———— ХИМИЯ ПОЧВ ———

УДК 631.423.4

# ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ТОРФЯНЫХ ОЛИГОТРОФНЫХ ПОЧВАХ СЕВЕРНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2022 г. Д. А. Соколов<sup>а, b,</sup> \*, И. С. Иванова<sup>b</sup>, С. В. Морозов<sup>c</sup>, Т. Г. Пчельникова<sup>c</sup>, Е. А. Солдатова<sup>b, d</sup>

<sup>а</sup>Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А Трофимука СО РАН, пр. Академический 4, Томск, 634055 Россия <sup>c</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия <sup>d</sup>Тюменский государственный университет, ул. Володарского 6, Тюмень, 625003 Россия \*e-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г. Принята к публикации 18.05.2022 г.

Методом газовой хроматографии оценено содержание и состав 19 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (полиаренов, ПАУ) в хлороформных экстрактах из торфяных олиготрофных почв (Cryic Histosols) северных территорий Западной Сибири. Установлено, что содержание полиаренов в исследуемых почвах варьирует в пределах от 33 до 148 нг/г. В составе ПАУ 70-75% приходится на низкомолекулярные (3-ядерные) полиароматические углеводороды. Суммарная доля высокомолекулярных ПАУ не превышает 25%. Они представлены преимущественно 4-ядерными соединениями, концентрация которых уменьшается в ряду флуорантен > пирен > хризен. Использование кластерного анализа (индекс Евклида, метод парных групп) позволило выявить связь состава ПАУ с остаточной эутрофностью и проявлением признаков деградации почв. Результаты анализа главных компонент показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой компонентой имеют фенантрен, пирен, в меньшей степени, флуорантен и антрацен. Вторая компонента надежно коррелирует с содержанием флуорантеном, флуореном и нафталином. Отмечено, что деградация олиготрофно-торфяных горизонтов почв. сопровождающаяся появлением перегнойного материала, выражается в снижении доли флуорантена и увеличении концентрации нафталина. В олиготрофно-торфяных горизонтах, имеющих признаки остаточной эутрофности, наряду с уменьшением содержания фенантрена и флуорантена, отмечается увеличение доли флуорена и нафталина. Установленные по результатам анализа главных компонент диагностические соотношения (Ant/(Ant + Phe) и Flt/Pyr) показали, что ПАУ во всех исследуемых торфяных почвах имеют природное (петрогенное) происхождение.

*Ключевые слова:* торф, почвы арктической зоны Российской Федерации, источники ПАУ, бугристые торфяники, Cryic Histosols

DOI: 10.31857/S0032180X22100148

## введение

В настоящее время в северных широтах, в том числе в бассейне Карского моря, отмечается заметное увеличение температуры приземных слоев атмосферного воздуха [20, 36, 39], что способствует протаиванию многолетнемерзлых пород, и как следствие — деградации и последующей минерализации торфов, слагающих, практически повсеместно, верхнюю часть геологического разреза арктической зоны Российской Федерации [24, 37]. В связи с чем в литературе отмечается повышенный интерес к состоянию торфяных почв севера Западной Сибири. Во многих опубликованных работах рассматривается элементный состав олиготрофных почв [29, 34, 40, 41].

Последнее время уделяется внимание локальным исследованиям, посвященным полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) – высокомолекулярным органическим соединениям, в структуре которых основным элементом является два и более бензольных кольца [2, 7, 32]. С одной стороны, ПАУ обладают канцерогенными свойствами и являются стойкими органическими поллютантами, оказывающими сильное влияние на биотические компоненты экосистем [15, 16, 38], что обусловлено их устойчивостью к химической и биологической трансформации, высокой миграционной активностью и способностью к накоплению в разных средах, в том числе торфах [19, 21, 23]. С другой стороны, данные соединения могут выступать в качестве маркеров как естественной [4, 44, 47], так и антропогенной трансформации природных сред [5, 14, 22, 42]. Поэтому профили торфяных почв являются удобными объектами для изучения антропогенного влияния на экосистемы Крайнего Севера.

К основным естественным источникам ПАУ относятся лесные и торфяные пожары, приток нефти с нижележащих горизонтов, извержения вулканов, биохимическая трансформация органического сырья, абиогенный синтез, а к антропогенными источниками - сжигание ископаемого топлива, автомобильные выбросы, разливы нефти и продуктов ее переработки [15]. В зависимости от генезиса выделяются петрогенные, биогенные и пирогенные ПАУ. ПАУ петрогенного происхождения связаны с сырой нефтью и нефтепродуктами [17, 31]. ПАУ биогенного происхождения генерируются биологическими процессами, либо на ранних стадиях диагенеза [10]. ПАУ пирогенного происхождения образуются в результате сжигания ископаемого топлива и органического материала [7].

Нефть – один из главных факторов экологического риска для природных экосистем Севера. Более 500 месторождений, эксплуатируемых на территории Западной Сибири, являются источниками значительных поступлений нефтяных загрязнений, в том числе ПАУ, в природные среды.

Цель исследования — изучение распределения ПАУ и установление их индивидуального состава в олиготрофных торфяных почвах Ямало-Ненецкого автономного округа; выявление возможных источников ПАУ и специфики их распределения в зависимости от генезиса почв.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Большая часть района проведения работ относится к субарктической поясу, характеризуется равнинным рельефом с высотами 35–55 м и наличием спорадической многолетней мерзлоты (64°) [6]. В административном плане территория относится к Ямало-Ненецкому автономному округу. Мощность торфа в регионе варьирует в пределах 0.5–4.0 м [28, 34].

Объекты исследований – торфяные олиготрофные почвы [8], сформированные на приозерных участках плоских водоразделов севера Западной Сибири. Согласно коррелятивной си-

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 10 2022

стеме WRB (World Reference Base for soil resources) [25], все почвы объектов исследований относятся к Cryic Histosols. Ключевые участки выбраны так, чтобы максимально охватить регион с севера на юг и с запада на восток ( $\pm 1^{\circ}$  от Полярного круга) (табл. 1) и расположены в пределах Пур-Тазовского (Т984, Т989), Пур-Надымского (Т1003), Обь-Надымского (Т1015, Т1016, Т1090) и Пякупур-Айваседапурского (Т1024) междуречий, а также западного берега р. Обь в 5 и 12 км западнее г. Лабытнанги (Т1089, Т1006). Также пробы почв отбирали в пределах Ханты-Мансийского автономного округа в северной части бассейна р. Аган в 33 км к югу от границы с ЯНАО (Т1033). Схема отбора проб представлена на рис. 1. С целью исключения загрязненных участков пробы почв отбирали на удалении от видимых антропогенных источников воздействий, в том числе эксплуатируемых нефтяных и газовых месторождений, а также территорий, затронутых пирогенными процессами.

Исследуемые торфяные олиготрофные почвы формируются на водоразделах плоскобугристых болот под кустарничково-мохово-лишайниковой растительностью. Морфологический облик почв представлен сочетанием торфяных горизонтов различного ботанического состава с разной степенью разложения растительности, залегающих на органогенных или минеральных, часто многолетнемерзлых породах. Мощность сезонно-талого слоя в период отбора проб составила от 50 до 85 см, что обусловлено не только географическим положением исследуемых участков, но и рельефом поверхности и видовым составом растительности.

На морфологический облик, химический состав и свойства олиготрофных горизонтов (ТО) территории влияет характер функционирования и генезис исследуемых торфов. В ряде случаев их специфику определяет остаточная эутрофность (ТО<sub>те</sub>), проявляющаяся в наличии в нижней надмерзлотной части профиля признаков, характерных для низинных торфов. Часто, по наличию перегнойного материала мажущейся консистенции в верхней части профиля, диагностируются признаки деградации олиготрофных горизонтов (TO<sub>h</sub>) [29]. Поэтому пробы почв для оценки содержания ПАУ отбирали по горизонтам, с учетом признаков остаточной эутрофности и деградации. Опробование проводили в сентябре 2020 и 2021 гг. Пробы отбирали из верхней (сразу под очесом) и нижней (часто надмерзлотной) части торфяного профиля в специальные полиэтиленовые пакеты, замораживали и транспортировали в лабораторию. В лаборатории образцы диспергировали и сушили на открытом воздухе при комнатной температуре не более 25°С, растирали в ступе до гомогенного порошка.

Номер точки	N, град	Е, град	Горизонт	Глубина отбора, см
T984	67.42076	78.63324	TO <sub>h</sub>	10-15
			TO <sub>te</sub>	22-27
T090	67 22080	70 07700	ТО	5-9
1989	07.32989	/0.9//00	TO <sub>te</sub>	20-25
T1089	66.69992	66.29491	TO <sub>te</sub>	10-30
T1006	66.69470	(( 12177	TO <sub>h</sub>	30-34
11000		00.131/7	ТО	43-48
T1015	66 22025	69 01070	ТО	10-14
1 1013	00.33033	08.01970	TO <sub>te</sub>	23-40
T1016	66 22164	68 02004	TO <sub>1</sub>	3-7
1 1010	00.33104	08.02094	TO <sub>2</sub>	25-30
T1003	65.75680	78.11608	ТО	14-35
			TO <sub>te</sub>	86-110
T1000	65 51976	72 46802	ТО	10-25
11090	05.54820	72.40895	TO <sub>te</sub>	35-45
T1024	64 81370	77 60280	TO <sub>h</sub>	10-15
1 1024	04.01379	//.00200	ТО	40-50
T1033	62.77943	74.26056	TO <sub>1</sub>	10-30
1 1033			TO <sub>2</sub>	45-50

Таблица 1. Общая характеристика объектов исследований

Методы исследований. Лабораторный анализ проб почв осуществляли как традиционными лля почвоведения, так и менее распространенными методами. В частности, плотность торфяных горизонтов исследуемых почв определяли по ГОСТ 24701-2013. Для установления рН водной суспензии использовали кондуктометр Hanna-213 в комплекте с электродом ЭСК 1060/7, ГОСТ 11623-89. Содержание общего углерода и азота определяли методом сухого сжигания при помощи CHN-анализатора 2400 Series II (Perkin Elmer, США). Зольность почв исследовали по ГОСТ 11306-2013. Содержание органического углерода устанавливали методом мокрого сжигания при окислении 0.4 н. К<sub>2</sub>Сг<sub>2</sub>О<sub>7</sub> в 50%-ном растворе серной кислоты при нагревании до 150°С в сушильном шкафу, ГОСТ 26213-21. Благодаря неполному окислению образца применение данного метода позволяет при использовании результатов СНN-анализа рассчитать степень внутримолекулярной окисленности органического вещества [1, 9], которая обратно пропорциональна степени педогенной зрелости органического вещества [13]. Еще одним показателем, служащим для качественной оценки органического вещества исследуемых торфов и используемым в работе, является отношение C/N.

Определение содержания и состав ПАУ проводили в двух повторностях в аккредитованной лаборатории Испытательного аналитического центра Новосибирского института органической химии СО РАН. Гомогенные пробы торфа дважды экстрагировали 15 мл хлористого метилена, экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 30 мин в ультразвуковой бане УЗВ-2.8 ТТЦ "Сапфир" (рабочая частота 35 кГц, мощность 100 Вт) [18]. Экстракты декантировали после обработки на центрифуге, объединяли, пропускали через слой окиси алюминия и упаривали. Остаток растворяли в 1 мл или в 100 мкл ацетона и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с методикой [43]. Анализ проводили на газовом хроматографе AT 6890N (Agilent Technologies, USA) с масс-селективным детектором АТ 5975N и автосамплером АТ 7683B в режиме детектирования по индивидуальным характеристичным ионам определяемых соединений (SIM) и в режиме детектирования по полному ионному току (SKAN). Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке HP-5MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм и толщиной покрытия 0.25 мкм. Условия газохроматографического определения: температура детектора 280°С, температура источника ионов 230°С, температура квадруполя 150°С, газ-носитель – гелий. Температуру термостата колонки увеличивали от 50 (время выдержки 2 мин) до



Рис. 1. Схема отбора проб на территории Западной Сибири.

280°С (время выдержки 20 мин) со скоростью 10 град/мин, энергия электронов – 70 эВ.

В полученных экстрактах определяли 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского союза и Агентства по охране окружающей среды США [25]: нафталин (Nap), аценафтилен (Acy), аценафтен (Ace), фтуорен (Fly), фенантрен (Phe), антрацен (Ant), фтуорантен (Flt), пирен (Pyr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(b)фтуорантен (BbF), бенз(k)фтуорантен (BkF), бенз(j)фтуорантен (BjF), бенз(е)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP), перилен (Prl), индено(1,2,3-сd)пирен (IcP), дибенз(аh)антрацен (DhA), бензо(g,h,i)перилен (BghiP). Для количественного определения использовали стандартный образец смеси ПАУ

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 10 2022

(АТ № 8500-6035), в качестве суррогатных стандартов (свидетель) – 9.10-ди(тридейтерометил)фенантрен и 4.4'-дибромбифенил; погрешность определения не превышала 20%, предел обнаружения 0.2 нг/г.

Статистическую обработку данных проводили при помощи пакетов программ Microsoft Office Excel и PAST V2.17. Для оценки изменений свойств олиготрофных горизонтов в широтном градиенте использовали корреляционный анализ с применением рангового коэффициента корреляции Спирмена. Состав ПАУ оценивали методами многомерного анализа данных. Для кластерного анализа использовали метод парных групп и индекс Евклида. С целью выявления приоритет-

	Горизонт					
Параметр	ТО	TO <sub>te</sub>	TO <sub>h</sub>			
pH	$\frac{3.0-4.5}{3.5(3.3)}$	$\frac{3.6-4.4}{3.9(3.7)}$	$\frac{3.3 - 4.0}{3.6(3.5)}$			
Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\frac{0.05{-}0.18}{0.09(0.08)}$	$\frac{0.20 - 0.25}{0.23 (0.24)}$	$\frac{0.06 - 0.19}{0.10(0.15)}$			
Зольность, %	$\frac{0.9-4.3}{2.6(2.6)}$	$\frac{2.7-8.6}{6.6(8.2)}$	$\frac{2.6-9.9}{6.1(5.7)}$			
С <sub>общ</sub> , %	$\frac{42.8-50.1}{46.0(46.2)}$	$\frac{46.9-52.7}{49.3(50.4)}$	$\frac{41.6 - 48.4}{45.6  (46.8)}$			
С <sub>орг</sub> , %	$\frac{32.7 - 39.2}{35.5(35.5)}$	$\frac{33.1 - 35.7}{34.0(33.1)}$	$\frac{31.1 - 37.0}{35.0(36.9)}$			
N <sub>общ</sub> , %	$\frac{0.30{-}1.31}{0.87(0.91)}$	$\frac{1.36 - 3.04}{2.00(2.40)}$	$\frac{0.99 - 1.61}{1.40(1.58)}$			
C/N	$\frac{44.1 - 179.3}{75.3(59.9)}$	$\frac{18.5 - 45.0}{32.9(24.5)}$	$\frac{30.0-54.9}{40.2(35.7)}$			
П3*, %	$\frac{68.8 - 83.9}{77.3(77.7)}$	$\frac{67.7 - 72.2}{69.5(68.6)}$	$\frac{74.7 - 78.9}{76.6(76.3)}$			

Таблица 2. Свойства олиготрофно-торфяных горизонтов исследуемых почв

Примечание. Над чертой – минимальные и максимальные значения, под чертой – средние, в скобках – медианные значения. \*ПЗ – педогенная зрелость органического вещества почв рассчитывается как С<sub>орг</sub>/С<sub>общ</sub> × 100% [13].

ных соотношений ПАУ для определения источников использовали метод главных компонент.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства торфяных почв. Результаты исследований химических свойств исследуемых торфяных почв представлены в табл. 2. Показано, что содержание общего углерода (Собщ) в исследуемых пробах почв изменяется в пределах от 41.6 до 52.7%. По вычисленным средним и медианным значениям установлено, что максимальные содержания Собш характерны для горизонтов с остаточно-эутрофными признаками (TO<sub>te</sub>), наибольшие в почвах Пур-Тазовского (Т984, Т989) и Пур-Надымского (Т1003) междуречий. Содержание органического углерода (Сорг) низкое. Амплитуды колебаний значений находятся в пределах 31.1-39.2%. Максимальные средние значения характерны для олиготрофно-торфяных горизонтов (ТО) без признаков эутрофности и деградации. Наибольшие значения Соог зафиксированы (в порядке убывания) в почвах Пякупур-Айваседапурского (Т1024), Пур-Надымского (Т1003) и Обь-Надымского (Т1016) междуречий.

Фиксируемые особенности содержания  $C_{obm}$  и  $C_{opr}$  обусловлены разной податливостью органического вещества торфов к окислению. Их соот-

ношение позволяет качественно оценить органическое вещество торфа [1, 9, 13]. Так, по степени педогенной зрелости органического вещества максимальным диапазоном значений характеризуются олиготрофно-торфяные горизонты без признаков деградации и эутрофности, которым соответствуют максимальные средние и медианные значения этого показателя. Минимальные значения педогенной зрелости органического вещества свойственны торфяным горизонтам с остаточно-эутрофными признаками, особенно в почвах Пур-Тазовского (Т989) и Пур-Надымского (Т1003) междуречий. Возможно, это связано с иным ботаническим составом торфа и может быть обусловлено большей долей в составе горизонтов ТО<sub>te</sub> не полностью окисляемых раствором бихромата калия остатков пушицы, осок и хвощей, а также древесных фрагментов [8].

Содержание общего азота ( $N_{o6m}$ ) максимально в горизонтах с признаками остаточной эутрофности ( $TO_{te}$ ), в 1.5 раза больше в горизонтах  $TO_h$  и более чем 2 раза в горизонтах TO. Распределение отношения C/N идентично распределению азота, что, очевидно, связано с повышенной метаболической активностью микроорганизмов, отмечаемой в нижней части сезонно-талого слоя [30]. Зольность и плотность исследуемых почв варьируют пределах 0.9–9.9% и 0.05–0.25 г/см<sup>3</sup> соответственно, и увеличиваются в ряду TO < TO<sub>h</sub> < < TO<sub>te</sub> (табл. 3).

Корреляционный анализ описываемых свойств показал положительную связь между широтой местности и содержанием азота (0.63), а также зольностью (0.66) для всех исследуемых горизонтов. Соответственно отрицательную корреляцию с широтой местности продемонстрировали значения С/N (-0.68). Более высокие значения корреляции между широтой местности и содержанием азота и С/N характерны для олиготрофно-торфяных горизонтов (TO) без признаков эутрофности и деградации (соответственно 0.91 и -0.93).

Содержание и состав ПАУ. Содержание ПАУ в торфяных почвах региона составляет 32.1-148.0 нг/г. При этом максимальной концентрацией ПАУ характеризуются почвы Пур-Надымского (Т1003) и Пякупур-Айваседапурского (Т1024) междуречий, минимальной – почвы Пур-Тазовского (Т984) междуречья. Средние значения всех исследуемых почв находятся в пределах 45.9-74.1 нг/г (рис. 2). Концентрации ПАУ увеличиваются в ряду  $TO_h < TO_{te} < TO$ . Отмеченный тренд может быть связан с иным ботаническим составом торфа и большей долей в составе горизонтов TO<sub>h</sub> и ТО<sub>те</sub> остатков пушицы, осок, хвощей и древесных фрагментов. Специфика строения тканей этих растений определяет не только большую устойчивость к бихроматному окислению, но и сказывается на снижении доли биогенных ПАУ в экстрактах торфов. С другой стороны, уменьшение содержание ПАУ, возможно, обусловлено их биодеградацией [26, 46], активизирующейся вместе с увеличением содержанием азота в почвах [30]. Тенденция увеличения содержания ПАУ от ТО<sub>ь</sub> к ТО<sub>te</sub> и далее к ТО фиксируется для большинства исследуемых профилей, но не для всех (в соотношении 7 : 1). При этом максимальная амплитуда



**Рис. 2.** Средние значения концентраций ПАУ в торфяных олиготрофных почвах севера Западной Сибири. Условные обозначения: ТО<sub>te</sub> – горизонты с признаками остаточной эутрофности, T<sub>h</sub> – деградации, TO – сопутствующих признаков.

колебаний (33.3–148.0 нг/г) фиксируется в горизонтах ТО.

Корреляционный анализ не выявил достоверных связей между содержанием ПАУ и вышеописанными свойствами почв, за исключением Сорг, который продемонстрировал слабую корреляцию с суммой ПАУ в горизонтах ТО. В то же время коэффициент корреляции Сорг и содержания ПАУ для всех исследуемых горизонтов находился ниже предела достоверности (0.37). Следует отметить, что такие почвенные показатели, как зольность и N<sub>обш</sub> меняют знак корреляционной связи с суммой ПАУ с положительного (для горизонтов ТО), на отрицательный (для горизонтов TO<sub>h</sub>, TO<sub>te</sub>, TO). Принимая это во внимание можно говорить не об отсутствии корреляции, а о более сложной связи между содержанием ПАУ и почвенными показателями в олиготрофно-торфяных почвах с признаками деградации торфов и остаточной эутрофности.

Параметр	Плотность	Зольность	С <sub>общ</sub>	С <sub>орг</sub>	N <sub>общ</sub>	C/N	П3	Широта	ΣПАУ
Плотность	1	0.64*	0.62	-0.45	0.84	-0.81	-0.72	0.58	-0.14
Зольность	0.04	1	0.19	-0.36	0.79	-0.80	-0.34	0.66	-0.27
Собщ	0.57	0.11	1	-0.03	0.66	-0.61	-0.69	0.25	0.06
С <sub>орг</sub>	-0.13	0.27	0.07	1	-0.40	0.40	0.68	-0.18	0.37
N <sub>общ</sub>	0.67	0.63	0.71	0.04	1	-0.99	-0.72	0.63	-0.26
C/N	-0.66	-0.66	-0.69	-0.09	-0.99	1	0.68	-0.68	0.32
П3	-0.41	0.15	-0.49	0.81	-0.41	0.36	1	-0.28	0.25
Широта	0.51	0.63	0.61	0.26	0.91	-0.93	-0.21	1	-0.11
∑ПАУ	-0.09	0.29	0.17	0.49	0.24	-0.16	0.33	0.21	1

**Таблица 3.** Коэффициенты корреляции Спирмена между широтой местности и свойствами торфяных олиготрофных почвах и севера Западной Сибири

\*Жирным выделены значения для всех исследуемых горизонтов (TO,  $TO_{te}$ ,  $T_{h}$ ) при n = 28 при p < 0.05; курсивом значения для всех горизонтов (TO) без признаков деградации и эутрофности при n = 19 при p < 0.05.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 10 2022

Горизонт	Содержание групп ПАУ по количеству ядер*						
торизонт	2	3	4	5	6		
ТО	$\frac{3.6 \pm 2.7}{4.6 \pm 2.5}$	$\frac{52.5 \pm 20.9}{73.0 \pm 5.5}$	$\frac{17.5 \pm 12.1}{22.4 \pm 4.9}$	0.0	0.0		
TO <sub>te</sub>	$\frac{3.2 \pm 1.8}{5.4 \pm 3.0}$	$\frac{42.7 \pm 10.7}{70.8 \pm 5.0}$	$\frac{13.6 \pm 6.7}{21.4 \pm 5.0}$	$\frac{1.5 + 2.9}{2.4 \pm 4.9}$	0.0		
TO <sub>h</sub>	$\frac{3.4 \pm 1.5}{6.8 \pm 1.8}$	$\frac{36.4 \pm 8.6}{75.1 \pm 8.5}$	$\frac{8.8 \pm 4.8}{18.2 \pm 8.4}$	0.0	0.0		

Таблица 4. Средние значения и стандартное отклонение содержания и состава групп ПАУ в торфяных олиготрофных почвах севера Западной Сибири

Примечание. Над чертой – значения в нг/г, под чертой – значения в %.

В целом концентрации ПАУ в исследуемых торфах характеризуются низкими значениями по сравнению с другими типами почв [5, 18, 23, 44]. При этом полученные данные соответствуют значениям содержаний ПАУ, фиксируемым ранее в торфяных почвах Сибири [2, 11, 12], Канады [42], Китая [45] и Швейцарии [19], однако более чем на порядок меньше значений, полученных для торфяников Европейского Северо-Востока России [7].

В индивидуальном составе ПАУ исследуемых проб торфов преобладают низкомолекулярные (2–3-ядерные), преимущественно 3-ядерные соединения (70–75%), представленные в основном фенантреном (табл. 4). Доля высокомолекулярных ПАУ (4–6-ядерных) не превышает 25%. Все они приходятся на 4-ядерные соединения, концентрации которых уменьшаются в ряду флуорантен > пирен > хризен (табл. 5). Из 5-ядерных соединений обнаружен перилен в горизонте с признаками остаточной эутрофности в пробе Т989, отобранной в северной части Пур-Тазовского междуречья, в торфяных олиготрофных почвах ЯНАО 6-ядерных ПАУ не зафиксировано.

Преобладание легких ПАУ в торфяных олиготрофных почвах ЯНАО отмечалось ранее Пастуховым [32] и Абакумовым [2]. Е.В. Абакумов указывает, что увеличение содержания тяжелых ПАУ в почвах Российской Арктики является следствием антропогенного загрязнения. Отсутствие пентаи гексациклических углеводородов фиксировалось Серебренниковой [11, 12] при работе с торфяными почвами южной тайги Западной Сибири. Берсет [19], проанализировав содержание ПАУ в кернах высокогорных торфяных почв Швейцарии, отмечает преобладание тяжелых ПАУ в горизонтах, датируемых серединой ХХ в. Он указывает. что основная часть тяжелых ПАУ имеет аэрогенное происхождение. Появление в торфах Швейцарии высокомолекулярных ПАУ Ж.Д. Берсет связывает с выбросами угольных электростанций, поскольку их максимальное накопление приходится на период наиболее активного использования угля в энергетике. В торфяных слоях, сформированных

после замены угля нефтяным топливом, отмечается преобладание низкомолекулярных ПАУ. При этом из проб торфа, датируемого к периоду отсутствия антропогенного влияния (в эпоху Римской империи), выделены только 2- и 3-ядерные полиарены. Таким образом, можно считать, что отсутствие или крайне низкая доля высокомолекулярных соединений в составе ПАУ является характерной особенностью торфяных почв, не испытывающих антропогенные воздействия.

Статистическая обработка. Для группировки исследуемых образцов по составу полиаренов проведен кластерный анализ. Анализ производили с использованием индекса Евклидова расстояния и применением метода парных групп. Он позволил выделить три кластера, объединив в группы пробы торфа с признаками деградации, остаточной эутрофности и без них (рис. 3). Таким образом, проявление обозначенных выше признаков определяет состав ПАУ торфяных олиготрофных почв.

Результаты анализа данных методом главных компонент показали (табл. 6), что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеет пирен, в меньшей степени флуорантен. Обратную корреляцию с первой главной компонентой демонстрируют фенантрен, а также антрацен. Вторая компонента тесно связана с содержанием нафталина, флуорена и флуорантена. Третья компонента коррелирует с периленом и нафталином.

В пространстве двух главных компонент (рис. 4) максимальную площадь формируют пробы олиготрофно-торфяных горизонтов без признаков деградации и остаточной эутрофности (TO). Отмеченная область практически полностью перекрывает поле проб с признаками деградации ( $TO_h$ ) и, в меньшей степени, поле проб, отобранных из остаточно-эутрофных горизонтов ( $TO_{te}$ ). При этом преобладающая часть проб TO сконцентрирована вне областей  $TO_h$  и  $TO_{te}$ , что также демонстрирует отличия в составе ПАУ исследуемых горизонтов.

ПАУ	Сокращение	ТО	TO <sub>te</sub>	TO <sub>h</sub>
Нафталин	Nap	$\frac{0.4-7.9}{4.6}$	$\frac{1.8-9.5}{5.4}$	$\frac{4.5-8.6}{6.8}$
Аценафтилен	Acy	0.0	0.0	0.0
Аценафтен	Ace	0.0	0.0	0.0
Флуорен	Fly	$\frac{4.2-10.7}{7.3}$	$\frac{8.3-11.3}{9.6}$	$\frac{8.1 - 8.7}{8.3}$
Фенантрен	Phe	$\frac{55.5-72.9}{65.0}$	$\frac{54.6-65.5}{60.5}$	$\frac{57.6-74.2}{65.7}$
Антрацен	Ant	$\frac{0.2-1.6}{0.7}$	$\frac{0.2-2.0}{0.6}$	$\frac{0.2-2.5}{1.1}$
Флуорантен	Flt	$\frac{10.3-21.2}{17.5}$	$\frac{9.8-21.1}{15.8}$	$\frac{7.4-18.2}{13.6}$
Пирен	Pyr	$\frac{0.5-11.1}{4.7}$	$\frac{1.9-7.4}{5.1}$	$\frac{0.9-7.7}{4.5}$
Бенз(а)антрацен	BaA	0.0	0.0	0.0
Хризен	Chr	$\frac{0.0-1.7}{0.2}$	$\frac{0.0-4.4}{0.5}$	0.0
Бенз(b)флуорантен	BbF	0.0	0.0	0.0
Бенз(k)флуорантен	BkF	0.0	0.0	0.0
Бенз(ј)флуорантен	BjF	0.0	0.0	0.0
Бенз(е)пирен	BeP	0.0	0.0	0.0
Бенз(а)пирен	BaP	0.0	0.0	0.0
Перилен	Prl	0.0	$\frac{0.0-11.7}{2.4}$	0.0
Индено (1,2,3-cd)пирен	IcP	0.0	0.0	0.0
Дибенз(a,h)антрацен	DhA	0.0	0.0	0.0
Бенз(g,h,i)перилен	BjhiP	0.0	0.0	0.0

Таблица 5. Состав ПАУ торфяных олиготрофных горизонтов севера Западной Сибири, %

Примечание. Над чертой – максимальные и минимальные, под чертой – средние значения.

Оценивая расположение отдельных ПАУ в пространстве главных компонент, а также их долю от общего содержания отмечается, что характерной особенностью ненарушенных олиготрофно-торфяных горизонтов является преобладание фенантрена и флуорантена. Деградация торфяных горизонтов, сопровождающаяся появлением перегнойного материала, не приводит к существенному изменению состава ПАУ. Это выражается в незначительном уменьшении доли флуорантена и увеличении концентрации нафталина. В большей степени от типичных олиготрофноторфяных (ТО) отличаются горизонты с признаками остаточной эутрофности (TO<sub>te</sub>). В остаточно-эутрофных горизонтах наряду с уменьшением содержания фенантрена и флуорантена, фиксируется заметное увеличение содержания флуоре-

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 10 2022

на и нафталина, а также появление более тяжелых пентоциклических ПАУ. Фиксируемое увеличение концентрации нафталина, вероятно, связано с большей обводненностью остаточно-эутрофных горизонтов, что снижает летучесть этого углеводорода. Появление перилена, относящегося к биогенным ПАУ, часто рассматривают как индикатор ранних стадий диагенетического преобразования торфов [10, 15, 16].

Редкая встречаемость 5-ядерных и отсутствие 6-ядерных углеводородов в исследуемых пробах во многом исключает влияние источников ПАУ, связанных с процессами горения и промышленной переработки различного сырья [19, 21, 27, 35]. Однако исключает не полностью, поскольку в литературе, посвященной идентификации источников ПАУ в природных объектах, используются



**Рис. 3.** Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (индекс Евклида, метод парных групп).

также соотношения 3- и 4-ядерных соединений [3, 33, 44, 47, 48]. Результаты анализа данных методом главных компонент позволяют выбрать соединения, отражающие специфику исследуемых объектов. Поэтому представляется очевидным, что для диагностики источников следует использовать соотношения, включающие ПАУ, коррелирующие с первой и второй компонентами, а также ПАУ, состоящие из одной или близких молекулярных масс. Это наиболее часто используемые в литературе соотношения Ant/(Ant + Phe) и Flt/Pyr [15, 16, 47].

Рассчитанные соотношения показали, что ПАУ всех исследуемых проб имеют петрогенное (природное) происхождение (рис. 5). Значения



Компонента 1 (57.8% дисперсии)

Рис. 4. Распределение исследуемых проб торфяных горизонтов в пространстве двух главных компонент.

Ant/(Ant + Phe) в пробах всех горизонтов минимальны и находятся в пределах от 0.003 до 0.03. При этом полученные соотношения от 3 до 30 раз меньше отношения 0.1, превышение которого свидетельствует о преобладании пирогенных источников ПАУ. Соотношения Flt/Pvr составили 2-30 и в столько же раз превысили диагностическое значение 1, разграничивающие петрогенные и пирогенные источники. Следует отметить, что минимальные и максимальные значения соотношения Flt/Pvr фиксируются в пробах горизонтов (ТО) соответственно Пур-Надымского (Т1003) междуречья и левобережья Оби (Т1089). В горизонтах с признаками эутрофности и деградации отношение Flt/Pyr имеет более узкий диапазон от 2 до 8. Отмеченная особенность, так же, как группировка проб, полученная по результатам кластерного анализа, обусловлена спецификой генезиса, проявляющейся в наличии унаследованных остаточно-эутрофных или признаков деградации олиготрофно-торфяных горизонтов.

Соединение	Компонента 1 (57.8% дисперсии)	Компонента 2 (23.1% дисперсии)	Компонента 3 (12.0% дисперсии)
Nap	0.04	-0.77	0.57
Fly	-0.04	-0.78	-0.01
Phe	-0.97*	0.21	-0.01
Ant	-0.52	-0.32	-0.16
Flt	0.56	0.79	0.19
Pyr	0.89	0.12	0.09
Chr	-0.18	-0.40	-0.03
Prl	0.41	-0.17	-0.88

Таблица 6. Корреляционная связь главных компонент и содержания индивидуальных ПАУ

\*Жирным шрифтом выделены достоверные значения.



Рис. 5. Диаграмма соотношений приоритетных ПАУ в пробах исследуемых торфяных горизонтов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что торфяные олиготрофные почвы Западной Сибири характеризуются низким содержанием ПАУ, концентрации которых варьируют в пределах от 32.1 до 148.0 нг/г при среднем содержании в диапазоне 45.9–74.1 нг/г.

Состав ПАУ представлен легкими преимущественно 3-ядерными соединениями (фенантреном). Среди высокомолекулярных ПАУ идентифицированы только 4-ядерные (флуорантен > > пирен > хризен). Перилен обнаружен в одной пробе торфа (Т989), отобранной из горизонта с признаками остаточной эутрофности в почвах Пур-Тазовского междуречья (Т989). В торфяных олиготрофных почвах 6-ядерных соединений не зафиксировано.

Кластерный анализ (индекс Евклида, метод парных групп) позволил сгруппировать исследуемые горизонты почв в соответствии с их генезисом, объединив пробы с признаками деградации и эутрофности, а также без них. Результаты анализа главных компонент показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеет фенантрен, пирен и в меньшей степени флуорантен и антрацен. Вторая компонента надежно коррелирует с содержанием флуорантена, флуорена и нафталина. Особенности распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент позволяют выбрать индексы, диагностирующие источники  $\Pi AY$  (Ant/(Ant + Phe) и Flt/Pyr). На основе полученных соотношений установлено, что ПАУ всех исследуемых проб торфа имеют природное (петрогенное) происхождение.

Следует отметить, что несмотря на низкие концентрации, отсутствие гекса- и редкой встречаемостью пентациклических соединений, состав ПАУ торфяных олиготрофных почв северных территорий Западной Сибири определяется спецификой их генезиса и функционирования, обусловленных остаточной эутрофностью и де-градацией.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-77-10084.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абакумов Е.В., Попов А.И. Определение в одной пробе почвы углерода, азота, окисляемости органического вещества и углерода карбонатов // Почвоведение. 2005. № 2. С. 186–194.
- 2. Абакумов Е.В., Томашунас В.М., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Соколов В.Т., Крыленков В.А., Кирцидели И.Ю. Полициклические ароматические углеводороды в почвах островов и побережий Российского сектора Арктики // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1433–1438. https://doi.org/10.7868/S0032180X15120023
- 3. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 9– 10. С. 79–82.
- 4. Габов Д.Н., Яковлева Е.В., Василевич Р.С., Кузнецов О.Л., Безносиков В.А. Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках криолитозоны // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1049–1062.

https://doi.org/10.1134/S0032180X1909003X

5. Геннадиев А.Н., Цибарт А.С. Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповед-

ных и антропогенно-измененных территорий // Почвоведение. 2013. № 1. С. 32-40. https://doi.org/10.7868/S0032180X13010024

- 6. Грива Г.И. Геоэкологические условия разработки газовых месторождений Ямала. Томск: Томский гос. ун-т, 2005. 352 с.
- 7. Пастухов А.В., Каверин Д.А., Габов Д.Н. Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках на Европейском северо-востоке // Почвоведение. 2017. № 7. С. 814-823. https://doi.org/10.7868/S0032180X17070097
- 8. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
- 9. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Некоторые данные о степени внутримолекулярной окисленности гумуса разных типов почв (к вопросу о переводном коэффициенте с углерода на гумус) // Почвоведение. 1967. № 7. С. 85–95.
- 10. Ровинский Ф.Я., Теплиикая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 c.
- 11. Серебренникова О.В., Прейс Ю.И., Кадычагов П.Б., Гулая. Е.В. Состав углеводородов органического вещества торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. 2010. № 5. С. 40-50.
- 12. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Особенности состава липидов верховых и низинных торфов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. 2013. № 5. C. 77-82.
- 13. Соколов Д.А. Диверсификация почвообразования на отвалах угольных месторождений Сибири. Автореф. дис. ... докт. биол. н. Новосибирск, 2019. 45 с.
- 14. Соколов Д.А., Морозов С.В., Абакумов Е.В., Андроханов В.А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах отвалов антрацитовых месторождений Сибири // Почвоведение. 2021. № 6. С. 701–714. https://doi.org/10.31857/S0032180X21060125
- 15. Халиков И.С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. 2018. № 27(20). С. 76-85.
- 16. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. C. 57-67.
- 17. Чижова Т.Л. Полициклические ароматические углеводороды в поверхностных водах акваторий юга Дальнего Востока. Дис. ... канд. хим. н. Владивосток, 2017. 132 с.
- 18. Шамилишвили Г.А., Абакумов Е.В., Габов Д.Н., Алексеев И.И. Особенности фракционного состава полициклических ароматических углеводородов и полиэлементного загрязнения почв урбанизированных территорий и их гигиеническая характеристика (на примере почв функциональных зон Санкт-Петербурга) // Гигиена и санитария. 2016. T. 95. № 9. C. 827-837.

https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-9-827-837

- 19. Berset J.D., Kuehne P., Shotyk W. Concentrations and distribution of some polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an ombrotrophic peat bog profile of Switzerland // Sci. Total Environ. 2001. № 1(267). C. 67-85. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00763-4
- 20. Bradshaw R.H.M., Sykes M.T. Ecosystem dynamics: From the past to the future. Publ. Ltd. John Wiley & Sons, UK, 2014. 321 p.
- 21. Breedveld G.D., Sparrevik M. Nutrient-limited biodegradation of PAH in various soil strata at a creosote contaminated site // Biodegradation. 2000. V. 11. P. 391-399. https://doi.org/10.1023/A:1011695023196
- 22. Chen H., Chow A.T., Li X.-W., Ni H.-G., Dahlgren R.A., Zeng H., Wang J.-J. Wildfire burn intensity affects the quantity and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // ACS Earth Space. 2018. V. 2. № 12. P. 1262-1270.

https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00101

- 23. Gabov D., Yakovleva E., Vasilevich R. Vertical distribution of PAHs during the evolution of permafrost peatlands of the European arctic zone // Appl. Geochem. 2020. V. 123. P. 104790. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104790
- 24. Hugelius G., Routh J., Kuhry P., Crill P. Mapping the degree of decomposition and thaw remobilization potential of soil organic matter in discontinuous permafrost terrain // J. Geophys. Res. Biogeosci. 2012. V. 117. G02030. https://doi.org/10.1029/2011JG001873
- 25. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports № 106. 2014. FAO, Rome. 181 p.
- 26. Kupka D., Sekula P., Tischler O., Briančin J. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil contaminated with coal tar // Acta Montanistica Slovaca. 2006. V. 11. P. 314-320.
- 27. Lawrence H. Keith. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants // Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. V. 35. P. 147-160. https://doi.org/10.1080/10406638.2014.892886
- 28. Lim A.G., Loiko S.V., Kuzmina D.M., Krickov I.V., Shirokova L.S. Kulizhskya S.P. Vorobyev S.N., Pokrovskyc O.S. Dispersed ground ice of permafrost peatlands: Potential unaccounted carbon, nutrient and metal sources // Chemosphere. 2021. V. 266. P. 128953. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128953
- 29. Loiko S., Raudina T., Lim A., Kuzmina D., Kulizhskiy S., Pokrovsky O. Microtopography Controls of Carbon and Related Elements Distribution in the West Siberian Frozen Bogs // Geosciences. 2019. V. 7. P. 291. https://doi.org/10.3390/geosciences9070291
- 30. Morgalev Y.N., Lushchaeva I.V., Morgaleva T.G., Kolesnichenko, L.G., Loiko S.V., Krickov, I.V., Lim A.G. et al. Bacteria primarily metabolize at the active layer/permafrost border in the peat core from a permafrost region in western Siberia // Polar Biology. 2017. V. 40. P. 1645–16597.

https://doi.org/10.1007/s00300-017-2088-1

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 10 2022

- Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean // Bioaccumulation in marine organisms. Elsevier Science, 2002. P. 241–318.
- Pastukhov A., Loiko S., Kaverin D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in permafrost peatlands // Scientific Reports. 2021. V. 1. P. 18878. https://doi.org/10.1038/s41598-021-98384-z
- Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T.A., Hofmann T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1594–1601. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021
- Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S.V., Shirokova L.S. Organic and organo-mineral colloids in discontinuous permafrost zone // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 188. P. 1–20. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.035
- Ravindra K., Wauters E., Grieken R.V. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses // Sci. Total Environ. 2008. V. 396. P. 100–110.
- 36. Reykhard L., Shulga N., Novichkova Ye.A., Kozina N., Dara O., Sapozhnikov P., Gordeev V., Belyaev N., Boev A. Biomineral indicators of hydrological, geological and climatic processes in the Arctic // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. 2018. V. 74. P. 250.
- 37. Routh J., Hugelius G., Kuhry P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P. Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // Chemical Geology. 2014. V. 368. P. 104–117. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.022
- Shamilishvily G., Abakumov E., Gabov D. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soils of an Eastern European megalopolis: distribution, source identification and cancer risk evaluation // Solid Earth. 2018. V. 9. № 3. P. 669–682.
  - https://doi.org/10.5194/se-9-669-2018
- Shiklomanov A.I., Lammers R.B., Lettenmaier D.P., Polischuk Yu.M., Savichev O.G., Smith L.G. Hydrological changes: historical analysis, contemporary status, and future projections. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. P. 111–154.
  - https://doi.org/10.1007/978-94-007-4569-8\_4
- 40. Shirokova L.S., Chupakov A.V., Zabelina S.A., Neverova N.V., Payandi-Rolland D., Causserand C., Karls-

*son J., Pokrovsky O.S.* Humic surface waters of frozen peat bogs (permafrost zone) are highly resistant to bioand photodegradation // Biogeosciences. 2019. V. 12. P. 2511–2526.

https://doi.org/10.5194/bg-16-2511-2019

 Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viersa J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage // Appl. Geochem. 2015. V. 53. P. 53–70.

https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.004

- 42. *Thuens S., Blodau C., Radke M.* How suitable are peat cores to study historical deposition of PAHs? // Sci. To-tal Environ. 2013. V. 450–451. P. 271–279. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.091
- 43. U.S. Environmental Protection Agency, Method 8270d: Semivolatile organic compounds by gas chropmatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 4 (Washington DC, 2007).
- 44. Wang C., Wu S., Zhou S., Shi Y., Song J. Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils: a review // Pedosphere. 2017. V. 27. P. 17–26. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60293-5
- Xing X., Mao Y., Hu T., Tian Q., Chen Z., Liao T., Zhang Z., Zhang J., Gu Y., Bhutto S., Qi S. Spatial distribution, possible sources and health risks of PAHs and OCPs in surface soils from Dajiuhu Sub-alpine Wetland, central China // J. Geochem. Explorat. 2020. V. 208. P. 106393. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106393
- 46. *Yuan S.Y. Shiung L.C., Chang B.V.* Biodegradation Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Inoculated Microorganisms in Soil // Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 2002. V. 69. № 1. P. 66–73. https://doi.org/10.1007/s00128-002-0011-z
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell 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.
- Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y., Wang X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall // Environ. Poll. 2008. V. 153. P. 594–601. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.004

## Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oligotrophic Peat Soils of the Northern Territories of Western Siberia

D. A. Sokolov<sup>1, 2, \*</sup>, I. S. Ivanova<sup>2</sup>, S. V. Morozov<sup>3</sup>, T. G. Pchelnikova<sup>3</sup>, and E. A. Soldatova<sup>2, 4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Tomsk branch of Trofimuk Institute of Oil and Gas Geology and Geophysics SB RAS, 4, Tomsk, 634055 Russia <sup>3</sup>Vorozhzov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>4</sup>University of Tyumen, Tyumen, 625003 Russia

\*e-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

Using gas chromatography there were analyzed the content and composition of 19 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in chloroform extract from oligotrophic peat soils (Cryic Histosols) of the northern

ПОЧВОВЕДЕНИЕ № 10 2022

### СОКОЛОВ и др.

territories of Western Siberia. We found that the content of PAHs in studied soils varies from 33 to 148 ng/g. PAHs are consist of 70–75% of low molecular weight (three-ring) PAHs. The total proportion of high molecular weight PAHs does not exceed 25%. They are presented mainly by four-ring compounds, the content of which decreases in the following direction fluoranthene > pyrene > chrysene. The use of cluster analysis (the Euclidean index, pair group method) allowed the relationship of the PAH composition with residual eutrophication and the manifestation of soil degradation signs to be identified. Results of PCA show that phenanthrene, pyrene, and, to a lesser extent, fluoranthene, and anthracene have the strongest positive correlation with the first factor. The second factor correlates with the content of fluoranthene, fluorene, and naphthalene. It is noted that the degradation of oligotrophic-peat soil horizons accompanied by the appearance of humus structures is expressed in a decrease in the proportion of fluoranthene and an increase in the concentration of naphthalene. In oligotrophic-peat horizons with signs of residual eutrophication. an increase in the proportion of fluorene and naphthalene along with a decrease in the content of phenanthrene and fluoranthene is observed. Diagnostic relationships identified by PCA (Ant/(Ant + Phe) and Flt/Pyr) show that PAHs in all studied peat soils have a natural (petrogenic) origin.

*Keywords:* peat, soils of Arctic Zone of the Russian Federation, Russian Arctic, sources of PAHs, hummocky peatland, Cryic Histosols

## 1240