

МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ г. МОСКВЫ

Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семёнов С.Ю., Финаков Г.Г.

*ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены
Федерального медико-биологического агентства, г. Москва, 123182, ул. Щукинская д. 40,
тел. (499)7204324, e-mail: eabelinsk@yandex.ru*

Резюме: Работа посвящена определению содержания приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах г. Москвы. Разработана программа по выбору площадок мониторинга. Приведено методическое описание проведения анализа почвенных образцов. Измеренные массовые доли бенз[а]пирена и суммы 10 индикаторных соединений ПАУ сопоставлены с существующими российскими и европейскими нормативами. Полученные экспериментальные данные об уровнях содержания токсикантов в почве на территории города соотнесены с результатами, полученными в предыдущие годы. Выявлены районы с высоким уровнем загрязнения ПАУ.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, бенз[а]пирен, высокоэффективная жидкостная хроматография, загрязнение почв.

MONITORING OF PERSISTENT TOXIC SUBSTANCES IN THE SOILS OF MOSCOW

Belinskaya E.A., Zyкова G.V., Semenov S.Yu., Finakov G.G.

FSUE Scientific and Technical Center of radiation-chemical safety and hygiene of the Federal
Medical-Biological Agency

Abstract: The work is devoted to the definition of the content of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of Moscow. A program for the choosing of monitoring are devised. The description of methods of the analysis of soils samples. The measured mass concentration of benz[a]pyrene and the sum of 10 indicator compounds polycyclic aromatic hydrocarbons compared with existing Russian and European standards. The experimental materials on the levels of toxicants on the territory of the city compared with the results received in previous years. The area with separate points of high pollution was identified.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, benz[a]pyrene, high performance liquid chromatography, soils pollution.

Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые можно классифицировать как стойкие токсические вещества [1], занимают особое место среди

вредных химических веществ, так как способствуют возникновению мутагенных, тератогенных и канцерогенных изменений в живых организмах [1-4]. Они относятся к веществам, попадающим в окружающую среду крупных городов, в основном, в результате деятельности человека: выбросы от промышленных предприятий, автомобильного транспорта и др. [2]. Наиболее токсичными представителями группы ПАУ являются бенз[а]пирен и дибенз[а,h]антрацен. В России до недавнего времени большинство химико-аналитических лабораторий проводили определение содержания только бенз[а]пирена, что является не совсем показательным, так как он не является надежным индикатором загрязнения биологических объектов ПАУ. В список приоритетных соединений Евросоюза включено 16 представителей незамещенных ПАУ.

Целью данного исследования являлось измерение массовой концентрации незамещенных ПАУ и оценка уровня загрязнения почв г. Москвы. Основываясь на наличии канцерогенных свойств у некоторых соединений ПАУ, распространенности и устойчивости в природных средах, авторы предложили для получения более полной картины загрязнения почв мегаполиса контролировать содержание 16 соединений незамещенных ПАУ. Работа проводилась в аккредитованной лаборатории физико-химических исследований ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России в рамках договора с государственным природоохранным бюджетным учреждением «Мосэкомониторинг» Правительства Москвы.

Материалы и методы

Определение содержания ПАУ было произведено в 35 пунктах отбора. Площадки мониторинга выбирались с учетом основных источников загрязнения атмосферы, функционального зонирования территории города и результатов проведенного в 2005 году обследования почв г. Москвы. Отбор проб проводился на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды. Пробы почв отбирали с площадки размером 10 м на 10 м, глубиной 0-5 см методом конверта, согласно ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84 [5, 6]. По функциональному зонированию среди площадок мониторинга были выделены: 14 промышленных зон, 12 парковых зон и 9 жилых территорий.

Измерение шестнадцати приоритетных соединений ПАУ (антрацен, аценафтен, аценафтилен, бенз[а]антрацен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[g,h,i]перилен, бенз[а]пирен, дибенз[а,h]антрацен, индено[1,2,3-с,d]пирен, нафталин, пирен, фенантрен,

флуорантен, флуорен, хризен) проводили по разработанной и аттестованной авторами методике [7]. Согласно методике, высушенную и измельченную навеску почвы экстрагировали смесью органических растворителей. Сконцентрированный и очищенный от мешающих измерению веществ экстракт анализировали на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1200 (США) с флуоресцентным и диодноматричным детекторами.

Идентификацию ПАУ проводили по временам удерживания градуировочных растворов, приготовленных из аттестованных смесей ПАУ. Содержание ПАУ определяли по площадям соответствующих хроматографических пиков по методу внутреннего стандарта.

Результаты и обсуждение

Сравнение полученных результатов проводили с существующими российскими и европейскими нормативами. В России при оценке загрязнения почв ПАУ за эталонную единицу принимается содержание бенз[а]пирена, предельно допустимая концентрация (ПДК) которого составляет 20 мкг/кг [8]. Значение норматива бенз[а]пирена в почве в странах Западной Европы в 5 раз выше российского и составляет 100 мкг/кг. В Нидерландах и Дании оценку загрязнения почвы выполняют, измеряя суммарную концентрацию 10 соединений ПАУ, причем голландский норматив составляет 1000 мкг/кг, а датский – 1500 мкг/кг [9, 10].

Измеренные уровни концентраций бенз[а]пирена находятся в диапазоне от 10 мкг/кг на северо-западе города до 740 мкг/кг на востоке города. Содержание бенз[а]пирена в почве города увеличивается с запада на восток. Средняя концентрация экотоксиканта по Москве составляет 130 мкг/кг. В 66 % исследованных проб отмечено в среднем шестикратное превышение значения ПДК бенз[а]пирена. Сопоставляя полученные результаты со значением европейского норматива, авторы выявили превышение 31% проб.

В основном, существенное превышение ПДК бенз[а]пирена, как и в предыдущие годы мониторинга [11], отмечается на территориях, подверженных антропогенному воздействию, а именно в промышленных и парковых зонах. Помимо антропогенного влияния, высокие концентрации бенз[а]пирена, по-видимому, можно объяснить интенсивным массопереносом загрязненного воздуха в летний период отбора от расположенных в непосредственной близости к площадкам мониторинга крупных автомагистралей (шоссе Энтузиастов, Варшавское шоссе, Ленинградский, Рязанский и

Волгоградский проспекты). В почве жилых территорий на протяжении всего периода мониторинга [11] наблюдаются более низкие значения концентрации бенз[а]пирена, чем в парках, скверах, что, вероятно, связано с экранированием жилыми и общественными зданиями распространения выхлопных газов автомобильного транспорта.

Измеренные концентрации 10 соединений ПАУ в почвах Москвы колеблются от 156 мкг/кг до 6118 мкг/кг. Максимальное значение концентрации ПАУ выявлено в точке отбора на территории парка Измайлово (концентрация бенз[а]пирена - 740 мкг/кг, суммарная концентрация 10 ПАУ - 6118 мкг/кг). Однако необходимо отметить, что отбор данного почвенного образца проводился на пересечении Главной Аллеи с шоссе Энтузиастов, для которого характерно интенсивное автомобильное движение.

Превышение суммарной концентрации 10 соединений ПАУ наблюдается:

- на востоке города (парк Измайлово – 6118 мкг/кг, ул. Перовская – 2438 мкг/кг, шоссе Энтузиастов – 2231 мкг/кг),
- на юго-востоке (ул. Южнопортовая – 3561 мкг/кг, Люблино – 1576 мкг/кг),
- в центре (Нескучный сад – 2295 мкг/кг),
- на севере (Ленинградский проспект – 2804 мкг/кг).

Проанализировав уровни содержания отдельных представителей незамещенных ПАУ в образцах почв, авторы отметили, что заметный вклад в загрязнение почвы г. Москвы вносят ПАУ с небольшими молекулярными массами, в основном, флуорантен и пирен. Измеренные высокие значения концентраций флуорантена и пирена в почве соответствуют составу отработавших газов автомобильных двигателей [12].

На востоке и юго-востоке Москвы установлено, что заметный вклад в загрязнение почв вносит бенз[g,h,i]перилен. Известно, что при значительном влиянии выбросов автомобильного транспорта в общее загрязнение атмосферного воздуха наблюдаются не только высокие значения концентраций флуорантена и пирена, но и бенз[g,h,i]перилена [12]. Увеличение концентрации бенз[g,h,i]перилена в пробах почвы ВАО и ЮВАО, объясняется, возможно, не только влиянием автотранспорта, но и спецификой преобладающих промышленных производств - химических, нефтеперерабатывающих, металлургических и машиностроительных.

Авторами выявлено постепенное снижение концентрации незамещенных ПАУ в 14 точках отбора на протяжении восьмилетнего периода наблюдения. В большинстве случаев, этот факт можно объяснить не только переходом автомобилей от карбюраторных двигателей к инжекторным, при использовании которых концентрация вредных веществ в

выхлопных газах уменьшается, но и проведением поверхностных рекультивационных работ на территории города. По данным Управления Федеральной службы государственной регистрации, кадастра и картографии по Москве [13], ежегодно экологически загрязненный грунт (по радиологическим, токсикохимическим и бактериологическим показателям) заменяется качественным экологически чистым грунтом.

Рассчитав сумму концентраций 16 приоритетных ПАУ, авторы провели сравнение полученных данных с опубликованными значениями концентраций в других странах мира. Массовая доля суммы 16 приоритетных ПАУ в почвах г. Москвы находится в диапазоне 187 – 8521 мкг/кг. Измеренное максимальное значение превышает аналогичное в Испании, Словакии, США [14, 15], но значительно ниже опубликованных данных в Германии и Чехии [16, 17].

Выводы

В результате проведенных исследований авторами отмечено, что в 66 % анализируемых почвенных проб обнаружено в среднем шестикратное превышение ПДК высокотоксичного соединения бенз[а]пирен. В ЮВАО, ВАО и ЦАО г. Москвы отмечено превышение европейского норматива суммарной концентрации 10 индикаторных соединений ПАУ в 2-6 раз.

Максимальные значения концентраций незамещенных ПАУ за весь период мониторинга почвы г. Москвы наблюдаются в ЮВАО, ВАО и ЦАО. Более высокое загрязнение почвы токсичными веществами восточной и юго-восточной части города связано, по всей видимости, также и с географическими особенностями рельефа. Можно допустить, что все загрязнители, попадаемые в окружающую среду от промышленных производств и автомобильного транспорта, расположенного на северо-западе и юго-западе города, перемещаются преобладающими ветрами (северо-западного и юго-западного направления) [18], в основном, на Мещерскую низменность востока и юго-востока [19] и оседают в этих районах.

Однако, в целом, оценивая уровень загрязненности почвенного покрова незамещенными соединениями ПАУ по территории города, можно отметить перспективу умеренного снижения, что, по-видимому, можно объяснить как применением новых инженерных решений в автомобилестроении, так и усилиями Правительства г. Москвы, направленными на рекультивацию городских почв.

Литература

1. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons // U.S. Department of health and human services. Agency for toxic substances and disease registry. – Atlanta, GA. – 1995. – 457 p.
2. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. - Ленинград: Гидрометеиздат. – 1988. – 223 с.
3. Канцерогенные вещества. Справочник / Материалы Международного агенства по изучению рака. – Пер. с англ. А. Ф. Карамышевой. Под ред. В. С. Тарусова. – М.: Медицина, 1987. – 333 с.
4. Kimbrough R.D. The toxicity of polychlorinated polycyclic compounds and related chemicals // CRC Crit. Rev. Toxicol. – 1974. – Vol. 2. - № 4. – P. 445-498.
5. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб: Национальный стандарт Российской Федерации. М.: Стандартформ, 2008. 3 с.
6. ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: Национальный стандарт Российской Федерации. М.: Стандартформ, 2008. 7 с.
7. МИ ФМБА России ФР.1.31.2011.10092. «Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов, включая их хлор- и нитропроизводные (ПАУ/хлор, нитроПАУ) в пробах почв, грунтов, донных отложений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».
8. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
9. Circular of target values and intervention values for soil remediation. // Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. – Netherlands. – 2000.
10. Guidelines on remediation of contaminated sites // Danish Environmental Protection Agency. – Denmark. – 2002.
11. 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 МГУ. Серия 17: Почвоведение. – 2007. №3. – С. 38-46.
12. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2004. – 323 с.
13. URL:http://www.rosreestr.ru/kadastr/zemlya_monit/rek_zem

14. Banger K., Toor G.S., Chirenje T., Ma L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Miami, Florida. // Soil and sediment Contamination. – 2010. – Vol. 10. – P. 231-243.
15. Grimalt J.O., Van Drooge B.L., Ribes A., Fernández P., Appleby P. Polycyclic aromatic hydrocarbons composition in soils and sediments of high altitude lakes. // Environmental Pollution. – 2004. – Vol. 131. – P. 13-24.
16. Plachá D., Raclavská H., Matýsek D., Rummeli M.H. The polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in soils in the region of Valasske Mezirici, the Czech Republic. // Geochemical Transaction. – 2009. – № 10. - 12 p.
17. Pies C., Yang Y., Hofman T. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in floodplain soils of the Mosel and Saar river. // J. of Soils and Sediments. – 2007. – Vol. 7, №4. - P. 216-222.
18. URL:http://www.retromap.ru/show_pid.php?pid=g2123
19. URL:<http://www.georesurs.ru/Geo-resurs/AtlasMos/Raznoe/RMap.php?name=Relt>