

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ, ПРОЙДЕННЫХ ВЕРХОВЫМ И НИЗОВЫМ ПОЖАРОМ

© 2013 Е.Ю. Максимова<sup>1,2</sup>, А.С. Цибарт<sup>3</sup>, Е.В. Абакумов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup> Институт Экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 10.03.2013

В работе рассмотрены уровни накопления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) после прохождения пожара 2010 года в сосновых борах г. Тольятти. Выявлено, что низовые пожары способствуют более интенсивному накоплению этих соединений по сравнению с верховыми пожарами. Содержание ПАУ в почвах является более высоким в почвах аккумулятивных геохимических позиций. Показано, что неполное сгорание древесины при пожаре приводит к аккумуляции 2-ядерного нафталина и 3-ядерного фенантрена.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, лесные пожары, пирогенные изменения почв.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) – высокомолекулярные органические соединения, основным элементом структуры которых является бензольное кольцо. Эти соединения продуцируются в результате разнообразных природных и техногенных процессов и встречаются в различных компонентах ландшафта [5]. ПАУ относят к приоритетным загрязнителям, так как многие из них обладают канцерогенной активностью и представляют опасность для здоровья человека. В связи с этим научный интерес к ПАУ не ослабевает в течение последних десятилетий.

Наиболее распространенным способом образования ПАУ считается температурное воздействие на органическое вещество. К настоящему времени пирогенные антропогенные источники ПАУ (выбросы автотранспорта, промышленных предприятий, объектов энергетики и другие) изучены достаточно подробно. Вместе с тем, в развитых странах отмечается тренд по снижению загрязненности полиаренами различных компонентов ландшафта в связи с совершенствованием технологий и повышений экологических стандартов [16].

Поэтому все большее внимание начинает уделяться природным пирогенным источникам ПАУ таким, как вулканизм и природные пожары. При этом вулканические источники полиаренов очень локальны, а лесными, степными и торфяными

пожарами ежегодно повреждаются значительные площади, что рассматривается как один из глобальных факторов поступления ПАУ в окружающую среду. Кроме того, в мировой литературе содержатся многочисленные данные лабораторных экспериментов о возможности образования ПАУ из компонентов растительности, причем условия горения (температура, доступ кислорода) и тип растительности существенно влияют на количество и состав образующихся соединений. Более подробный обзор по этому вопросу приведен в работе Цибарт, Геннадиева (2011) [11].

Вместе с тем характер аккумуляции пирогенных ПАУ в ландшафтах, в особенности, в почвах, как депонирующей среде, практически не изучен. Отдельные публикации посвящены исследованию ПАУ в различных по генезису почвах, пострадавших от пожара [8, 13, 14, 15, 21]. Но до сих пор в литературе недостаточно данных о составе, количестве и распределении в почвах полиаренов, поступающих при природных пожарах. Поэтому весьма актуальным представляется исследование различий верхового и низового пожара как источников этих соединений в ландшафтах.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Одним из наиболее опасных воздействий на биогеоценозы являются пожары, влекущие за собой как обратимые, так и необратимые последствия.

Природные пожары являются наиболее опасным экзогенным нарушением в естественных экосистемах России. Особенности климатических изменений последних десятилетий существенно усиливают угрозу возникновения и распространения разрушающих природных, особенно лесных, пожаров. Существенно увеличивается изменчивость погоды, выражающаяся в чередовании периодов с ливневыми осадками и длительных теплых и сухих периодов, иногда с аномаль-

Максимова Екатерина Юрьевна, магистр почвоведения, соискатель. E-mail: doublemax@yandex.ru

Цибарт Анна Сергеевна, кандидат географических наук, младший научный сотрудник кафедры геохимии ландшафтов и географии почв.

E-mail: atsibart@mail.ru

Абакумов Евгений Васильевич, доктор биологических наук, старший преп. кафедры почвоведения и экологии почв. E-mail: e\_abakumov@mail.ru

ной жарой, как летом 2010 г. в центре Европейской России. Такая специфика создает угрозу возникновения и распространения на большие площади природных, в первую очередь, лесных пожаров высокой интенсивности, так называемых катастрофических пожаров.

Вообще, лесные пожары – нормальное явление, повторяющееся с различной периодичностью. Однако, катастрофические пожары 2010 года привели к уничтожению растительности и верхней части почв на огромных пространствах России [3]. В июле-августе на территории Российской Федерации возникло 34,8 тыс. лесных пожаров, которыми пройдено 2,0 млн. га лесной площади. Это стало глобальной экологической катастрофой.

В значительной степени были затронуты городские леса г. Тольятти Самарской области: летом 2010 года огнем уничтожено около 1,5 тыс. (20-25%) из 8475 га городских лесных насаждений. Это стало локальной экологической катастрофой, поскольку полностью изменило функционирование лесных экосистем [6].

Сохранившиеся лесные участки в настоящий момент представляют собой своеобразные резерваты для всего живого, являясь тем источником, из которого начинается заселение выгоревших территорий [10]. В лесах, пройденных низовым пожаром, древесный ярус уцелел, однако огонь разной степени интенсивности повредил стволы деревьев, что ослабило их жизнеспособность и в дальнейшем приведет к постепенному выпадению, однако именно древесные растения являются ценообразователями и определяют в будущем ход восстановительных сукцессий. В большей степени пострадал травяной и кустарниковый ярусы. В лесных сообществах, пройденных верховым пожаром, древесно-кустарниковые насаждения выгорели полностью, равно как травяной и кустарниковый ярусы, и здесь начались спонтанные постпирогенные сукцессии [13].

Объектом исследования являются степные островные сосновые боры в районе г. Тольятти Самарской области, которые подверглись воздействию катастрофических лесных пожаров в 2010 г. Островные сосновые боры формируются на песчаных и супесчаных отложениях эолового или аллювиального происхождения в суббореальном климате. В данном районе формируются серогумусовые супесчаные почвы на древних аллювиальных волжских песках, которые относятся к отделу органно-аккумулятивных почв (по Классификации и диагностике почв России [12]). Эти почвы существенно отличаются от текстурно-дифференцированных и аккумулятивно-гумусовых почв, доминирующих в Самарской области [1]. Это связано со спецификой литологического строения региона, где сосновые боры приурочены к легким по гранулометрическому

составу почвам, формирующимся на эоловых и древнеаллювиальных отложениях [2, 9]. В пределах ареалов распространения песчаных и супесчаных пород описаны серогумусовые почвы и почвы с признаками иллювиирования железисто-гумусовых комплексов без формирования подзолистого горизонта. Такие почвы существенно менее устойчивы ко всем видам антропогенного воздействия, включая рекреационное и пирогенное.

Для сравнения влияния разных видов пожаров на почвы были заложены разрезы на трех ключевых участках: участке низового пожара (конец июля 2010 г.), участке верхового пожара (конец июля 2010 г.) и на незатронутом пожаром участке (контроль). Особое внимание уделялось мезорельефу выбираемых участков. Были выбраны участки в верхних, средних и нижних частях юго-западных склонов дюнных повышений. На всех участках исходная растительность была сходной – средневозрастной сосняк.

Отбор образцов для анализа ПАУ проводился спустя два года после пожара. В 2012 г. всего заложено 10 почвенных разрезов и на содержание ПАУ проанализировано около 50 почвенных образцов.

Для определения содержания ПАУ в образцах почв применялся спектрофлуориметрический анализ при низких температурах (спектроскопия Э.В. Шпольского) [4]. Приборной базой служил спектрофлуориметр «Fluorolog-3-22» фирмы «Jobin Yvon». Образцы почв, растертые до 0,25 мм, экстрагировали хлороформом, затем экстракт переводили в н-гексан и полученный экстракт замораживали в жидком азоте. Далее смесь ПАУ в замороженном экстракте облучали светом с длиной волн, оптимальной для каждого соединения, после чего регистрировали спектр люминесценции ПАУ. Образцы анализировали на содержание 14 распространенных индивидуальных соединений, имеющих от 2 до 7 бензольных колец: нафталин, фенантрен, хризен, пирен, антрацен, тетрафен, бенз(а)пирен, бенз(ghi)перилен, флуорен, дибензтиофен, перилен, бенз(е)пирен, бенз(к)флуорантен, коронен. Для количественной оценки содержания ПАУ использовался стандарт SRM 2260a.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Постпирогенные серогумусовые почвы претерпели ряд изменений в пределах почвенного профиля. Эти изменения наиболее заметны в верхних горизонтах почв. Особенно активны процессы потери гумуса при выгорании подстилки и верхнего гумусового горизонта.

Лабораторные исследования подтвердили факт дегумификации почв при пожаре и показали, что в результате низового пожара, при котором происходит полное выгорание подстилки и верхнего горизонта, наблюдаются более интенсивные потери гумуса. Потеря органического вещества яв-

ляется не только результатом механических явлений выноса мелкозема или выгорания, но и потерей важнейшего компонента лесных биогеоценозов – растительности и уменьшения ее продуктивности. Через год после пожара наблюдаются процессы иллювирирования темноокрашенного органического вещества вниз по профилю.

Кроме того, влияние пожара на почвы сопровождается сдвигом кислотности водной вытяжки в сторону нейтрализации. Из аналитических данных следует, что в верхних горизонтах почв огнищ значительно уменьшается кислотность (7,9-8,0), и реакция среды выгоревших подстилок характеризуется как щелочная, тогда как нижние горизонты имеют реакцию, близкую соответствующему горизонту ненарушенной лесной почвы (5,7-5,9 – слабокислая). Различий в изменении pH при верховом и низовом пожарах не наблюдается.

Спустя год после пожара pH среды выгоревших подстилок выравниваются и по своим абсолютным величинам приближаются к контрольным. Это явление вполне объяснимо – дождевые и талые снеговые воды выносят растворимые компоненты золы довольно полно за 1 год, т.е. произошел довольно полный вынос щелочных элементов из золы в местах пожаров. Кроме того, это, возможно, связано и с поступлением кислых продуктов с растительным опадом на следующий год после пожара.

По гранулометрическому составу изученные почвы относятся к классу супесчаных. Характер механического состава мелкозема обусловлен свойствами почвообразующих пород. На всех трех участках преобладающей фракцией является мелкий песок (50-75%). Содержание частиц < 0,01 мм составляет 9-16%. Следует отметить, что для всех изученных почв характерно облегчение гранулометрического состава вниз по профилю, что связано с характером почвообразующих пород – древние аллювиальные волжские пески.

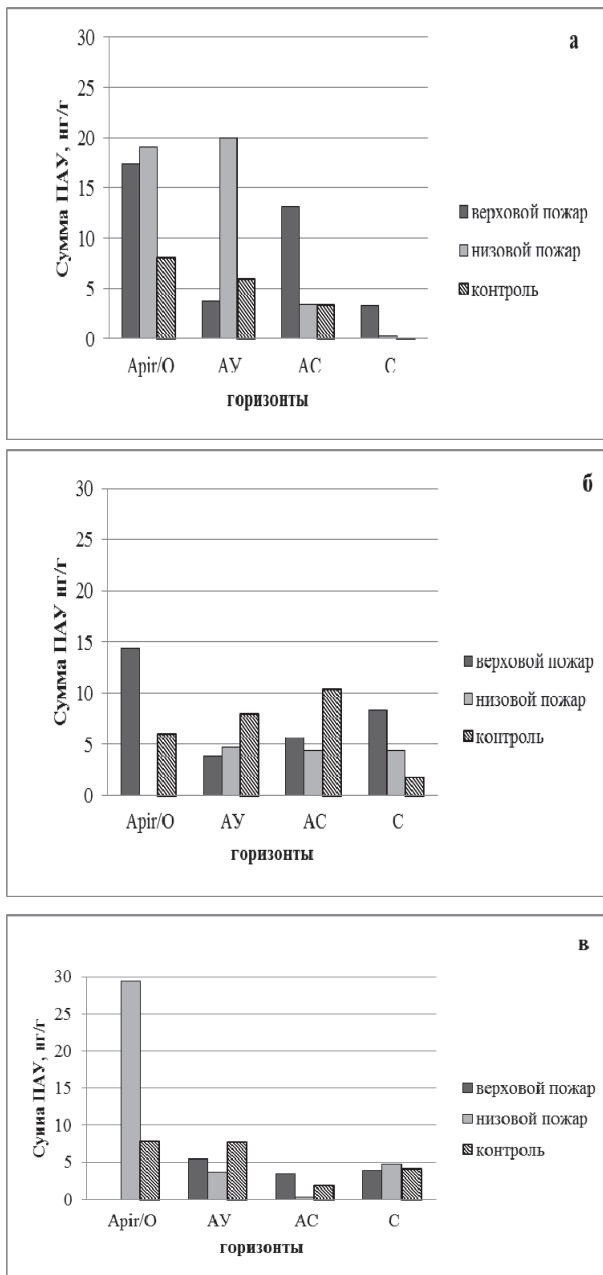
Наблюдаются изменения и в составе, количестве и характере распределения по почвенному профилю полиаренов при воздействии лесных пожаров. В верхних горизонтах почв суммарные концентрации 14 ПАУ в пределах исследуемого участка изменяются в пределах от 4 до 29 нг/г. В целом, такие концентрации можно считать относительно низкими. Так, в российской практике, нормируется только одно соединения из группы ПАУ – 5-ядерный бенз(а)пирен, его ПДК в почвах составляет 20 нг/г [5]. В почвах, пройденных пожарами, его количества не превышали 0,1 нг/г. Эти уровни соответствуют уровням накопления ПАУ в пирогенных почвах других районов [7, 14]. Кроме того, исследованные серогумусовые почвы имеют супесчаный и песчаный гранулометрический состав, что не способствуют сорбции и аккумуляции поступающих после пожара полиаренов.

Вместе с тем, некоторые различия отмечаются в почвах, пострадавших от низового и верхового пожаров. Так, сумма 14 ПАУ в почвах верхового пожара меняется от 4 до 17 нг/г в верхних горизонтах. При этом основными компонентами являются 2-ядерный нафталин (4-8 нг/г) и 3-ядерный фенантрен (до 9 нг/г) в верхнем горизонте, по всему профилю встречается 4-ядерный пирен. Более тяжелые 4-6-ядерные соединения бенз(а)пирен, бенз(е)пирен, перилен, тетрафен встречаются в почвах единично в количестве около 1 нг/г. Чаще всего, они приурочены к горизонтам A<sub>rig</sub> и A<sub>Y</sub>, реже к – AC.

Несколько большее накопление отмечается в почвах низового пожара – 4-29 нг/г в верхнем горизонте. При этом преобладающими соединениями являются также нафталин и фенантрен. Нафталина содержится от 2 до 10 нг/г в горизонтах A и A<sub>rig</sub>, фенантрена – от 1 до 16 нг/г. В почвах низового пожара встречаются также 4-6-ядерные ПАУ: бенз(а)пирен, бенз(е)пирен, бенз(ghi)перилен, бенз(к)флуорантен, тетрафен – чаще всего в количествах не превышающих 1 нг/г. Больше всего их обнаруживается в горизонте A<sub>rig</sub> в почве аккумулятивной позиции.

В целом, согласно лабораторным экспериментам сгорание хвойной древесины способствует большему образованию ПАУ по сравнению с горением травянистых видов и древесины лиственных пород. При этом продуктами неполного сгорания хвойной растительности являются, главным образом, 2-3-ядерные соединения, но часто в состав могут входить и 4-6-ядерные ПАУ, образующиеся из смолистых компонентов [18, 19, 20]. В исследованном случае преобладающими компонентами также были 2-3-ядерные соединения, а более тяжелые компоненты присутствовали в малых количествах, но общее содержание ПАУ в почвах было достаточно низким. Вероятно, значительная часть соединений может выноситься с формирующимися при пожаре мощными потоками воздуха. Кроме того, природные пожары характеризуются свободным доступом в зону горения, что является фактором, ограничивающим продуцирование ПАУ [17]. Вероятно, несколько большее накопление полиаренов в почвах в случае низового пожара объясняется тем, что такой пожар проходит ближе к поверхности почвы. При верховом пожаре активнее может происходить удаление ПАУ с восходящим воздухом, меньшее количество этих соединений попадает в почвы.

Необходимо отметить, что имеет значение ландшафтно-геохимическая позиция участка. Так, на участке низового пожара на склоне дюнного повышения суммарно содержится 4-5 нг/г, в то время как в аккумулятивной позиции 29 нг/г, а на вершине – около 20 нг/г (рис.1). При этом тяжелые соединения в почве вершинной части дюны практически отсутствуют.

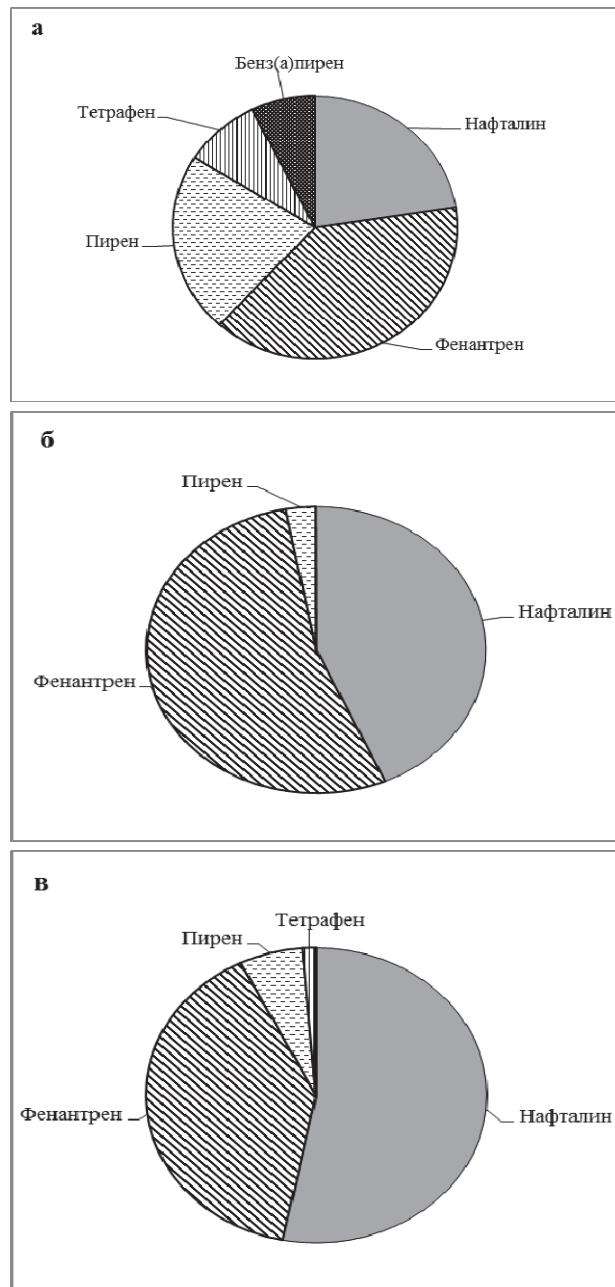


**Рис. 1.** Суммарное содержание 14 ПАУ: а) в почвах вершин донных повышений; б) в почвах склонов; в) в почвах понижений

На участке верхового пожара эта особенность выражена менее заметно. Горизонты Apir склоновой почвы содержат около 14 нг/г, в то время как почвы вершинной позиции – около 17 нг/г. Минимальными в этом случае является содержание ПАУ в аккумулятивной позиции.

Перемещение ПАУ в пределах ландшафтно-геохимических профилей в большинстве случаев может происходить в сорбированном на поверхности почвенных частиц состоянии. Миграция ПАУ с водными растворами выражена слабее, так как эти соединения обладают низкой растворимостью. Активизация их переноса может быть связана с развитием эрозии в первое время после по-

жара и переносом вещества с механической миграцией.



**Рис. 2.** Состав ПАУ в верхних горизонтах почв вершинных частей дон: а) в горизонте О контрольного участка; б) в горизонте Apir участка верхового пожара; в) в горизонте Apir участка низового пожара

В горизонтах О контрольного участка суммарное содержание ПАУ изменяется в пределах 6-16 нг/г в зависимости от положения в рельефе. С глубиной содержание их снижается и в горизонтах С составляет не более 4 нг/г. В целом, в почвах контрольного участка содержится заметно меньше легких ПАУ по сравнению с почвами пожарами. Количество нафталина не превышает 5 нг/г, количество фенантрена – 7 нг/г. Вместе с тем, 4-ядерный пирен и бенз(а)пирен обнаружены практически во всех почвах контрольного участка

(пирен – до 2,5 нг/г, бенз(а)пирен – до 1 нг/г). Их доля в составе ПАУ выше, чем в почвах пожарищ (рис. 2).

Это может быть связано с относительно близким расположением к автодороге, являющейся локальным источником тяжелых ПАУ, в то время как прохождение пожара приводит к накоплению в профилях почв наиболее легких соединений – нафталина и фенантрена.

### ВЫВОДЫ

В супесчаных серогумусовых постпирогенных почвах происходит потеря органического вещества и подщелачивание мелкозема верхнего горизонта.

В целом после прохождения пожаров в степных островных сосновых борах ПАУ накапливаются в почвах слабо в связи с легким гранулометрическим составом серогумусовых почв.

При воздействии верхового пожара ПАУ аккумулируются в почвах слабее по сравнению с низовым пожаром, так как при верховом пожаре более вероятным может быть вынос новообразованных при горении древесины ПАУ за пределы участка.

В пределах ландшафтно-геохимических сопряжений отмечается перемещение ПАУ в аккумулятивные позиции. Почвы склоновых позиций характеризуется минимальным содержанием ПАУ.

Почвы контрольного участка подвержены влиянию автодороги, что выражается в присутствии 4-5-ядерных компонентов. В почвах гарей наиболее активная аккумуляция отмечается для 2-ядерного нафталина и 3-ядерного фенантрена.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность директору ИЭВБ РАН, члену-корреспонденту РАН, доктору биологических наук, профессору Геннадию Самуиловичу Розенбергу и зам. дир. по научной работе ИЭВБ РАН, доктору биологических наук, профессору Сергею Владимировичу Саксонову и кандидату биологических наук, старшему научному сотруднику. Степану Александровичу Сенатору за помощь в организации работы и поддержку исследования.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ мол-а-вед 12-04-33017 и мол\_а 12-05-31314 и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 8339).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов Е.В., Гагарина Э.И., Саксонов С.В. Опыт применения классификации и диагностики почв России (2004 г) при почвенных исследованиях в Самарской области // Изв. Самар. НЦ РАН. 2010, Т.12, № 1. С. 27-30.
2. Абакумов Е.В., Гагарина Э.И., Вехник В.П., Руденко Н.А., Саксонов С.В., Шуцкая П.В. Почвы Самарской Луки: разнообразие, генезис, охрана // Изв. Самар. НЦ РАН. 2008, № 2. С. 267-288.
3. Абакумов Е.В., Саксонов С.В., Максимова Е.Ю. Как восстанавливаются лесные экосистемы? // Flora Foliumii. 2011. № 24. С. 2.
4. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.
5. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н. и др. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во Моск ун-та, 1996. 188 с.
6. Давыдова И.В., Мороз В.П. Пожары в Тольяттинском лесу 2010 года: хронология событий // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2011. Т.20, № 2. С.198-202.
7. Геннадиев А.Н., Цибарт А.С. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий // Почвоведение. 2013. № 1. С. 32-40.
8. Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Заневская Л.А., Курман П.В., Чудук В.Н., Хомич В.С. Моделирование и оценка выбросов ПАУ при пожарах на торфяных болотах // Природопользование. Ин-т проблем использования природ. ресурсов и экологии Нац. акад. наук Беларуси, 2004. Вып.10. С. 58-62.
9. Носин В.А. и др. Почвы Куйбышевской области. Куйбышев. ОГИЗ. 1949, 383 с.
10. Раков Н.С., Саксонов С.В., Сенатор С.А. Начальные стадии пирогенной сукцессии в городских лесах Тольятти (Флористический аспект) // Сборник трудов III Международного экологического конгресса (V Международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов». Тольятти, 2011 Том 2. С.196-200.
11. Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Ассоциации полициклических ароматических углеводородов в пройденных пожарами почвах // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 5. География. 2011. № 3. С.13-20.
12. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
13. Экологические инновации для устойчивого развития города. Аналитический доклад / Под ред. А.Г. Зибарева, Г.С. Розенберга, С.В. Саксонова. Тольятти, 2012.
14. Gonzalez-Vila F., Lopez J., Martin F., del Rio J. Determination in soils of PAH produced by combustion of biomass under different conditions // Fresenius J. Anal Chem. 1991. Vol. 339. P. 750–753
15. Garcia-Falcoan M.S., Soto-Gonzalez B., Simal-Gaandara J. Evolution of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in burnt woodland soils // Environmental Science and Technology. 2006. Vol. 40. P. 759-763.
16. Guo W., Pei, Yang Zh., Chen H. Historical changes in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) input in Lake Baiyangdian related to regional socio-economic development // Journal of Hazardous Materials. 2011. P. 441–449.
17. Jenkins B., Jones A.D., Turn S.Q., Williams R.B. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning // Environmental Science and Technology. 1996. Vol. 30. P. 2462-2469.
18. Schauer J., Kleeman M., Cass G., Simoneit B. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29

- Organic compounds from fireplace combustion of wood// Environmental Science and Technology. 2001. Vol. 35. P. 1716-1728.
19. *Simoneit B.* A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution // Environ. Sci. & Pollut. Res. 1999. Vol. 6, № 3. P. 159–169.
20. *Nakajima D., Nagame S., Kuramochi H.* et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon generation behavior in the process of carbonization of wood // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2007. Vol. 79. P. 221-225.
21. *Vergnoux A., Malleret L., Asia L., Doumenq P., Theraulaz F.* Impact of forest fires on PAH level and distribution in soils // Environmental Research. 2011. Vol. 111. P. 193-198.

## **POLYCYCLIC AROMATIC HYDRACARBONS IN SOILS AFFECTED WITH CROWN AND SURFACE FIRE**

© 2013 E.Yu.Maksimova<sup>1,2</sup>, A.S. Tsibart<sup>3</sup>, E.V. Abakumov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Saint-Petersburg State University

<sup>2</sup> Institute of Ecology of Volga basin, RAS, Togliatti

<sup>3</sup> Moscow State University

The concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) after wildfire of 2010 in Togliatti pine forests were studied. The local forest fires result in more intensive PAHs accumulation in comparison with riding forest fire. Higher PAHs values were determined in accumulative geochemical positions. The incomplete wood combustion results in 2-nuclear naphthalene and 3-nuclear phenantrene accumulation.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, wildfires, post-fire soil properties change.

---

*Ekaterina Maksimova, master of soil science, phd student. E-mail: doublemax@yandex.ru*

*Anna Tsibart, PhD, junior research scientist, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Faculty of Geography. E-mail: atsibart@mail.ru*

*Evgeniy Abakumov, Dr. Habil in soil science and soil ecology, assistant professor in faculty of biology and soil science. E-mail: e\_abakumov@mail.ru*