

УДК 631.42

UDC 631.42

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ ИМПАКТНОЙ ЗОНЫ ПРЕДПРИЯТИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

**USE OF SUBCRITICAL WATER FOR THE CONTENT ASSESSMENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOILS OF THE INFLUENCE ZONE OF POWER COMPLEX COMPANIES**

Сушкова Светлана Николаевна  
к.б.н., с.н.с.

Sushkova Svetlana Nikolaevna  
Cand.Biol.Sci., senior researcher

Минкина Татьяна Михайловна  
д.б.н., профессор

Minkina Tatiana Mikhailovna  
Dr.Sci.Biol., professor

Тюрина Ирина Геннадьевна  
аспирант

Tjurina Irina Gennadjevna  
postgraduate student

Бауэр Татьяна Владимировна  
аспирант  
*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

Bauer Tatiana Vladimirovna  
postgraduate student  
*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

Васильева Галина Кирилловна  
к.б.н., вед.н.с.  
*Учреждение Российской академии наук  
Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Московская обл., г. Пушкино, Россия*

Vasilyeva Galina Kirillovna  
Cand.Biol.Sci., leading researcher  
*Russian Academy of Science Institute of physicochemical and biological problems of soil sciences*

Назаренко Ольга Георгиевна  
д.б.н., профессор  
*Федеральное государственное учреждение  
государственный центр агрохимической службы «Ростовский», Ростовская область, Россия*

Nazarenko Olga Georgievna  
Dr.Sci.Biol., professor  
*Federal state institution State center of agrochemical service "Rostovskiy", Rostov region, Russia*

Проведено исследование территории, прилегающей к Новочеркасской ГРЭС, на содержание полициклических ароматических углеводородов (на примере бенз(а)пирена). Содержание бенз(а)пирена в почвах определено методом экстракции субкритической водой. Оценено содержание бенз(а)пирена в почвах территории, прилегающей к Новочеркасской ГРЭС. Показано превышение содержания бенз(а)пирена над предельно допустимой концентрацией в почвах пятикилометровой зоны вокруг предприятия

The research of the territory adjacent to Novocherkassk state district power station, for the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (on an example of benzo(a)pyrene) is presented. The benzo(a)pyrene content in soils has been determined with a method of subcritical water extraction. The content of benzo(a)pyrene in soils of the territory adjacent to Novocherkassk state district power station has been estimated. It is shown, that contents of benzo(a)pyrene excess over maximum permissible concentration in soils of five-kilometer zone around the companies

Ключевые слова: ПОЧВА, БЕНЗ(А)ПИРЕН, ЗАГРЯЗНЕНИЕ, НОВОЧЕРКАССКАЯ ГРЭС, СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА

Keywords: SOIL, BENZO(A)PYRENE, POLLUTION, NOVOCHERKASSK STATE DISTRICT POWER STATION, SUBCRITICAL WATER

**Введение**

По уровню выбросов вредных веществ в атмосферу топливно-энергетический комплекс превосходит многие отрасли промышленности,

создавая высокую экологическую опасность и повышенную социальную напряженность в районах действия энергетических предприятий. В России около половины всех вредных выбросов от стационарных источников приходится на долю энергетического сектора [12]. Взаимодействие предприятий с окружающей природной средой происходит на всех стадиях добычи и использования топлива, преобразования и передачи энергии. Продукты сгорания содержат оксиды азота, углерода, серы, углеводороды, пары воды и другие вещества, поступление которых в воздушную среду наносит большой ущерб, как всем основным компонентам биосферы, так и предприятиям, объектам городского хозяйства, транспорту, населению городов [12].

Исследования экологического состояния района г. Новочеркаска [2 - 11] показали, что основную лепту в загрязнение среды г. Новочеркаска вносит Новочеркасская ГРЭС. ОАО «Новочеркасская ГРЭС» (НчГРЭС) - одна из крупнейших тепловых электростанций России – является основным источником выбросов загрязняющих веществ не только в г. Новочеркаска, но и во всей Ростовской области. Объёмы выбросов НчГРЭС с 2006 по 2009 гг. составляли от 85 до 101 тыс. тонн в год, что составляет около 30 – 40 % от общего объема выбросов промышленных предприятий Ростовской области. С 2010 года, в связи с проведением экологических мероприятий на НчГРЭС, доля твердых выбросов в окружающую среду уменьшилась на 15 % и составила менее 84 тыс. тонн в 2010 году [11]. НчГРЭС расположена в 7,5 км юго-восточнее г. Новочеркаска и в 2 км от п. Донской, поэтому 99% выбросов приходится на селитебные зоны [2, 6]. Непосредственное влияние атмосферных выбросов НчГРЭС прослеживается по направлению розы ветров (преимущественными для данной территории являются восточные и юго-восточные ветры) на 25 километров. Таким образом, станции Заплавская,

Кривянская, п. Донской и восточная часть Новочеркасского холма целиком попадают в подфакельное пространство [2 - 4].

Наиболее токсичным веществом, среди загрязняющих веществ первого класса опасности является представитель класса полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) - бенз(а)пирен [1]. В настоящее время ПАУ прочно вошли в список приоритетных загрязнителей окружающей среды. Основные источники выброса ПАУ в окружающую среду связаны с различными технологическими процессами и, в первую очередь, с процессами сжигания углеводородного топлива – угля, нефти и газа. НчГРЭС, работающая в основном на угле, несомненно, является крупнейшим в городе источником выброса ПАУ.

Целью данной работы является исследование содержания бенз(а)пирена в почвах вокруг предприятий энергетического комплекса на примере НчГРЭС.

### **Объекты и методы исследований**

Объектом исследования являются почвы мониторинговых площадок, расположенных на различном удалении (1-20 км) от основного источника эмиссии – НчГРЭС. Карта-схема расположения мониторинговых площадок представлена на рисунке 1.

Направление и удаленность мониторинговых площадок от НчГРЭС:

- Площадка № 1 1 км на северо-восток;
- Площадка № 2 3 км на юго-запад;
- Площадка № 3 2,7 км на юго-запад;
- Площадка № 4 1,6 км на северо-запад;
- Площадка № 5 1,2 км на северо-запад;
- Площадка № 6 2,0 км на северо-северо-запад;
- Площадка № 7 1,5 км на север;
- Площадка № 8 5 км на северо-запад;
- Площадка № 9 15 км на северо-запад;

Площадка № 10 20 км на северо-запад.

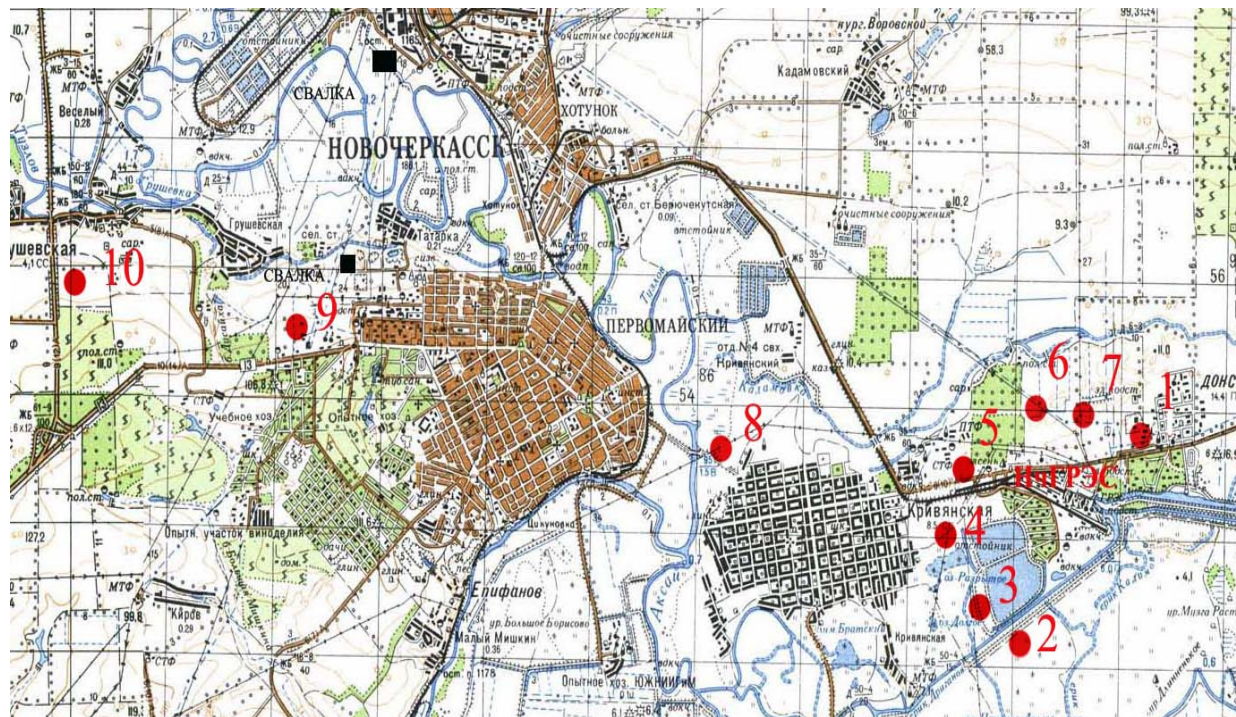


Рис. 1. Карта-схема расположения мониторинговых площадок в зоне влияния НчГРЭС

Основные требования, предъявляемые к мониторинговым площадкам:

- целостность почвенного покрова;
- отсутствие механической обработки исследуемого участка почвы (тип почвы – целина, либо залежь);

Исследуемые почвы мониторинговых площадок представлены (табл. 4): черноземом обыкновенным карбонатным тяжелосуглинистым, лугово-черноземной тяжелосуглинистой и легкосуглинистой и аллювиально-луговой песчаной. Большинство почв мониторинговых площадок составляют чернозёмы обыкновенные карбонатные. Определение бенз(а)пирена в почвах проводилось с использованием субкритической воды, которая, как показали исследования [7] позволяет извлекать до 96%

бенз(а)пирена при использовании минимального количества органического растворителя.

Для экстракции бенз(а)пирена из почвы субкритической водой использовали лабораторную установку (рис. 2). Навеску почвы массой 1 г, просеянной через сито с диаметром 1 мм, помещали в экстракционный картридж, заполненный битым пирексным стеклом с размером частиц 1 мм и 0.5 мм по 0.5 г. В экстракционном картридже образец нагревали до соответствующей температуры и давления при постоянном потоке бидистиллированной воды, проходящей через картридж со скоростью 0.6 мл/мин.

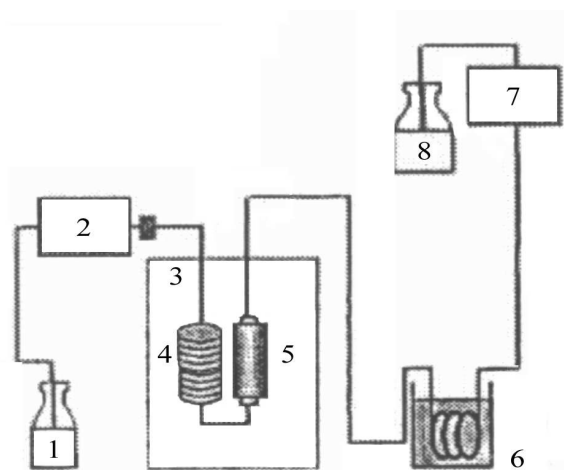


Рис. 2. Схема установки для экстракции бенз(а)пирена субкритической водой в динамических условиях: 1. Емкость для бидистиллированной воды; 2. Насос; 3. Термостат; 4. Спираль термостата; 5. Картридж из нержавеющей стали длиной 150 мм с внутренним диаметром 4.5 мм; 6. Ледяная баня; 7. Рестриктор (ограничитель давления); 8. Емкость для сбора экстрактов.

Полученный водный экстракт собирали в стеклянную емкость, после чего бенз(а)пирен трехкратно переэкстрагировали 5 мл н-гексана (ч.д.а.) при встряхивании на шейкере при 135 об./мин в течение 15 мин. Гексановые экстракты объединяли, пропускали через воронку с безводным сульфатом натрия в чистую сухую роторную колбу и упаривали досуха на

роторном испарителе при температуре водяной бани 40°C. Сухой остаток растворяли в 1 мл ацетонитрила и выдерживали 30 минут для полного растворения осадка.

### Результаты и их обсуждение

#### *Содержание бенз(а)пирена в почвах мониторинговых площадок:*

В большинстве почв присутствуют и природные и техногенные ПАУ, фоновое содержание бенз(а)пирена в почвах находится в пределах 0,1-0,5 нг/г [2]. Установлено превышение ПДК бенз(а)пирена в поверхностном слое (0-5см) в почвах мониторинговых площадок № 4, 5, 6, 7, 8 (табл. 1). На площадке № 1 содержание бенз(а)пирена очень близко к ПДК и составляет 23,9 нг/г (табл. 1).

Таблица №1 - Содержание бенз(а)пирена в почвах мониторинговых площадок, извлеченного методом субкритической водной экстракции (слой 0-20 см), нг/г (2011 г.)

№ площадки мониторинга	Удаление от ГРЭС, км	Направление	Глубина, см	Содержание 3,4-бенз(а)пирена
1	1,0	Северо-восток	0-5	23,9
			5-20	11,7
2	3,0	Юго-запад	0-5	18,5
			5-20	17,3
3	2,7	Юго-запад	0-5	9,8
			5-20	2,3
4	1,6	Северо-запад	0-5	56,0
			5-20	34,7
5	1,2	Северо-запад	0-5	78,8
			5-20	45,7
6	2,0	Северо-запад	0-5	35,9
			5-20	7,3
7	1,5	Север	0-5	56,2
			5-20	14,7
8	5,0	Северо-запад	0-5	32,3
			5-20	22,2
9	15,0	Северо-запад	0-5	12,4
			5-20	10,2
10	20,0	Северо-запад	0-5	9,4
			5-20	6,9

ПДК бенз(а)пирена в почве – 20 нг/ г.

Исследование территории, прилегающей к НчГРЭС, в 2011 году выявило близкие результаты с данными, полученными в течение предыдущих 3 лет. Максимальное содержание изучаемого поллютанта наблюдается в поверхностном слое мониторинговой площадки № 5, которая представляет собой начальную точку «генерального направления» и расположена наиболее близко к источнику загрязнения (1,2 км) по розе ветров. Абсолютное значение бензпирена составляет 78,8 нг/г, что в 3,8 раза превышает ПДК. В слое 5-20 см этой площадки содержание бенз(а)пирена хотя и существенно снижается – до 45,7 нг/г, - но превышает ПДК в 2,2 раза. Содержание бенз(а)пирена на расстоянии 1,6 км от источника загрязнения также превышает ПДК в 2,8 раза, что составляет 56 нг/г почвы.

Подтверждаются данные прошлых лет по накоплению основной массы поллютанта вблизи источника эмиссии по линии преобладающего направления розы ветров. По мере удаления от источника эмиссии в почвах наблюдается постепенное снижение содержания бенз(а)пирена. Так, на расстоянии 5 км от НчГЭС абсолютное значение достигает 32,3 нг/г – в поверхностном слое почвы 0-5см и 22,2 нг/г в слое 5-20см, что превышает ПДК всего в 1,1-1,7 раза. Наблюдается тенденция снижения количества бенз(а)пирена в почвах по мере их удаления от НчГРЭС. Следовательно, в почвах изучаемых территорий преобладают ПАУ техногенного происхождения и основным источником загрязнения на почвах данной территории являются выбросы НчГРЭС [2, 5].

Дополнительным показателем, подтверждающим предположение о техногенном характере эмиссии бенз(а)пирена, является анализ данных гранулометрического состава почв мониторинговой площадки №2, для которой характерен лёгкий гранулометрический состав и низкое содержание гумуса. Эти свойства почвы должны обуславливать слабое

закрепление веществ в почвенном профиле, что подтверждается накоплением бенз(а)пирена на данном участке близкому к ПДК - 18,5 нг/г.

В почвах всех мониторинговых площадок наблюдается уменьшение содержания загрязнителя в 1,2-3 раза вниз по профилю почв, и в половине всех исследуемых точек абсолютные величины содержания бенз(а)пирена в слое 0-20 см не превышает ПДК. Это указывает на слабую миграционную способность бенз(а)пирена в почвенном профиле и подтверждается литературными данными [1, 5] о том, что в почвенном профиле, формирующемся в условиях интенсивной техногенной нагрузки наблюдается резкая приповерхностная аккумуляция ПАУ, среди которых преобладают 3-5 ядерные углеводороды, в т.ч. и бенз(а)пирен. В то же время нужно отметить, что если абсолютное содержание изучаемого поллютанта в поверхностном слое почвы многократно превышает ПДК, как, например, в точках, расположенных на линии «генерального направления», то оно значительно и на глубине 20см. В аллювиальной песчаной почве площадки № 2 послонная дифференциация бенз(а)пирена слабо выражена.

### **Выводы**

1. Основным агентом техногенного воздействия на почвы исследуемого района являются токсичные выбросы НчГРЭС.

2. Превышение содержания бенз(а)пирена над предельно допустимой концентрацией в почвах шести из десяти исследуемых площадок мониторинга территории НчГРЭС.

3. Интенсивная приповерхностная аккумуляция бенз(а)пирена в 0-5 см слое почв и снижение его содержания в слое 5-20 см в 1,2-3 раза, за исключением аллювиально-луговой песчаной почвы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Южного федерального университета № 213.01-24/2013-51.



### Список литературы

1. Аكوпова Г.С. Образование полициклических ароматических углеводородов и их содержание в окружающей среде // Безопасность жизнедеятельности. – 2002. – №9. – С. 21-27.
2. Белоусова Н. В. Экология Новочеркаска. Проблемы, пути решения.- Ростов н/Д.: Сев. – Кав. Научный центр высш. Школы, 2001. – С. 387–395
3. Минкина Т.М., Борисенко С.Н., Сушкова С.Н., Морозова И.Ю., Манджиева С.С., Бурачевская М.В. Оценка содержания тяжелых металлов в почвах вокруг новочеркасской грэс при помощи субкритической воды // Тезисы VI Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды.- Ростов-на-Дону, 2011. – С. 211 – 217.
4. Минкина Т.М., Полякова А.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Сушкова С.Н. Ферментативная активность почв района Новочеркасской ГРЭС // Плодородие. 2011. – № 1. – С. 32-34.
5. Назаренко О.Г., Горобцова О.Н., Минкина Т.М., Гусакова М.Ю., Ботвиньева А.А. Результаты мониторинговых исследований содержания 3,4-бенз(а)пирена в почвах территорий зоны влияния Новочеркасской ГРЭС // Материалы III Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». М, 24-28 мая 2010 г., факультет почвоведения МГУ. М.: Изд-во МГУ, 2010. С. 391 - 394.
6. Отчёт о результатах крупномасштабных геохимических и радиометрических исследований экологической обстановки г. Новочеркаска, проведённых в 1991 - 1994 гг. Отчёт о НИР. Кн. 1-5. ГНПП «Прогресс». Новочеркасск, 1995. с. 178.
7. Сушкова С.Н., Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Манджиева С.С., Лекарь А.В. Разработка метода экстракции 3,4-бенз(а)пирена из почв субкритической водой // Плодородие. 2012. – № 3. – С. 44-46.
8. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2007 году». - Ростов н/Д.: Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов, 2006. – С. 284 – 299.
9. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2008 году» - Ростов н/Д.: Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов, 2007. – С. 183 – 256.
10. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2009 году» - Ростов н/Д.: Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов, 2008. – С. 252 – 264.
11. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2010 году» - Ростов н/Д.: Администрация Ростовской области, Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов, 2009. – С. 238 – 311.
12. Экология и экономика природопользования: учеб. для вузов / Э.В. Гирусов, С.Н.Бобылев, А.Л. Новоселов, Н.В. Чепурных; под ред. Э.В. Гирусова, В.Н. Лопатина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ЮНИТИ: Единство, 2003. – 519 с.

### References

1. Akopova G.S. Obrazovanie policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov i ih sodержanie v okruzhajushhej srede // Bezopasnost' zhiznedejatel'nosti. – 2002. – №9. – S. 21-27.
2. Belousova N. V. Jekologija Novoчерkasska. Problemy, puti reshenija.- Rostov n/D.: Sev. – Kav. Nauchnyj centr vyssh. Shkoly, 2001. – S. 387–395
3. Minkina T.M., Borisenko S.N., Sushkova S.N., Morozova I.Ju., Mandzhieva S.S., Burachevskaja M.V. Ocenka sodержanija tjazhelyh metallov v pochvah vokrug novoчерkasskoj grjes pri pomoshhi subkriticheskoj vody // Tezisy VI Mezhdunarodnoj konferencii po novym tehnologijam i prilozhenijam sovremennyh fiziko-himicheskikh metodov metodov (jadernyj magnitnyj rezonans, hromatografija/mass-spektrometrija, IK-Fur'e spektroskopija i ih kombinacii) dlja izuchenija okruzhajushhej sredy.- Rostov-na-Donu, 2011. – S. 211 – 217.
4. Minkina T.M., Poljakova A.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko O.G., Sushkova S.N. Fermentativnaja aktivnost' pochv rajona Novoчерkasskoj GRJeS // Plodorodie. 2011. – № 1. – S. 32-34.
5. Nazarenko O.G., Gorobcova O.N., Minkina T.M., Gusakova M.Ju., Botvin'eva A.A. Rezul'taty monitoringovyh issledovanij sodержanija 3,4-benz(a)pirena v pochvah territorij zony vlijanija Novoчерkasskoj GRJeS // Materialy III Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Sovremennye problemy zagrijaznenija pochv». M, 24-28 maja 2010 g., fakul'tet pochvovedenija MGU. M.: Izd-vo MGU, 2010. S. 391 - 394.
6. Otchjot o rezul'tatah krupnomasshtabnyh geohimicheskikh i radiometricheskikh issledovanij jekologicheskoi obstanovki g. Novoчерkasska, provedjonnyh v 1991 - 1994 gg. Otchjot o NIR. Kn. 1-5. GNPP «Progress». Novoчерkassk, 1995. s. 178.
7. Sushkova S.N., Minkina T.M., Nazarenko O.G., Mandzhieva S.S., Lekar' A.V. Razrabotka metoda jekstraccii 3,4-benz(a)pirena iz pochv subkriticheskoj vodoj // Plodorodie. 2012. – № 3. – S. 44-46.
8. Jekologicheskij vestnik Dona «O sostojanii okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov Rostovskoj oblasti v 2007 godu». - Rostov n/D.: Administracija Rostovskoj oblasti, Komitet po ohrane okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov, 2006. – S. 284 – 299.
9. Jekologicheskij vestnik Dona «O sostojanii okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov Rostovskoj oblasti v 2008 godu» - Rostov n/D.: Administracija Rostovskoj oblasti, Komitet po ohrane okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov, 2007. – S. 183 – 256.
10. Jekologicheskij vestnik Dona «O sostojanii okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov Rostovskoj oblasti v 2009 godu» - Rostov n/D.: Administracija Rostovskoj oblasti, Komitet po ohrane okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov, 2008. – S. 252 – 264.
11. Jekologicheskij vestnik Dona «O sostojanii okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov Rostovskoj oblasti v 2010 godu» - Rostov n/D.: Administracija Rostovskoj oblasti, Komitet po ohrane okruzhajushhej sredy i prirodnyh resursov, 2009. – S. 238 – 311.
12. Jekologija i jekonomika prirodnopol'zovanija: ucheb. dlja vuzov / Je.V. Girusov, S.N.Bobylev, A.L. Novoselov, N.V. Chepurnyh; pod red. Je.V. Girusova, V.N. Lopatina. – 2-e izd., pererab. i dop. – M.: JuNITI: Edinstvo, 2003. – 519 s.