

УДК 631.417.2

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ГОРОДСКИХ ПОЧВАХ, ЗАПЕЧАТАННЫХ АСФАЛЬТОМ

© 2020 г. Е. М. Никифорова^{1,*}, академик РАН Н. С. Касимов¹, Н. Е. Кошелева¹

Поступило 16.01.2020 г.

После доработки 16.01.2020 г.

Принято к публикации 20.01.2020 г.

Впервые определено содержание 11 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в городских запечатанных почвах (экрanoземах) и асфальтобетоне дорожного покрытия Восточной Москвы. Среднее суммарное содержание ПАУ в экраноземах составляет 14.5 мг/кг, что в 4.5 раза выше, чем в незаасфальтированных почвах и в 142 раза выше, чем в фоновых почвах. Аккумуляции под асфальтом имеют нафталиновый тип загрязнения ПАУ, в фоновых дерново-подзолистых почвах доминирует фенантрен. Максимум суммы ПАУ наблюдается под слоем асфальта в гумусово-аккумулятивном горизонте АУг. Техногенные аномалии с высоким и очень высоким содержанием бенз(а)пирена (0.25–0.5 и >0.5 мг/кг, или 12.5–25 и >25 ПДК) приурочены к экраноземам транспортно-рекреационной зон. Вскрытие асфальта приведет к изменению окислительно-восстановительных условий и усилению миграционной способности ПАУ, что создаст угрозу для здоровья горожан при их включении в биологический круговорот и пищевые цепи.

Ключевые слова: ПАУ, запечатанные почвы, анаэробные условия, асфальтобетон, техногенные аккумуляции

DOI: 10.31857/S2686739720030123

В городах природные почвы сильно видоизменяются под влиянием антропогенного воздействия, их поверхность обычно закрывается искусственными покрытиями, застраивается зданиями и сооружениями. В России такие запечатанные почвы называют экраноземами [1], за рубежом – sealed soils [2]. В крупных городах мира они занимают до 70–90% площади, но их свойства, особенности функционирования и уровень загрязнения еще изучены слабо.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, или полиарены), поступающие из атмосферы с газопылевыми выбросами в городские почвы, обладают высокой токсичностью и канцерогенностью [3, 4]. Это органические соединения, в химической структуре которых присутствуют конденсированные бензольные кольца. Выделяют низко- (с 2–4 кольцами) и высокомолекулярные (5 и более колец) ПАУ. Экраноземы наследуют ПАУ от незапечатанных почв. После запечатывания ПАУ вместе с дорожной пылью поступают в профиль экраноземов по трещинам в асфальте во время дождей. Разрушение асфальто-

бетона начинается уже в первые годы его эксплуатации – в гумидной зоне проектный срок износа покрытия составляет 10 лет. В Москве и других городах России ПАУ изучались только в открытых (незаасфальтированных) почвах [5].

Цель данной работы – определить источники, содержание и особенности распределения ПАУ в экраноземах по сравнению с открытыми и фоновыми почвами на примере Восточной Москвы. Актуальность работы обусловлена высокой экологической опасностью, связанной с усиленным накоплением ПАУ в анаэробных условиях, которые возникают под слоем асфальта и при которых они могут сохраняться в почвах несколько десятков и даже сотен лет [6]. При снятии искусственных покрытий и восстановлении естественных экосистем [2] накопившиеся в экраноземах ПАУ могут мигрировать, включаться в биологический круговорот и пищевые цепи, что создаст угрозу для здоровья населения. Однако количественные данные о накоплении ПАУ в экраноземах отсутствуют.

Основными источниками ПАУ в экраноземах являются промышленные и транспортные выбросы, включая частицы шин, тормозных колодок и дорожного покрытия. В Европе автотранспорт составляет 23.8% от всех выбросов ПАУ, из них 82.5% приходится на нафталин, вклад про-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: nikiforova_geo@mail.ru

Таблица 1. Содержание ПАУ (мг/кг) и % от их суммы в асфальтобетоне дорожных покрытий в ВАО Москвы

| Показатель | Дифенил | Гомологи нафталина | Флуорен | Фенантрен | Антрацен | Хризен | Пирен | Тетрафен | Бенз(а)-пирен | Бенз(ghi)-перилен | Перилен | Сумма ПАУ |
|----------------|---------|--------------------|---------|-----------|----------|--------|-------|----------|---------------|-------------------|---------|-----------|
| Среднее | 14.3 | 61.0 | 4.99 | 6.64 | 0.27 | 0.87 | 1.92 | 1.42 | 0.187 | 1.63 | 0.19 | 93.5 |
| Min | 0 | 10.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.612 | 0.313 | 0.066 | 0 | 0 | 14.8 |
| Max | 33.3 | 85.4 | 12.7 | 24.1 | 0.901 | 1.39 | 2.69 | 2.76 | 0.338 | 5.22 | 0.755 | 128 |
| % от суммы ПАУ | 15.3 | 65.3 | 5.34 | 7.11 | 0.29 | 0.93 | 2.06 | 1.52 | 0.2 | 1.74 | 0.20 | 100 |

мышленных источников оценивается в 15.1% [7]. В Москве транспортные выбросы дают более 90% всех выбросов загрязняющих веществ [8].

Выбросы ПАУ от автотранспорта в составе частиц PM_{2.5} (диаметром 2.5 мкм) составляют 62.2%, вклад ПАУ, образующихся при износе дорожного покрытия, тормозных колодок и шин, оценивается в 22.1% и 19.3% соответственно [9]. В выбросах преобладают флуорантен, пирен, хризен, бенз[а]антрацен, бенз[а]пирен (БаП), бензо[б]флуорантен, бензо[hi]перилен, индено[1,2,3-cd]пирен и коронен. Наибольший вклад вносят выбросы грузовиков с дизельными двигателями, которые на 85% состоят из 4-кольчатых ПАУ [10]. У легковых автомобилей выбросы ПАУ в 4–5 раз меньше [11], в их составе преобладают высокомолекулярные ПАУ в мелкодисперсных частицах [12].

Значительные выбросы ПАУ дают мусоросжигательные заводы, нефтехимическая промышленность, черная металлургия и тепловые станции, работающие на угле или мазуте [2]. При низких температурах сжигания их отходов образуются ПАУ преимущественно с низкой молекулярной массой, а при высоких – высокомолекулярные [13].

ПАУ могут поступать в экраноземы из асфальтобетона дорожных покрытий, которые производятся на основе битума – органического вяжущего материала, представляющего собой твердые и полужидкие остатки перегонки нефти. В их составе присутствуют ПАУ, унаследованные от смол и асфальтенов нефти [14].

В основу работы положены данные почвенно-геохимической съемки экраноземов летом 2016 и 2017 гг. в южной части Восточного административного округа (ВАО) Москвы, которая испытывает значительную техногенную нагрузку со стороны автотранспорта и промышленности. Слой асфальта и верхний горизонт почв мощностью до 70 см опробовались во вскрышных ямах, заложенных городскими службами. Пробы отбирались в промышленной, транспортной, жилой и рекреационной зонах ВАО. Всего отобрано 30 проб почв и 4 пробы асфальтобетона, использовались также данные авторов с открытых участков почв ВАО и Национального парка “Мещера”, в 150 км к востоку от города. Содержание 11 ПАУ определялось методом низкотемпературной спектрофлуориметрии [15] на установке “Флюорат–Панорама” в лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ.

В пробах асфальтобетона, отобранных в разных функциональных зонах ВАО, обнаружено высокое содержание ПАУ с максимальными концентрациями низкомолекулярных структур (табл. 1): гомологов нафталина, дифенила, фе-

Таблица 2. Среднее содержание (над чертой) и пределы колебаний (под чертой) ПАУ, мг/кг (1) и % от их суммы (2) в фоновых почвах Мещеры, открытых и запечатанных почвах восточной Москвы

| ПАУ (кольчатость) | Фоновые почвы (n = 10) | | Открытые почвы (n = 26) | | Экраноземы (n = 22) | | | |
|------------------------|-------------------------|------|----------------------------|------|--------------------------|------|-----|-------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | Кс | Кэ |
| Дифенил (2) | — | — | — | — | <u>0.134</u> 0–1.41 | 0.93 | — | — |
| Гомологи нафталина (2) | <u>0.014</u> 0.7–1.9 | 13.7 | <u>0.494</u> 0.007–2.30 | 15.2 | <u>8.85</u> 0.023–109 | 61.0 | 632 | 17.91 |
| Фенантрен (3) | <u>0.056</u> 3.1–7.2 | 54.9 | <u>0.413</u> 0–2.61 | 12.7 | <u>2.35</u> 0–13.2 | 16.2 | 42 | 5.69 |
| Флуорен (3) | — | — | — | — | <u>0.306</u> 0–6.70 | 2.11 | — | — |
| Антрацен (3) | — | — | — | — | <u>0.144</u> 0–1.01 | 1.00 | — | — |
| Хризен (4) | <u>0.01</u> 0–1.5 | 9.8 | <u>0.081</u> 0–1.09 | 2.49 | <u>0.546</u> 0–2.78 | 3.77 | 55 | 6.74 |
| Пирен (4) | <u>0.01</u> 0–1.8 | 9.8 | <u>0.927</u> 0–5.22 | 28.5 | <u>0.457</u> 0–3.64 | 3.15 | 46 | 0.49 |
| Тетрафен (4) | <u>0.011</u> 0–2.1 | 10.8 | <u>0.203</u> 0–1.50 | 6.24 | <u>0.324</u> 0–2.11 | 2.23 | 29 | 1.60 |
| Бенз(а)пирен (5) | — | — | <u>0.644</u> 0.034–3.45 | 19.8 | <u>0.159</u> 0–0.585 | 1.09 | — | 0.25 |
| Перилен (5) | <u>0.001</u> 0–0.6 | 1.0 | <u>0.299</u> 0–3.77 | 9.18 | <u>0.128</u> 0–0.951 | 0.88 | 128 | 0.43 |
| Бенз(ghi)перилен (6) | — | — | <u>0.195</u> 0–1.57 | 5.99 | <u>1.101</u> 0–15.0 | 7.59 | — | 5.64 |
| % 2–4-кольчатых ПАУ | 99% | | 65% | | 90% | | | |
| Сумма ПАУ | <u>0.102</u> 0–7 | 100 | <u>3.26</u> 0–5215 | 100 | <u>14.5</u> 0.202–122 | 100 | 142 | 4.45 |

нантрена и флуорена (93% от суммы ПАУ). Судя по доминирующему полиарену, для асфальтобетона характерен нафталиновый тип загрязнения. Среднее содержание в асфальтобетоне бенз(а)пирена (БаП), одного из наиболее опасных ПАУ [4], превышает его ПДК в почвах (0.02 мг/кг) в 9 раз.

Профиль экраноземов ВАО представлен различными слоями и прослойками искусственного или природного генезиса с резкими переходами и довольно ровными границами. Обычно в экраноземах верхний горизонт отсутствует (срезан), остальные слои сильно видоизменены. Наиболее сильно трансформирован профиль экраноземов в промышленной и транспортной зонах, где полностью отсутствуют природные горизонты и доминируют техногенные слои. Анализ профильного распределения суммарного содержания

ПАУ в экраноземе промышленной зоны “Перово” показал ее убывание с глубиной. Максимальное содержание суммы ПАУ (128 мг/кг) обнаружено в дорожном покрытии. В расположенном ниже гумусово-аккумулятивном горизонте АУ_{гг} суммарное содержание ПАУ в 6 раз меньше (21.2 мг/кг), в нижней части профиля оно минимально – около 10 мг/кг.

В верхней части экраноземов восточной Москвы ПАУ представлены смесью 2–6-кольчатых полиаренов. Их сумма равна в среднем 14.5 мг/кг, что почти в 4.5 раза больше, чем в открытых почвах, и в 142 раза выше, чем в фоновых (табл. 2). В составе ПАУ преобладают низкомолекулярные структуры: гомологи нафталина (61.0% от суммы ПАУ) и фенантрен (16.2%). Высокомолекулярные ПАУ присутствуют в небольших ко-

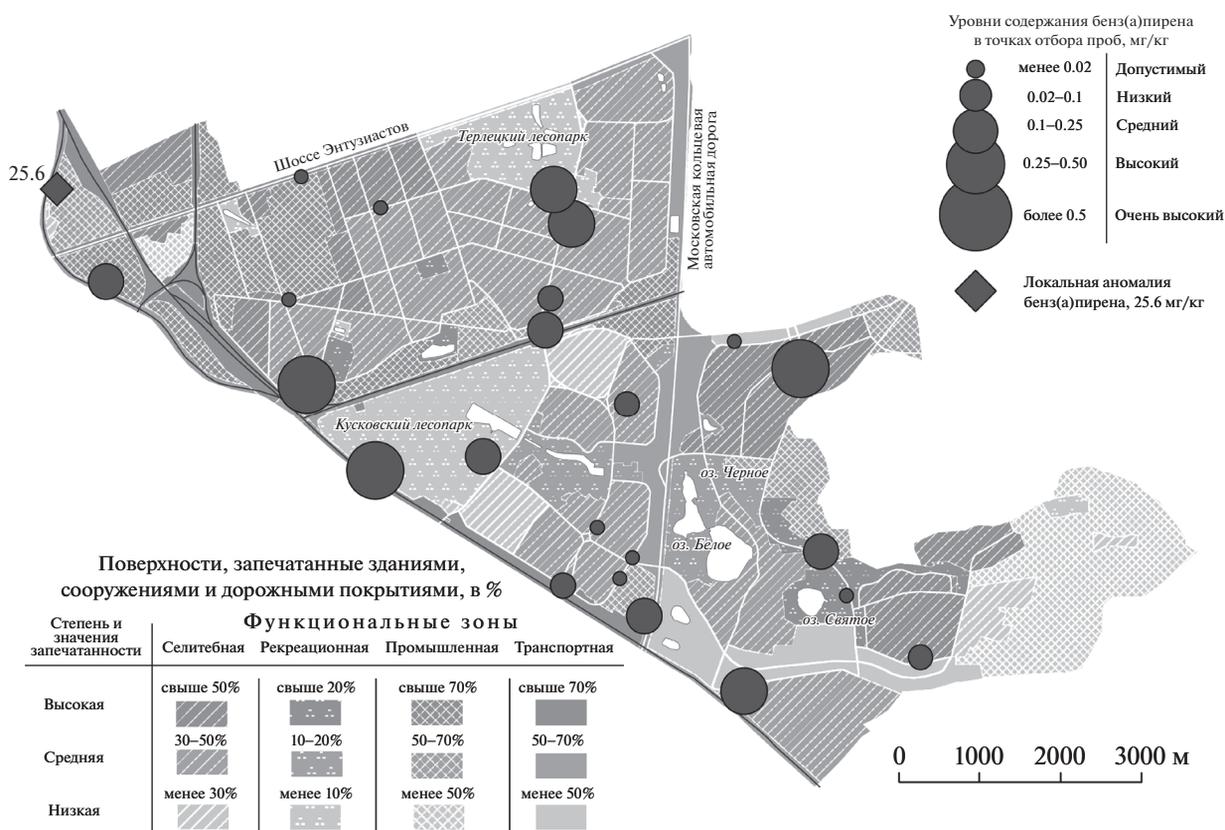


Рис. 1. Уровни содержания БаП в верхней части профиля экраноземов ВАО г. Москвы.

личествах, среди них доминирует бенз(ghi)периллен (7.6% от суммы ПАУ). Накопление ПАУ под асфальтом объясняется их консервацией гумусовыми кислотами почв в анаэробных условиях. Дополнительным фактором накопления ПАУ является слабопромывной водный режим, затрудняющий их выщелачивание из почвенного профиля.

Доля БаП в сумме ПАУ в среднем 1.1%, что объясняется преобладанием в экраноземах низкомолекулярных ПАУ, однако его среднее содержание в верхней части профиля экраноземов ВАО в 8 раз превышает ПДК. Техногенные аномалии с высоким и очень высоким содержанием БаП (0.25–0.5 и >0.5 мг/кг, т.е. 12.5–25 и >25 ПДК) обнаружены в экраноземах транспортной и рекреационной зон (рис. 1). Аномалии БаП со средним уровнем загрязнения (0.1–0.25 мг/кг) приурочены в основном к промышленным зонам с высокой и средней степенью запечатанности почв. Допустимый и низкий уровень загрязнения БаП характерен для селитебной зоны и небольших внутрирайонных улиц.

Таким образом, среднее содержание ПАУ в экраноземах Восточного округа Москвы в 4.5 раза выше, чем в открытых почвах, а содержание БаП в 8 раз превышает ПДК. Так как способность

экрanoземов к самоочищению весьма ограничена, это может иметь опасные экологические последствия при снятии асфальта. Как показали последние экспериментальные исследования [3], в анаэробных условиях ее можно усилить только с помощью специальных рекультиваций.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда: полевые и лабораторные исследования – по проекту № 14–27–00083–П, анализ и интерпретация данных – № 19–77–30004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокофьева Т.В., Мартыненко И.А., Иванников Ф.А. // Почвоведение. 2011. № 5. С. 611–623.
2. Levin M.J., Kim K.-H.J., Morel J.L., (eds). Soils within Cities. Global approaches to their sustainable management – composition, properties, and functions of soils of the urban environment. IUSS Working Group SUITMA IV, Catena-Schweizerbart, Stuttgart. 2017. 253 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89602-1>
3. Alegbeleye O.O., Opeolu B.O., Jackson V.A. // Environmental Management. 2017. V. 60 (4). P. 758–783. <https://doi.org/10.1007/s00267-017-0896-2>

4. *Nisbet C., LaGoy P.* // Regulatory Toxicology and Pharmacology. 1992. V. 16. P. 290–300.
5. *Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Nikiforova E.M., et al.* // Atmospheric Chemistry and Physics. 2017. V. 17. P. 2217–2227.
<https://doi.org/10.5194/acp-17-2217-2017>
6. *Чернянский С.С., Алексеева Т.А., Геннадиев А.Н. и др.* // Почвоведение. 2001. № 11, С. 1312–1322.
7. *Shen H., Huang Ye., Wang R., et al.* // Environ Sci Technol. 2013. V. 47(12). P. 6415–6424.
<https://doi.org/10.1021/es400857z>
8. Доклад “О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2017 году” / Под ред. А.О. Кульбачевского. М.: ДПиООС, 2018. 358 с.
9. *Fang X., Wu L., Zhang Q., et al.* // Transportation Research Part D: Transport and Environment. In press. Available online 28 March 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2018.02.021>
10. *Perrone M.G., Carbone C., Faedo D., et al.* // Atmospheric Environment. 2014. V. 82. P. 391–400.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.040>
11. *Ahmed T.M., Bergvall C., Westerholm R.* // Fuel. 2018. V. 214. P. 381–385.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.059>
12. *Pratt G.C., Herbrandson C., Krause M.J., et al.* // Atmospheric Environment. 2018. V. 179. P. 268–278.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.035>
13. *Morillo E., Romero A.S., Maqueda C., et al.* // Journal of Environmental Monitoring. 2007. V. 9. № 9. P. 1001–1008.
<https://doi.org/10.1039/B705955H>
14. *Ликовский Ю.И., Исмаилов Н.М., Дорохова М.Ф.* Основы нефтегазовой геоэкологии. М.: ИНФРА-М, 2015. 400 с.
<https://doi.org/10.12737/7682>
15. *Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А.* Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN URBAN SOILS SEALED WITH ASPHALT CONCRETE

E. M. Nikiforova^{a,#}, Academician of the RAS N. S. Kasimov^a, and N. E. Kosheleva^a

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: nikiforova_geo@mail.ru*

For the first time, the content of 11 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban sealed soils (Ekranozems) and asphalt concrete pavement in Eastern Moscow has been determined. The average total PAH content in Ekranozems is 14.5 mg/kg, which is 4.5 times higher than in non-sealed soils and 142 times higher than in background soils. They have naphthalene type of PAH pollution; in background sod-podzolic soils, phenanthrene dominates. The maximum amount of PAHs is observed under asphalt in the humus-accumulative horizon AYur. Technogenic anomalies with a high and very high benzo(a)pyrene content (0.25–0.5 and >0.5 mg/kg, or 12.5–25 and >25 MPC) are confined to the Ekranozems of the traffic and recreation zones. Opening asphalt will lead to a change in redox conditions and enhance the migration capacity of PAHs, which will pose a threat to the health of citizens when they are included in the biological cycle and food chains.

Keywords: PAHs, sealed soils, anaerobic conditions, asphalt concrete, man-made accumulations