индексам Phe/Ant для 3-кольчатых ПАУ и Flu/Pyg для 4-кольчатых, где Ant — антрацен [31]. Для пирогенных источников, как правило, $Phe/Ant < 10$ и $Flu/Pyg > 1$; значения первого индекса больше 15, а второго меньше 1 указывают на петрогенную природу ПАУ.

Изомеры BaA и Chr также используются для оценки расстояния до потенциальных источников ПАУ. Низкие величины BaA/Chr соответствуют источникам, находящимся на больших расстояниях, высокие — локальным источникам, таким как автотранспорт и промышленность [42]. Этот вывод следует из того, что бенз(а)антрацен во время атмосферного переноса разлагается путем фотолиза и окисления быстрее, чем его изомер хризен [49].

Неопределенность в значениях молекулярных отношений, используемых для идентификации источников ПАУ, резко возрастает в крупных городах с многопрофильной промышленностью. Как правило, загрязнение городских почв обусловлено комбинацией петрогенных и пиролитических источников. Первые могут быть связаны с эмиссией несгоревших смазочных масел в составе выхлопов автотранспорта и протечками нефти и нефтепродуктов. Вторые — с выбросами автомобильных двигателей, промышленных и мусоросжигающих предприятий, а также котельных. От точки к точке вклад этих источников меняется в зависимости от их удаленности, направления и скорости ветра, наличия естественных или искусственных преград, защищающих тот или иной участок от выпадения поллютантов. Кроме того, для некоторых точек изомерные отношения рассчитываются с большой погрешностью, что вытекает из невысокой точности определения отдельных полиаренов — порядка 15–25% [2, 30, 37, 40, 41]. По этим причинам парные отношения полиаренов не могут дать надежной информации о роли различных источников в загрязнении городских почв.

В этих условиях более перспективной представляется обобщенная характеристика источников загрязнения почв в каждой функциональной зоне, которая может быть выполнена с помощью кластерного или факторного анализа группового состава ПАУ в точках опробования [40, 44, 49]. Результаты кластерного анализа данных о содержании 17 индивидуальных ПАУ в почвах ВАО Москвы свидетельствуют о том, что почти все выделенные функциональные зоны имеют свой специфический состав полиаренов (рис. 3). На дендрограмме четко обособлены три группы фоновых почв (тт. F6–F15). Группу парковых (тт. R10, R12, R16, R41) и агропочв (тт. AG26, AG27, AG30, AG47) дополняет т. S11, расположенная на территории детского сада и отнесенная

к зоне внутрирайонных улиц. Почвы новостроек также образуют собственную группу (тт. N13, N35, N45), в которую входит т. R21 в рекреационной зоне на ул. Жемчужовой, где недавно были проведены работы по ее благоустройству.

Менее четко на дендрограмме выделяются зоны внутрирайонных улиц, крупных автомагистралей и промзон. Часть точек из этих зон образует собственную группу (тт. AM4, AM6, AM15, S5, S17), другая часть (т. S42 на ул. Красный Казанец и т. AM31 в месте пересечения МКАД и Казанской железной дороги) входит в одну группу с почвами старых жилых кварталов (тт. O14, O23—O25). И, наконец, т. AM2 у м. Шоссе Энтузиастов и т. S22 у м. Выхино имеют резко отличный от других точек состав ПАУ, обусловленный совместным влиянием промзон и крупных авто- и железнодорожных артерий города.

По результатам кластерного анализа можно сделать следующие выводы. Во-первых, каждая функциональная зона обладает достаточно определенным составом полиаренов, характеризующим их основные источники. Во-вторых, объединение в одну зону крупных автомагистралей и промышленных предприятий нецелесообразно, так как по составу ПАУ они заметно различаются. В-третьих, выделение зоны внутрирайонных улиц неоправданно: здесь отсутствуют собственные значимые источники загрязнения и содержание ПАУ в почвах этой зоны определяется близостью источников из соседних зон.

Техногенные аномалии БП и их динамика в городских почвах. Результаты картографирования содержания БП в поверхностном горизонте почв исследуемой территории в 1990 и 2006 гг. выявили неоднородную, достаточно контрастную пространственную структуру загрязнения этим полиареном (рис. 4) и позволили определить темп его накопления за 16-летний период наблюдений.

Согласно данным 1990 г. (рис. 4А), в почвах округа сформировались две хорошо выраженные техногенные аномалии БП, которые занимают центральную и северную части рассматриваемой территории. Аномалия в центральной части округа (западнее МКАД, между ул. Рассветная аллея и Красный Казанец) сформирована под влиянием промышленных зон “Перово”, “Выхино” и “Гайворово”. Содержание БП в ней от 600 до 1400 нг/г и выше, что составляет от 30 до 70 ПДК. Такие же концентрации БП обнаружены в северной аномалии, которая обязана своим появлением промзонам “Соколиная гора”, “Серп и Молот” и “Карачарово”, а также крупной автомагистрали — шоссе Энтузиастов. На остальной части изучаемой территории содержание БП в почвах колеблется в пределах от 0 до 400 нг/г.

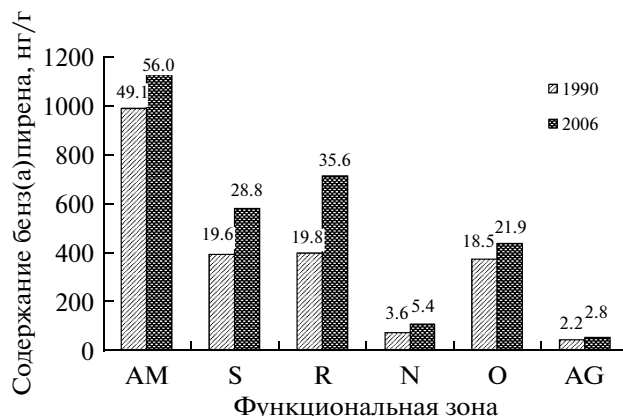


Рис. 5. Содержание БП и коэффициенты его экологической опасности K_0 (цифры над столбцами) в почвах функциональных зон ВАО Москвы. Обозначения зон см. в табл. 2.

Через 16 лет, в 2006 г. ранее выявленные техногенные аномалии БП в почвах еще более усилили свою интенсивность (рис. 4Б). Центральная аномалия БП существенно изменила свою форму — несколько максимумов объединились в один, в центре которого концентрация БП увеличилась до 3000 нг/г, достигнув 150 ПДК. При этом размеры аномалии остались на прежнем уровне. В северной аномалии, расположенной вдоль шоссе Энтузиастов, содержание БП достигло 1600 нг/г, то есть 80 ПДК, она захватила большие площади жилых массивов округа и всю зону отдыха “Терлецкие пруды”. На остальной территории округа содержание БП в почвах изменилось незначительно.

По данным наблюдений 1990 и 2006 гг. был рассчитан ежегодный прирост содержания БП в поверхностном горизонте почв территории округа. Максимальная скорость прироста БП в почвах, равная 150 нг/г в год, установлена в центральной техногенной аномалии, расположенной между ул. Рассветная аллея, Красный Казанец и МКАД. Почвы в центре северной аномалии, приуроченной к шоссе Энтузиастов, имеют среднюю скорость прироста БП до 30 нг/г в год, краевые части — до 10–20 нг/г. На остальной территории округа отмечается неодинаковая, но в целом небольшая скорость прироста БП в почвах, которая колеблется в пределах 0.2–5.6 нг/г в год. Вблизи МКАД и других крупных автомагистралей она возрастает до 6.4–10.0 нг/г в год. Минимальный ежегодный прирост БП — 0.2–0.7 нг/г — имеют почвы восточной части округа в новом жилом районе Новокосино и в долине р. Рудневка. Накопление БП в почвах происходит на биохимическом, сорбционном и щелочном барьерах, емкость которых постоянно увеличивается в результате антропогенной трансформации физико-

химических свойств поверхностных горизонтов [12, 15].

По среднему ежегодному приросту БП в почвах функциональные зоны округа образуют следующий ряд: крупные автомагистрали и промзоны (8.13 нг/г) > внутрирайонные улицы (5.18) > старые жилые кварталы (3.95) > рекреации (3.39) > новостройки (2.12) > агроландшафты (0.67). Выявлены две аномальные точки с экстремально высокими значениями прироста, равными 125 (в зоне отдыха на ул. Жемчужовой) и 95 нг/г в год (м. Выхино).

Эколого-геохимическая оценка загрязнения почв ПАУ. В связи с тем, что БП является наиболее опасным полиареном, проведено сравнение его средних содержаний в почвах различных функциональных зон с ПДК [7] и рассчитаны коэффициенты экологической опасности K_o относительно этого норматива (рис. 5). По данным опробования 1990 г., максимум $K_o = 49.1$ находился в зоне крупных автомагистралей и промзон, минимум — в агроландшафтах и новостройках ($K_o = 2.2–3.6$). К 2006 г. эти коэффициенты увеличились, причем наиболее сильно (почти вдвое) в рекреационной зоне — с 19.8 до 35.6 и в полтора раза — на внутрирайонных улицах. В целом на территории округа превышение норматива БП в почвах достаточно высокое и составляет 32.2 ПДК, что свидетельствует об опасной экологической обстановке, сложившейся в округе. Наиболее высокий уровень опасности загрязнения почв БП ($K_o = 56$) существует вблизи крупных автомагистралей и в промзонах, наименьший — в сельскохозяйственной зоне ($K_o = 2.8$). Тенденция усиления загрязнения почв БП также очевидна — за 16-летний период величина K_o в среднем выросла почти в 1.3 раза.

Эколого-геохимическое состояние почв округа в 1990 г. по содержанию БП характеризуется двумя наиболее высокими категориями загрязнения: чрезвычайно опасной (более 5 ПДК) и опасной (2–5 ПДК), которые занимают 94% площади округа. Допустимую степень загрязнения БП (1–2 ПДК) в 1990 г. имели лишь 6% площади почв в рекреационной и сельскохозяйственной зонах. В 2006 г. площадь двух первых категорий загрязнения увеличилась до 96%.

При отсутствии санитарно-гигиенических нормативов для остальных полиаренов опасность загрязнения ими почв можно оценить путем вычисления в каждой точке опробования их канцерогенного потенциала, равного сумме токсичных эквивалентов индивидуальных ПАУ по отношению к БП. Токсичный эквивалент индивидуального ПАУ вычислялся как произведение его концентрации на соответствующий коэффициент эквивалентности Keq (табл. 3). Значения Keq взяты из работы Мэлколма и Добсона [43], поскольку

ку они согласуются в результатами последующих токсикологических тестов других авторов и определены для 13 из 17 рассматриваемых ПАУ.

Учет всего комплекса ПАУ позволил уточнить оценку экологической опасности ПАУ в почвах округа на 2006 г., полученную для БП (рис. 5). В трех зонах округа (внутрирайонные улицы, рекреационной и сельскохозяйственной) значения K_o увеличились очень существенно — в 1.5–1.7 раза. В новых и старых жилых кварталах прирост K_o за счет учета всего комплекса ПАУ составил 30 и 6% соответственно, а на крупных автомагистралях и в промзонах он остался практически неизменным.

ВЫВОДЫ

1. В поверхностном слое (0–15 см) почв ВАО Москвы и фоновых почв Мещерской равнины выявлены ассоциации ПАУ, содержащие сложную смесь 2–7-ядерных структур, состоящих из 12 незамещенных полиаренов и 5 замещенных гомологов.

Общая сумма ПАУ в фоновых почвах составляет 136.5 нг/г. Наибольший вклад в спектр ПАУ вносят малоядерные структуры преимущественно природного генезиса — нафталин, бензфлуорены, фенантрен, хризен и замещенный пирен. Кларк отдельных полиаренов колеблется от 3.4 (БП) до 30 нг/г (фенантрен). Высококольчатые ПАУ в фоновых почвах присутствуют в небольшом количестве, их общее содержание в 1.5 раза меньше, чем гомологов.

2. Городские почвы под воздействием техногенных источников загрязнения накапливают ассоциацию ПАУ, состоящую преимущественно из многоядерных полиаренов. Общая сумма ПАУ в почвах составляет 5385 нг/г, что почти в 40 раз превышает их фоновый уровень. При этом незамещенные углеводороды накапливаются вдвое интенсивнее, чем гомологи: для первых $K_c = 55.4$, для вторых — 28.2. Среди полиаренов доминируют пирены со средним содержанием 1639 нг/г (30.4%), на втором месте — БП, кларк которого составляет 644 нг/г (12% от суммы ПАУ). Аккумуляция полиаренов происходит на биогеохимическом, сорбционном и щелочном барьерах в поверхностном слое почв.

3. Содержание суммы ПАУ в почвах зон различного функционального назначения варьирует от 4288 (старые жилые кварталы) до 8655 нг/г (новостройки). Как показал кластерный анализ, почвы каждой зоны характеризуются устойчивым составом полиаренов, который отражает специфическую комбинацию источников загрязнения. В почвах крупных автомагистралей, промзон и внутрирайонных улиц доминируют многоядерные ПАУ: незамещенный пирен, БП и бенз(к)флуорантен (22–13.8% от суммы ПАУ). В

почвах новостроек преобладают замещенный пирен (30.6%) и нафталин (21.9%), а в зоне старых жилых кварталов — незамещенный пирен (41.8%) и нафталин (16.7%). В составе ПАУ почв рекреационной зоны наиболее велика доля фенантрена и бензфлуоренов (18.9–17.1%), а сельскохозяйственной зоны — фенантрена (20.8%) и незамещенного пирена (18.3%).

4. Пространственно-временную структуру загрязнения почв отражают карты техногенных аномалий БП, построенные по данным 1990 и 2006 гг. На них выделяются две контрастные аномалии в центральной и северной частях округа, образовавшиеся под воздействием промзон и крупных автомагистралей. В 1990 г. содержание БП в них варьировало от 600 до 1400 нг/г (30–70 ПДК). Через 16 лет оно увеличилось в центральной аномалии до 3000 нг/г и достигло 150 ПДК. Максимальная скорость прироста БП в почвах, равная 150 нг/г в год, приурочена к центральной техногенной аномалии. Повышенную среднюю скорость прироста БП (до 30 нг/г в год) имеют почвы в центре северной аномалии вдоль шоссе Энтузиастов. Скорость прироста в краевых частях аномалий составляет 10–20 нг/г, а вблизи МКАД и других крупных автомагистралей — 6.4–10.0 нг/г в год. Минимальный ежегодный прирост БП имеют почвы на востоке округа, расположенные за МКАД.

5. Оценка опасности загрязнения почв округа БП показала, что наиболее высокие превышения ПДК ($K_0 = 56.0$) приурочены к почвам крупных автомагистралей и промзон. Существенное превышение содержания БП над нормативом установлено в почвах рекреационной зоны ($K_0 = 35.6$) и внутрирайонных улиц (28.8), а наименьшее — в почвах сельскохозяйственной зоны ($K_0 = 2.8$). Учет токсичности всей группы ПАУ привел к увеличению в 1.5–1.7 раза показателя K_0 в трех зонах округа — внутрирайонных улиц, рекреационной и сельскохозяйственной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агапкина Г.И., Чиков П.А., Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Фешин Д.Б., Буханько Н.Г., Балашова С.П. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Москвы // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2007. № 3. С. 38–46.
2. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.
3. Битюкова В.Р., Слободской Д.И. Изменение территориальной структуры промышленного загрязнения Москвы в 90-е годы // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2003. № 2. С. 50–59.
4. Габов Д.Н., Безноси́ков В.А., Кондратенко Б.М., Яковлева Е.В. Закономерности формирования полициклических ароматических углеводородов в почвах северной и средней тайги // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1334–1343.
5. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Чернянский С.С., Алексеева Т.А., Ковач Р.Г. Формы и факторы накопления полициклических ароматических углеводородов в почвах при техногенном загрязнении (Московская область) // Почвоведение. 2004. № 7. С. 804–818.
6. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. А.Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 192 с.
7. 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.
8. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы (генезис, география, рекультивация) / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Ойкумена, 2003. 266 с.
9. Инженерная экология и экологический менеджмент / Под ред. Н.И. Иванова. М.: Логос, 2002. 528 с.
10. Касимов Н.С. Методология и методика ландшафтно-геохимического анализа городов. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. С. 6–39.
11. Козут М.Б., Шульц Э., Галактионов А.Ю., Титова Н.А. Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов в гранулоденсиметрических фракциях почв парков Москвы // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1182–1189.
12. Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Антропогенная трансформация физико-химических свойств городских почв и ее влияние на накопление свинца / II Междунар. научная конф. “Современные проблемы загрязнения почв”. М.: Ф-т почвоведения МГУ, 2007. С. 123–127.
13. Краснопеева А.А. Углеводородные геохимические поля в ландшафтах и их диагностика. Автореф. дис. ... к.г.н. М.: Географ. ф-т МГУ, 2009. 23 с.
14. Лодыгин Е.Д., Чуков С.Н., Безноси́ков В.А., Габов Д.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Васильевского острова (Санкт-Петербург) // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1494–1500.
15. Никифорова Е.М. Геохимические барьеры в почвах городских экосистем (на примере Москвы). Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / Под ред. Н.С. Касимова, А.Е. Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 278–289.
16. Никифорова Е.М., Алексеева Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах придорожных экосистем Москвы // Почвоведение. 2002. № 1. С. 47–58.
17. Никифорова Е.М., Алексеева Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах пригород-

- ных агроландшафтов Восточного Подмосквья // Почвоведение. 2005. № 11. С. 1366–1380.
18. Никифорова Е.М., Козин И.С., Цирд К. Особенности загрязнения городских почв полициклическими ароматическими углеводородами в связи с влиянием отопления // Почвоведение. 1993. № 1. С. 91–102.
 19. Никифорова Е.М., Теплицкая Т.А. Техногенные геохимические аномалии тяжелых углеводородов в почвах северо-запада Русской равнины // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 1979. № 5. С. 32–45.
 20. О состоянии окружающей природной среды Москвы в 1997 году. Государственный доклад / Под ред. А.Г. Ишкова. М.: Прима-пресс, 1998. 314 с.
 21. Павлова Н.А. О стабильности бенз(а)пирена в почве // Гигиена населенных мест. Киев, 1980. № 19. С. 113–116.
 22. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека. Гигиенические нормативы ГН 1.1.725-98.
 23. Ликовский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 208 с.
 24. Почва, город, экология / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Фонд за экологическую грамотность, 1997. 320 с.
 25. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
 26. Тонкопий Н.И., Шестопалова Г.Е., Розанова В.Я. Некоторые факторы, определяющие деградацию бенз(а)пирена в почве // Канцерогенные вещества в окружающей среде. М., 1979. С. 65–68.
 27. Чернянский С.С., Волосатова Ю.В., Краснопеева А.А. Особенности формирования аномалий полиароматических углеводородов в почвенном покрове // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2007. № 2. С. 31–37.
 28. Шилина А.И., Ванеева Л.В., Журавлева А.В. Время жизни бенз(а)пирена в почве при внесении его с частицами почвенной пыли // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1980. С. 100–105.
 29. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 327 с.
 30. Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R., Thevenot D.R. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France) // Sci. Total Environment. 2005. V. 337. P. 223–239.
 31. Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T., Bellocq J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment // Estuarine Coastal and Shelf Science. 1998. V. 47. P. 77–90.
 32. Bu Q.W., Zhang Z.H., Lu S., He F.P. Vertical distribution and environmental significance of PAHs in soil profiles in Beijing, China // Environ. Geochemistry and Health. 2008. V. 31. P. 119–131.
 33. Dai J., Li S., Zhang Y., Wang R., Yu Y. Distributions, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil at Ji'nan city, China // Environ. Monit. Assess. 2008. V. 147. P. 317–326.
 34. Dickhut R.M., Canuel E.A., Gustafson K.E., Liu K., Arzayus K.M., Walkers E., Edgecombe G., Gaylor M.O., Macdonald E.H. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 4635–4640.
 35. Fengpeng H.E., Zhang Z., Wan Y., Lu S., Wang L., Bu Q. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Beijing and Tianjin region: Vertical distribution, correlation with TOC and transport mechanism // J. of Environmental Sciences. 2009. V. 21. P. 675–685.
 36. Howsam M., Jones K.C., Ineson P. Dynamics of PAH-deposition, cycling and storage in the mixed, deciduous (Quercus-Fraxinus) woodland ecosystem // Environ. Pollut. 2001. V. 113. P. 163–176.
 37. Jiang Y.-F., Wang X.-T., Wang F., Jia Y., Wu M.-H., Sheng G.-Y., Fu J.-M. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China // Chemosphere. 2009. V. 75. P. 1112–1118.
 38. Johnsen A.R., Karlson U. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation // Appl. Microbial Biotechnol. 2007. V. 76. P. 533–543.
 39. Khalili N.R., Scheff P.A., Holsen T.M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions // Atmos. Environ. 1995. V. 29. P. 533–542.
 40. Liu Y., Chen L., Zhao J., Wei Y., Pan Z., Meng X.-Z., Huang Q., Li W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Shanghai, China: concentrations, distribution and sources // Organic Geochemistry. 2010. V. 41 (4). P. 355–362.
 41. Ma L., Chu S., Cheng H., Wang X., Liu X., Xu X. Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in subsoil from outskirts of Beijing, People's Republic of China // Geoderma. 2005. V. 129. P. 200–210.
 42. Mai B., Qi S., Zeng E.Y., Yang Q., Zhang G., Fu J., Sheng G., Peng P., Wang Z. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region of Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis // Environmental Science Technology. 2003. V. 37. P. 4855–4863.
 43. Malcolm H.M., Dobson S. The calculation of an environmental assessment level (EAL) for atmospheric PAHs using relative potencies. Department of the Environment, London, UK, 1994. P. 34–46.
 44. Morillo E., Romero A.S., Madrid L., Villaverde J., Maqueda C. Characterization and sources of PAHs and potentially toxic metals in urban environments of Sevilla (Southern Spain) // Water, Air, and Soil Pollution. 2008. V. 187. P. 41–51.

45. *Morillo E., Romero A.S., Maqueda C., Madrid L., Ajmone-Marsan F., Grcman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S., Villaverde J.* Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities // *J. of Environmental Monitoring*, 2007. V. 9. P. 1001–1008.
46. *Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M., Blanchard M., Chevreuil M.* Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine river basin, France // *Chemosphere*. 2004. V. 55. P. 555–565.
47. *Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R.* Sources of fine organic aerosol 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks // *Environmental Science Technology*. 1993. V. 27. P. 1892–1904.
48. *Soclo H.H., Garrigues P., Ewald M.* Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas // *Marine Pollution Bull.* 2000. V. 40. P. 387–396.
49. *Wang D.-G., Yang M., Jia H.-L., Zhou L., Li Y.-F.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2009. V. 56. P. 173–180.
50. *Wang G., Mielke H.W., Quach V., Gonzales C., Zhang Q.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals in New Orleans soils and sediments // *Soil Sediment Contam.* 2004. V. 13. P. 313–327.
51. *Wang K., Shen Y., Zhang S., Ye Y., Shen Q., Hu J., Wang X.* Application of spatial analysis and multivariate analysis techniques in distribution and source study of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoil of Beijing, China // *Environ. Geol.*, 2009. V. 56. P. 1041–1050.
52. *Wilcke W., Krauss M., Safronov G., Kaupenjohann M., Fokin A.D.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the Moscow region – Concentrations, temporal trends, and small-scale distribution // *J. of Environmental Quality*. 2005. V. 34 (5) . P. 1581–1590.
53. *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. V. 33. P. 489–515.