

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 632.15

ХАРАКТЕР ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДИОКСИНАМИ ПОЧВЫ ВБЛИЗИ МЕСТ ЗАХОРОНЕНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ¹

© 2021 г. А. Д. Кудрявцева^а, Е. Я. Мир-Кадырова^а, Г. А. Калининич^а, Е. С. Бродский^а

^аИнститут проблем экологии и эволюции РАН, Ленинский пр-т, 33, Москва, 119071 Россия

*e-mail: a.kudryavtseva@sevin.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 26.02.2021 г.

Принята к публикации 27.02.2021 г.

Изучены величина и характер диоксинового загрязнения почв в районе Новой Москвы для характеристики возможных источников загрязнения на расстоянии от 300 до 1000 м от бывших полигонов твердых бытовых отходов “Саларьево”, “Щербинка”, “Сосенки”, “Малинки”. Методами главных компонент и положительной матричной факторизации выделены вероятные источники загрязнения. По общему уровню загрязнения почвы вблизи полигонов твердых бытовых отходов практически не отличаются от городских почв тех же округов. Профиль конгенеров диоксинового загрязнения изученных почв соответствует комбинации нескольких источников загрязнения: атмосферного осаждения, различных термических процессов, разлива технических жидкостей, содержащих полихлорированные бифенилы. В городских почвах отмечен существенный вклад автотранспорта. Для почв вблизи полигонов характерно большее разнообразие профилей конгенеров и, следовательно, источников загрязнения.

Ключевые слова: полигоны ТБО, источники загрязнения, метод главных компонент, метод положительной матричной факторизации

DOI: 10.31857/S0032180X21080128

ВВЕДЕНИЕ

Полигоны твердых бытовых отходов (ТБО) привлекают к себе большое внимание вследствие того, что они не только сами загрязнены опасными органическими и неорганическими веществами, но и являются возможным источником распространения загрязнений вследствие воздушного и водного переноса. Кроме того, случающиеся возгорания приводят к образованию и распространению высокотоксичных веществ, таких как полиароматические углеводороды, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны (ПХДД/Ф) и др. Так, основным источником выбросов ПХДД/Ф в США по состоянию на 2012 г. являлись неконтролируемые пожары на свалках [16]. Наибольший вклад источников открытого сжигания (помимо возгораний на свалках к этой группе также относятся все виды природных пожаров, сжигание сельскохозяйственных отходов и строительного мусора, сжигание бытовых отходов в частных хозяйствах [55]) в общую эмиссию ПХДД/Ф был также показан в анализе 86 национальных кадастров диоксиновых выбросов разных стран [18].

С расширением территории Москвы в 2011 г. в ее состав вошли рекультивированные бывшие полигоны ТБО “Саларьево”, “Малинки”, “Сосенки” и “Щербинка”. Наличие рекультивированных полигонов ТБО в черте города ставит вопрос о возможном остаточном загрязнении этих территорий диоксинами. При этом не только величина загрязнения, но и профили распределения индивидуальных ПХДД/Ф в воздухе, почве и донных осадках могут отражать первичные источники загрязнения [4, 37, 42, 46], так как для различных источников характерны разные профили конгенеров ПХДД/Ф.

Для идентификации источников загрязнения используют отношение концентраций ПХДФ/ПХДД, характеризующее в первом приближении вклад термических процессов, и некоторые индикаторные конгенеры [12, 34, 45, 49]. Например, октахлордибензо-*n*-диоксин/фуран (ОХДД/Ф) характерен для пентахлорфенола [12, 21, 30], осаждения из атмосферы [6, 26, 51], процессов сжигания твердых бытовых отходов, древесины, осадков сточных вод, в выбросах транспортных средств с неэтилированным бензином и дизельным топливом [12, 34]. Конгенер 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ характеризует сжигание ТБО в массе, сжигание опасных

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

отходов, выбросы вторичных алюминиевых заводов; ОХДФ – сжигание медицинских отходов [12].

Для корректного сравнения профилей между собой необходима стандартизация исходных данных. Наиболее часто используются следующие способы стандартизации (как правило, рассматривают только конгенеры с 4–8 атомами хлора в молекуле) [46]:

1. Концентрация каждого 2,3,7,8-замещенного конгенера делится на сумму концентраций всех 2,3,7,8-замещенных конгенеров. Недостатком метода является то, что при часто встречающемся доминировании ОХДД величины относительной концентрации других конгенеров могут быть столь малы, что информация о них теряется.

2. Сумма концентраций всех конгенеров с одинаковым числом атомов хлора в молекуле (так называемых “гомологов”) делится на сумму концентраций всех конгенеров ПХДД/Ф. Этот метод позволяет выявить значительные различия между профилями, однако в отличие от конгенер-специфичных методов не учитывают различия между конгенерами с одной степенью хлорирования.

Также встречается выражение профиля в пересчете на вклады отдельных конгенеров в общий эквивалент токсичности [46]. За счет разницы в коэффициентах токсичности разных конгенеров, доминирование ОХДД в этом случае не маскирует конгенеры с более низкими концентрациями. Однако эквиваленты токсичности имеют ограниченное применение в изучении источников загрязнения и используются в большей степени для оценки риска для здоровья человека [28].

Как правило, профили почв или донных осадков отражают поступление ПХДД/Ф из разных источников в течение десятилетий [46]. Для идентификации возможных источников используются различные многомерные методы, позволяющие выделить скрытые (латентные) переменные, определяющие вариабельность данных. Широко используется метод главных компонент [22, 27, 29, 37]. В последние два десятилетия все большее распространение получают рецепторные модели для определения числа источников загрязнения, их состава (профиля конгенеров) и относительного вклада каждого источника в отдельном образце [31]. К таким методам относятся политопный векторный анализ (polytopic vector analysis) [10, 17] и положительная матричная факторизация (positive matrix factorisation) [6, 47, 48, 50, 52, 53].

Цель работы – изучение величины диоксинового загрязнения почв и профилей распределения конгенеров ПХДД/Ф в районе Новой Москвы для характеристики возможных источников загрязнения вблизи полигонов ТБО.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Образцы поверхностного слоя почвы (1–10 см) отбирали на расстоянии от 300 до 1000 м от полигонов ТБО “Саларьево”, “Щербинка”, “Сосенки”, “Малинки”, расположенных в Троицком и Новомосковском административных округах города Москвы. Отбор проводили согласно ГОСТ 17.4.4.02-84. У полигонов “Щербинка”, “Сосенки” и “Малинки” отобрали по две пробы с противоположных сторон площадок в мае 2014 г. У полигона “Саларьево” отобрали 15 проб в октябре 2018 г. В тех же административных округах отобрали 5 проб почв на большом удалении от полигонов ТБО для выяснения наличия специфичности профилей конгенеров ПХДД/Ф, характерных для полигонов (май 2014 г.). Всего проанализировали 26 образцов. Все они представляют собой антропогенно-поверхностно-преобразованные естественные почвы (урбопочвы).

Образцы высушивали и просеивали через сито с диаметром 0.25 мм. К навеске почвы около 10 г добавляли смесь изотопномеченых ($^{13}\text{C}_{12}$) внутренних стандартов (cambridge isotope laboratories), содержащую 15 конгенеров ПХДД/Ф со степенью хлорирования от четырех до восьми и экстрагировали методом высокоэффективной жидкостной экстракции смесью толуол : ацетон (9 : 1 об.) при 95°C. Экстракт переводили в гексан и пропускали через многослойную колонку, состоящую из слоев силиката калия и импрегнированного серной кислотой силикагеля, разделенных слоями безводного сульфата натрия. Элюат упаривали до 5 мл и фракционировали последовательно на угольной колонке и на комбинированной колонке с активированным щелочным оксидом алюминия и силикагелем. К подготовленному экстракту добавляли 10 мкл тридекана и дополнительные изотопномеченые стандарты, контролирующие степень извлечения, и упаривали до 10 мкл. Определение концентрации ПХДД/Ф проводили методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения [2, 56].

Использовали следующее оборудование и режимы работы: газовый хроматограф HP 6890 Plus, масс-спектрометр Finnigan MAT 95XP, колонку Varian VF-5ms диаметром 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, длина колонки 25 м, начальная температура 170°C (выдержка 1.5 мин), нагрев до 230°C со скоростью 14°C/мин и далее до температуры 262°C со скоростью 3°C/мин, затем до 295°C со скоростью 10°C/мин, выдержка при этой температуре до конца элюирования, газ-носитель гелий при постоянной скорости 0.8 мл/мин. 1 мкл раствора инжектировали в хроматограф в режиме splitless с началом продувки инжектора через 1 мин. Масс-спектры получали при ионизации электронным ударом пучком электронов с энергией 51 эВ при токе эмиссии 0.9 мА. Анализ про-

водили в режиме MID (Multy-Ion Detection), осуществляя регистрацию селективных масс-хроматограмм по характеристичным ионам. Для постоянной автоматической подстройки точных масс ионов регистрировали два пика ионов специального стандарта для контроля шкалы масс (перфторкеросина), находящихся в выбранном диапазоне масс. Идентификацию осуществляли по времени удерживания и правильности изотопных соотношений, количественные измерения — по соотношениям площадей пиков определяемого конгенера и соответствующего изотопномеченного стандарта. Все растворители, сорбенты и используемую посуду предварительно проверяли на отсутствие определяемых компонентов.

Расчет общего эквивалента токсичности проводили по коэффициентам токсичности Всемирной организации здравоохранения 2005 г. [57]. Значения ниже предела обнаружения принимали равными пределу обнаружения.

Контроль качества анализа обеспечивали применением изотопномеченных стандартов, проведением холостых опытов, анализом растворителей и смывов с посуды, также регулярным участием в интеркалибрационных испытаниях.

Метод главных компонент. Анализ методом главных компонент выполняли с использованием программного обеспечения R [43]. Пробы с большим количеством конгенеров ниже предела обнаружения (11, 12 и 13) исключали из анализа. Использовали два метода стандартизации профилей ПХДД/Ф: в виде концентраций групп гомологов в процентах от суммарной концентрации ПХДД/Ф и в виде семнадцати 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф в процентах от суммарной концентрации 2,3,7,8-замещенных ПХДФ. В случае с 2,3,7,8-замещенными к полученной матрице добавили значения для двух проб, отобранных на расстоянии 1 км от полигона ТБО “Саларьево”, данные опубликованы в работе [44]. Итоговые матрицы состояли из 21 пробы и 10 переменных и 23 проб и 17 переменных соответственно.

Положительная матричная факторизация. Анализ выполняли с использованием программного обеспечения PMF 5.0.13 US EPA. Для сравнения с характерными эталонными профилями ПХДД/Ф, имеющимися в литературе, проводили обработку данных, включающих только семнадцать 2,3,7,8-замещенных конгенеров. Данные нормировали на суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф. К имеющемуся набору данных добавляли опубликованные в работе [44] значения для двух проб, отобранных на расстоянии 1 км от полигона ТБО “Саларьево”. В процессе моделирования были исключены 5 точек (2, 4, 6, 8, 24), выпадающих по отдельным конгенерам.

Скалярное произведение векторов-профилей конгенеров. Для оценки вклада отдельных известных

источников в общее загрязнение использовали скалярное произведение эталонного вектора-профиля источника на вектор-профиль образца, характеризующее сходство профилей. Описание данного метода приведено в [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий эквивалент токсичности ПХДД/Ф в почвах новых округов г. Москвы составляет от 0.11 до 10.9 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г сухого веса² (рис. 1), что не превышает величину ориентировочно-допустимой концентрации для почв населенных мест (50 пг/г). В большинстве проб уровень загрязнения значительно ниже, чем в среднем в городских районах Москвы (5.6–6.8 пг WHO-TEQ/г [3]). Медианное и среднее значения общего эквивалента токсичности вблизи полигонов ТБО составляют 1.2 и 2.0 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно. В городских почвах вдали от полигонов медианное и среднее значения составляют 1.1 и 2.3 пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно. Таким образом, по общему уровню загрязнения участки вблизи полигонов ТБО практически не отличаются от городских почв из тех же округов: при относительно небольшом среднем уровне в обеих группах имеют место локальные точки сильного загрязнения.

Для корректного сравнения с литературными данными средние коэффициенты токсичности рассчитаны с использованием систем коэффициентов токсичности I-TEF [33] и WHO-TEF₁₉₉₈ [58], они составили 2.16 и 2.65 пг I-TEQ/г и 2.27 и 2.73 пг WHO-TEQ₁₉₉₈ для почв вблизи и на удалении от полигонов соответственно. Наблюдаемые средние уровни концентраций ниже характерных для городских почв Уфы и Кургана [5], а также в Австрии [9], Великобритании [15], Канаде [8], США [54], но превышают соответствующие уровни загрязнения в Дании [59], некоторых городах Австралии [38] и Китая [35]. Близкий уровень загрязнения обнаружен в г. Чита, Россия (1.94 пг I-TEQ/г) [5], в Чехии (средние значения в городах Бороун и Злин составили 1.82 и 2.42 пг I-TEQ/г соответственно) [23] и на открытой свалке бытовых отходов в Хошимине, Вьетнам (2.21 пг WHO-TEQ₁₉₉₈/г) [40]. Уровни загрязнения городских почв в разных странах приведены в табл. S1.

В трех пробах вблизи полигона “Саларьево” (точки 11–13) содержание почти всех конгенеров ПХДФ было ниже предела обнаружения. Еще в двух точках общий эквивалент токсичности со-

² WHO-TEQ₂₀₀₅ и WHO-TEQ₁₉₉₈ — эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием коэффициентов токсичности всемирной организацией здравоохранения 2005 и 1998 гг.; I-TEQ — эквивалент токсичности, рассчитанный с использованием международной системы коэффициентов токсичности (1990 г.).

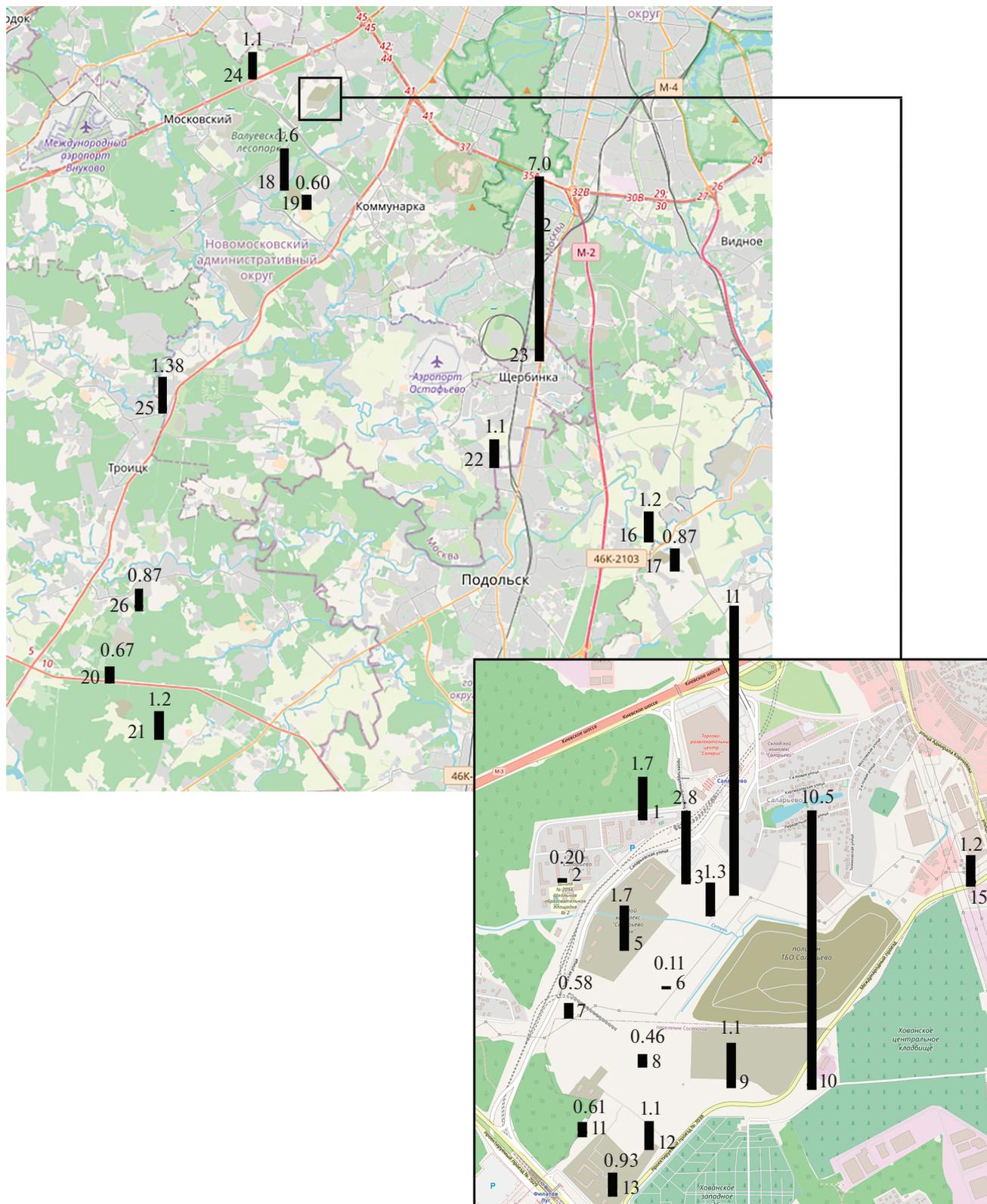


Рис. 1. Карта точек отбора проб почв и соответствующие значения общего эквивалента токсичности ПХДД/Ф (пг WHO-TEQ₂₀₀₅/г, курсив). 1–15 – вблизи полигона ТБО “Саларьево”, 16–21 – вблизи других полигонов ТБО, 22–26 – городские почвы в этих же округах Москвы вдали от полигонов. Данные карты – © OpenStreetMap contributors.

ставил всего 0.11 и 0.2 пг WHO-TEQ2005/г. Возможно, наличие этих точек с очень низким содержанием ПХДД/Ф обусловлено обновлением грунта при рекультивации полигона или других земляных и строительных работах.

На рис. S1 приведены профили ПХДД/Ф в трех точках с наибольшим уровнем загрязнения, а также профиль одной из типичных городских почв, после стандартизации по 2,3,7,8-замещенным конгенерам и после стандартизации по гомологам. Во всех четырех точках доминирующими конгенерами являются ОХДД, 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД, ОХДФ и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ³, но их соотношения, а также вклады низкохлорированных конгенов (в основном, ПХДФ) сильно различаются. Представление данных в виде гомологов также выявляет различия в профиле этих почв, следовательно, и в источниках загрязнения.

Однако визуальное сравнение индивидуальных профилей большого количества образцов затруднено. Для первичной характеристики и выявления особенностей профиля индивидуальных проб наглядно представление отношения концентраций ПХДД/Ф как маркера термических процессов, а также вклада отдельных маркерных конгенов в виде лепестковых диаграмм. На рис. 2 показано отношение ПХДФ/ПХДД и вклады ОХДД, ОХДФ, 2,3,4,6,7,8-ГпХДФ, 2,3,7,8-ТХДФ и 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф для образцов почв.

Видно, что для городских почв характерен относительно постоянный вклад ОХДД на уровне 45–55%, тогда как в почвах вблизи полигонов наблюдается разброс от 30 до 82%. Это показывает, что есть определенный “средний” профиль городской среды, определяемый сложением продуктов многих распределенных источников, и локальные выбросы, отличающиеся не только величиной загрязнения, но и характерным профилем источника.

По величине отношения ПХДФ/ПХДД выделяются три точки вблизи полигонов (точки 5, 14, 16 со значениями этого отношения 1.4, 1.4 и 1.2 соответственно), что свидетельствует о существенном вкладе термических процессов в загрязнение данных почв. Основной вклад в ПХДФ вносит 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ. Большой вклад ПХДФ характерен и для двух удаленных от полигонов точек (23 и 24), отношение ПХДФ/ПХДД для них равно 0.8 и 1.0 соответственно. В образце 24 наблюдается большой вклад ОХДФ, а в образце 23 – 2,3,7,8-ТХДФ. Таким образом, можно предпола-

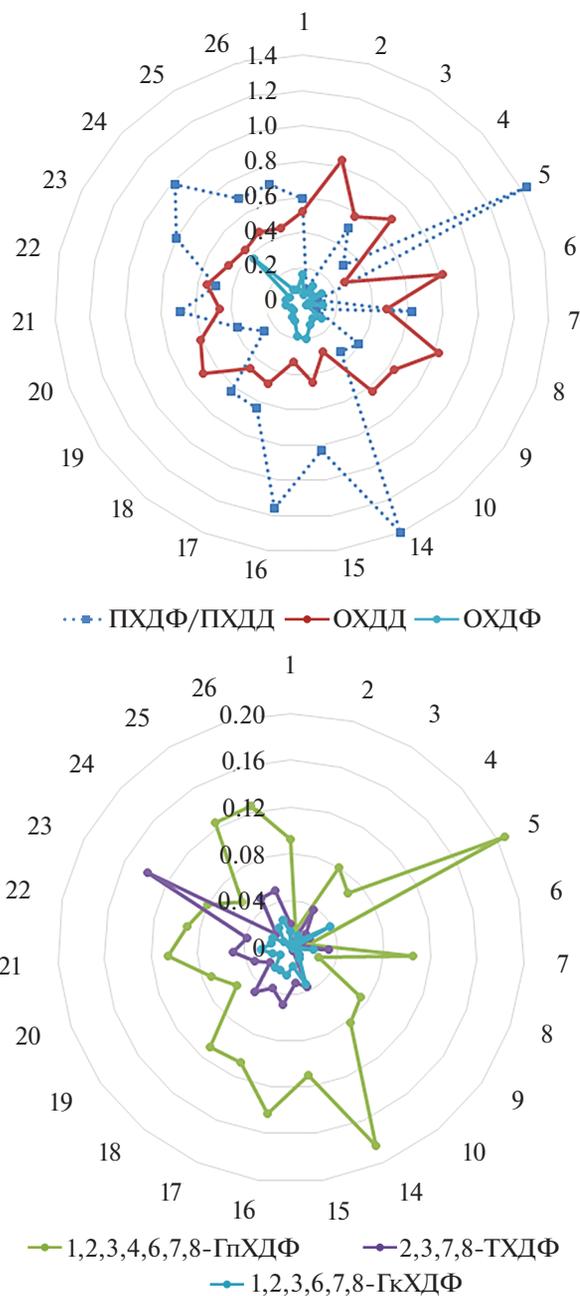


Рис. 2. Отношение концентраций ПХДФ/ПХДД, относительный вклад ОХДД и ОХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (А), вклады 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ, 2,3,7,8-ТХДФ и 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ в суммарную концентрацию 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф (Б). 1–21 – участки вблизи полигонов ТБО, 22–26 – участки в удалении от полигонов ТБО.

гать наличие разнообразных процессов сжигания, формирующих профиль ПХДД/Ф.

Профили 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/Ф были проанализированы методом главных компонент. Выделено 4 главные компоненты с собственными значениями >1, которые объяс-

³ ГкХДД/Ф – гексахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ГпХДД/Ф – гептахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ТХДД/Ф – тетрахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ПсХДД/Ф – пентахлордибензо-*n*-диоксин/фуран, ОХДД/Ф – октахлордибензо-*n*-диоксин/фуран.

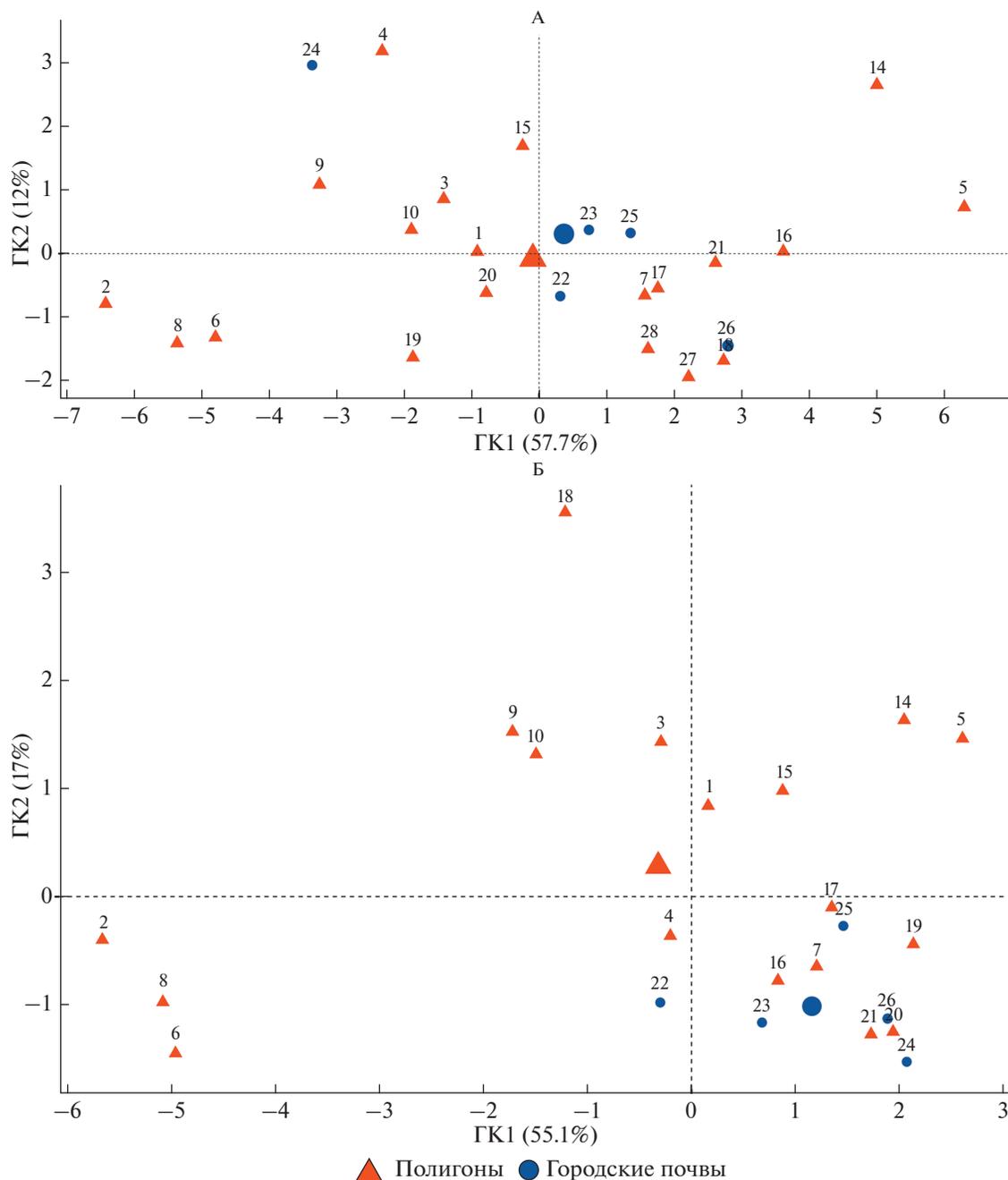


Рис. 3. Значения первых двух главных компонент по 2,3,7,8-замещенным конгенерам (А) и гомологам (Б).

няли 85% общей дисперсии. Первая главная компонента соответствовала вкладу почти всех конгенеров, вторая – в основном ОХДФ, ГкХДД и 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ. Значения первых двух главных компонент приведены на рис. 3, А. Большинство точек вблизи полигона “Саларьево” расположено выше оси абсцисс, однако нет существенных различий между почвами вблизи и на удалении от полигонов.

Для концентраций групп гомологов выделены 3 главные компоненты с собственными значениями

>1, объясняющие 86% общей дисперсии. Основной вклад в первую главную компоненту дают ОХДД, ГпХДД, ПеХДФ и ТХДФ, во вторую – ОХДФ и ГпХДФ. Значения первых двух главных компонент приведены на рис. 3, Б. Они распределились так, что точки, соответствующие городским почвам, расположились в правом нижнем углу графика в виде компактной группы. Семь точек, соответствующих образцам вблизи полигонов, также находятся в этой группе, тогда как остальные располагаются в левой верхней части графика. Две

точки с относительно высоким вкладом ПХДФ (14 и 5) расположены в правом верхнем углу, а в левом нижнем углу расположены точки 2, 6 и 8, для которых характерен самый высокий вклад ОХДД (61, 52 и 54% соответственно). Однако в этих образцах низки абсолютная концентрация (суммарная концентрация ПХДД/Ф – 59, 19 и 100 пг/г соответственно) и общий эквивалент токсичности (0.2, 0.11 и 0.46 пг/г WHO-TEQ₂₀₀₅/г соответственно).

Для почв вблизи полигонов характерно большее разнообразие профилей, чем для городских почв, что говорит о различии источников загрязнения, а также об их индивидуальности в отличие от усредненного характера профилей городских почв.

Несмотря на то, что выделенные главные компоненты нельзя прямо трактовать как реальные источники [31], анализ факторных нагрузок (рис. S2) и профилей крайних точек на графике факторных значений позволяет выделить ряд характерных профилей возможных источников: 1) с превалированием ОХДД и ГпХДД; 2) высокохлорированные фураны (ГкХДФ и ГпХДФ); 3) низкохлорированные фураны и диоксины (ТХДД, ТХДФ, ПсХДД, ПсХДФ); 4) ОХДФ.

Стандартизация профиля в пересчете на группы гомологов, учитывающие вклад всех конгенов, а не только семнадцати, лучше разделяет точки при использовании метода главных компонент, что позволяет выделить специфические профили для почв вблизи полигонов. Это может быть обусловлено ролью не 2,3,7,8-замещенных конгенов, которые дают большой вклад в общее содержание ПХДД/Ф в продуктах горения.

Методом положительной матричной факторизации было выделено 4 фактора (рис. 4, А). Первый фактор представляет собой типичный профиль атмосферного осаждения с доминированием ОХДД (69%). Второй фактор, также со значительным доминированием ОХДД (75%), похож на первый, однако вклады 1,2,3,4,7,8-ГпХДД, ОХДФ и 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ распределены в них по-разному. В первом факторе они составляют 10, 3.6 и 3.1%, а во втором – 8, 6 и 5% соответственно. Среди ГкХДД в первом факторе доминирует 1,2,3,7,8,9-замещенный конгенер, тогда как во втором факторе вклады 1,2,3,7,8,9- и 1,2,3,6,7,8-замещенных конгенов практически одинаковы с небольшим преобладанием 1,2,3,6,7,8-ГкХДД. Доминирование 1,2,3,6,7,8-ГкХДД среди гексахлорированных конгенов показано для пентахлорфенола и почв, загрязненных пентахлорфенолом [19, 21, 36]. Следует отметить, что для пентахлорфенола, как правило, характерно содержание 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ в несколько раз меньше, чем содержание ОХДФ.

Третий фактор характеризуется повышенным по сравнению с другими вкладом низкохлорированных фуранов, особенно 2,3,7,8-ТХДФ, и, видимо, отражает вклад выхлопов автотранс-

порта [11]. В четвертом факторе повышен вклад 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ, ОХДФ и гексахлорированных фуранов (в большей степени 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ). Этот профиль также отражает вклад термических процессов, возможно, случайных возгораний на свалках.

Как видно из рис. 4, Б, вклад выхлопов автотранспорта (фактор 3) больше в городских почвах, тогда как для большинства почв вблизи полигонов характерен повышенный вклад фактора 4, это свидетельствует, что он отражает специфические термические процессы. В некоторых участках вблизи полигонов основной вклад приходится на фактор 2. В целом участки вблизи полигонов характеризуются большим разбросом вкладов разных факторов по сравнению с городскими почвами, что говорит о большей неоднородности и потенциальном разнообразии источников загрязнения.

Наибольший интерес представляет источник с доминированием ОХДД. Он выделяется как при зрительном анализе профилей, так и при обработке методами статистического многомерного анализа данных. Следует отметить, что этот источник встречается повсеместно и обычно считается результатом атмосферного осаждения [6, 26, 51] или примесью в пентахлорфеноле [21]. Аналогичный профиль отмечался как примесь в некоторых других пестицидах [25] и продуктов компостирования [39, 41]. Экспериментально показано формирование такого профиля при фотолизе пентахлорфенола и пентахлорнитробензола [7, 13, 24, 60], высказано предположение, что именно этот процесс (фотолиз пентахлорфенола в атмосферной воде) является наиболее существенным источником ОХДД (и в меньшей степени ГпХДД), объясняющим наблюдаемый дисбаланс между ежегодным осаждением ОХДД из атмосферы и его эмиссией из всех антропогенных источников [7]. Профиль гомологов с явным доминированием ОХДД также отмечался в выхлопных газах дизельных двигателей [12, 20].

К этому универсальному профилю наиболее близки данные образцов 2, 6, 8. Вклад этого источника в каждый из образцов можно приблизительно оценить с помощью скалярного произведения его вектора-профиля, за который можно принять профиль образца 2, близкий к одному из характерных профилей примесей в пентахлорфеноле [21], и векторов-профилей всех образцов [1]. Величины этих скалярных произведений представлены на рис. 5, А. Видно, что около половины почв вблизи бывшего полигона показывают относительно большую величину этого произведения, тогда как для всех городских почв его значение значительно меньше.

Однако при идентификации источников помимо профиля конгенов следует также принимать во внимание абсолютные концентрации. Для почв,

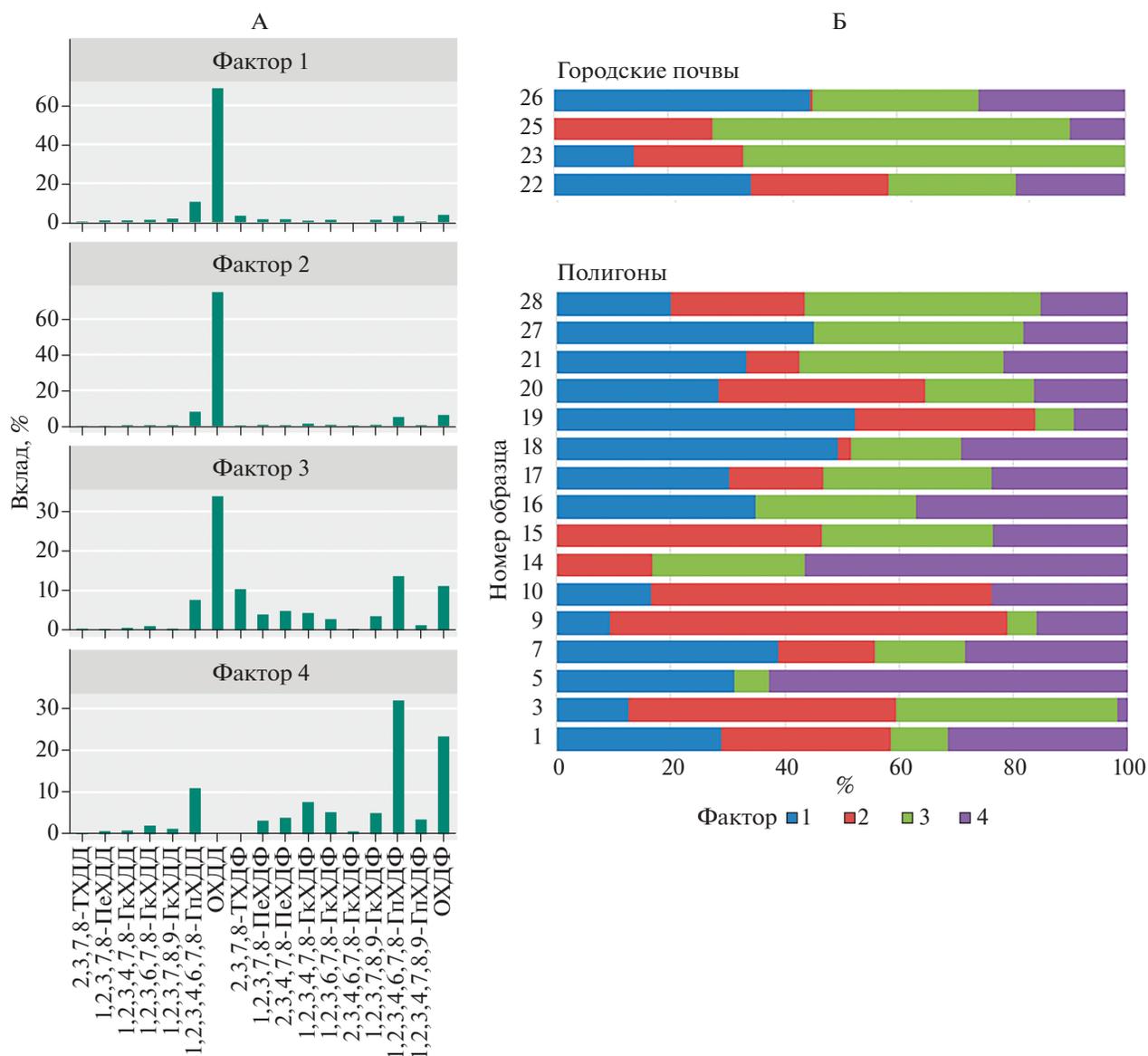


Рис. 4. Выделенные методом положительной матричной факторизации факторы (А) и вклады выделенных факторов в общее загрязнение почв (Б).

загрязненных пентахлорфенолом, обычно характерны гораздо большие уровни загрязнения [14, 22, 36]. Единственной пробой с относительно высоким абсолютным содержанием ОХДД (410 пг/г) является образец 10. Наблюдаемый профиль можно рассматривать не как результат атмосферного осаждения, а как локальное загрязнение пентахлорфенолом или продуктами специфических термических процессов.

Что касается образцов 2, 6 и 8, то, учитывая низкую концентрацию ОХДД (36, 10 и 54 пг соответственно) на уровне почв парковых зон Москвы [3] и крайне низкие концентрации остальных конгенов, данный профиль можно считать фоновым для атмосферного осаждения или образования ОХДД в процессе компостирования.

Аналогично можно оценить вклад известного источника диоксинового загрязнения городов и промышленных территорий – разлива технических смесей полихлорированных бифенилов (ПХБ) – по характерному профилю 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/Ф [32] (рис. 5, Б). Здесь городские почвы и некоторые почвы вблизи бывшего полигона показывают относительно большой вклад этого источника загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общий уровень загрязнения ни в одной из проб не превысил действующую в настоящий момент величину ориентировочно-допустимой концентрации для почв населенных мест. Про-

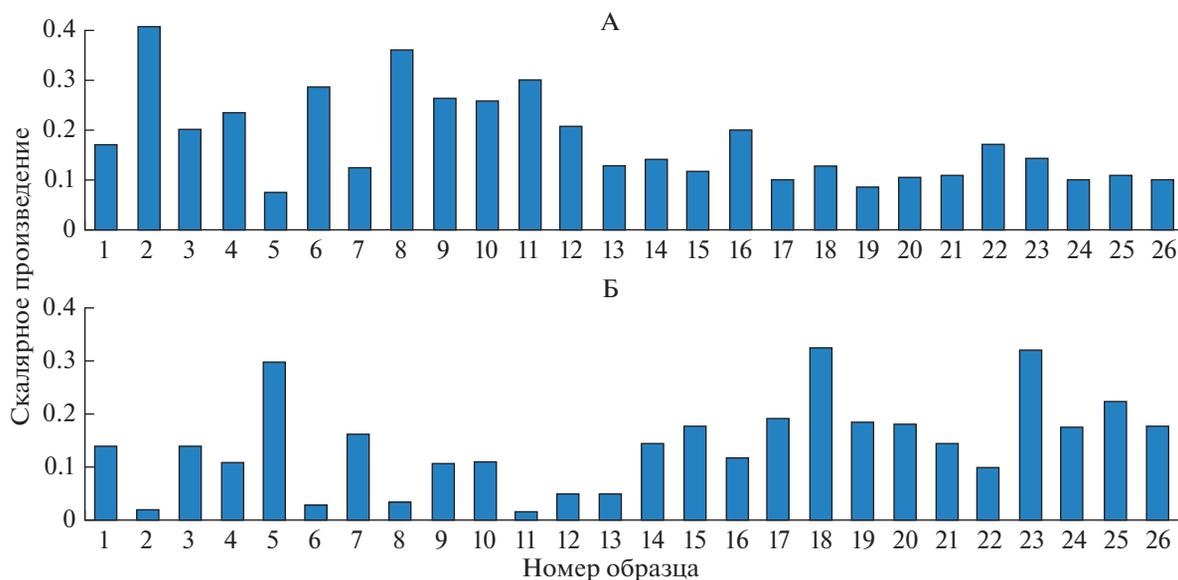


Рис. 5. Скалярные произведения векторов-профилей 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/ПХДФ на эталонный профиль образца 2 (А) и на профиль в смеси ПХБ Арохлор-1254 (Б).

филь диоксинового загрязнения почв в Новой Москве соответствует комбинации разнообразных источников загрязнения, том числе от различных термических процессов. Почвы вблизи полигона отличаются большим разнообразием профилей конгенов ПХДД/Ф, чем в окружающей городской среде, следовательно, большим разнообразием источников загрязнения.

В городских почвах больше вклад автотранспорта. Как в городских почвах, так и вблизи полигона, обнаруживается вклад ПХБ-содержащих технических жидкостей.

Один из источников загрязнения почв вблизи полигона имеет профиль с доминированием ОХДД, характерный для пентахлорфенола или специфических термических процессов.

При классификации профилей методом главных компонент представление данных в виде гомологов дает лучшую дифференциацию объектов, чем представление в виде семнадцати 2,3,7,8-замещенных конгенов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.А. Шелепчикову за получение первичных данных и ценное обсуждение.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Профили ПХДД/Ф в трех точках с наиболее высоким уровнем загрязнения (10, 14 и 24), а также

профиль одной из городских почв со средним уровнем загрязнения (22), по 2,3,7,8-замещенным конгенов и по гомологам.

Рис. S2. Факторные нагрузки по 2,3,7,8-замещенным конгенов и гомологам.

Таблица S1. Уровни загрязнения городских почв диоксинами в разных странах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Мир-Кадырова Е.Я., Калинин Г.А. Идентификация эндогенных и техногенных углеводородов в донных отложениях торфяных озер и оценка их вклада в "углеводородный индекс" // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 12. № 72. С. 1117–1125.
2. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С. Обнаружение и идентификация следовых количеств неизвестных хлороорганических веществ методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 1. С. 13–21.
3. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Фешин Д.Б., Жильников В.Г., Мир-Кадырова Е.Я., Балашова С.П. Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины, дибензофураны и бифенилы в почвах Москвы // Почвоведение. 2011. № 3. С. 317–328.
4. Alcock R.E., Jones K.C. Dioxins in the environment: a review of trend data // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30(11) P. 3133–3143. <https://doi.org/10.1021/es960306z>
5. Amirova Z., Kruglov E. Levels in abiotic compartments monitoring of PCDD/Fs and PCBs in soil of Russia cities (from Bryansk to Vladivostok). Organohalogen Compounds. 2002. V. 57. P. 281–284.
6. Assefa A., Tysklind M., Bignert A., Josefsson S., Wiberg K. Sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to Baltic Sea herring // Chemosphere.

2019. V. 218. P. 493–500.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.051>
7. *Baker J.I., Hites R.A.* Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34(14) P. 2879–2886.
<https://doi.org/10.1021/es9912325>
 8. *Birmingham B.* Analysis of PCDD and PCDF patterns in soil samples: use in the estimation of the risk of exposure // *Chemosphere.* 1990. V. 20(7–9). P. 807–814.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90186-W](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90186-W)
 9. *Boos R., Himsel A., Wurst F., Prey T., Scheidl K., Sperka G., Gläser O.* Determination of PCDDs and PCDFs in soil samples from Salzburg, Austria // *Chemosphere.* 1992. V. 25(3). P. 283–291.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90544-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90544-2)
 10. *Bright D.A., Cretney W.J., Macdonald R.W., Ikonomou M.G., Grundy S.L.* Differentiation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources in coastal British Columbia, Canada // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. V. 18(6). P. 1097–1108.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620180605>
 11. *Chang M.B., Chang S.H., Chen Y.W., Hsu H.C.* Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in northern Taiwan // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 325(1–3). P. 129–138.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.013>
 12. *Cleverly D., Schaum J., Schweer G., Becker J., Winters D.* The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States // *Organohalogen Compounds.* 1997. V. 32(1). P. 430–435.
 13. *Crosby D.G., Wong A.S.* Photochemical generation of chlorinated dioxins // *Chemosphere.* 1976. V. 5(5). P. 327–332.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(76\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(76)90007-2)
 14. *Dahlgren J., Warshaw R., Horsak R.D., Parker F.M., Takhar H.* Exposure assessment of residents living near a wood treatment plant // *Environ. Res.* 2003. V. 92(2). P. 99–109.
[https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(02\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00064-6)
 15. *Duarte-Davidson R., Sewart A., Alcock R.E., Cousins I.T., Jones K.C.* Critical review exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31(1). P. 1–11.
<https://doi.org/10.1021/es960121s>
 16. *Dwyer H., Themelis N.J.* Inventory of U.S. 2012 dioxin emissions to atmosphere // *Waste Management.* 2015. V. 46. P. 242–46.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.009>
 17. *Ehrlich R., Wenning R.J., Johnson G.W., Su S.H., Paustenbach D.J.* A mixing model for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surface sediments from Newark Bay, New Jersey using polytopic vector analysis // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1994. V. 27(4). P. 486–500.
<https://doi.org/10.1007/BF00214840>
 18. *Fiedler H.* Release inventories of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans // *Dioxin and related compounds. The handbook of environmental chemistry* / Eds. M. Alae. Springer, Cham. 2015. V. 49. P. 1–28.
https://doi.org/10.1007/698_2015_432
 19. *Gifford J.S., Buckland S.J., Judd M.C., McFarlane P.N., Anderson S.M.* Pentachlorophenol (PCP), PCDD, PCDF and pesticide concentrations in a freshwater lake catchment // *Chemosphere.* 1996. V. 32(11). P. 2097–2113.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00129-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00129-4)
 20. *Hagenmaier H., Dawidowsky N., Weberruss U., Hutzingger O., Schwind K.H., Thoma H., Essers U., Buhler U., Greiner R.* Emission of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion – engines // *Organohalogen Compounds.* 1990. V. 2. P. 329–334.
 21. *Hagenmaier H., Brunner H.* Isomer-specific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels // *Chemosphere.* 1987. V. 16(8/9). P. 1759–1764.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90164-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90164-0)
 22. *Henriksson S., Hagberg J., Bäckström M., Persson I., Lindström G.* Assessment of PCDD/Fs levels in soil at a contaminated sawmill site in Sweden – a GIS and PCA approach to interpret the contamination pattern and distribution // *Environ. Poll.* 2013. V. 180. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.002>
 23. *Holoubek I., Hofman J., Jech L.* Spatial and temporal trends in persistent organic pollutants soil contamination in the Czech Republic // *Organohalogen Compounds.* 2003. V. 463. P. 460–463.
 24. *Holt E., Weber R., Stevenson G., Gaus C.* Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight // *Chemosphere.* 2012. V. 88(3). P. 364–370.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.058>
 25. *Holt E., Weber R., Stevenson G., Gaus C.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) impurities in pesticides: a neglected source of contemporary relevance // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44(14). P. 5409–5415.
<https://doi.org/10.1021/es903915k>
 26. *Hovmand M.F., Vikesoe J., Andersen H.V.* Atmospheric bulk deposition of dioxin and furans to Danish background areas // *Atmospheric Environment.* 2007. V. 41(11). P. 2400–2411.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.036>
 27. *Hsu J.F., Chen C., Liao P.C.* Elevated PCDD/F levels and distinctive pcdd/f congener profiles in free range eggs // *J. Agricult. Food Chem.* 2010. V. 58(13). P. 7708–7714.
<https://doi.org/10.1021/jf100456b>
 28. *Jaspers V., Megson D., O'Sullivan G.* POPs in the terrestrial environment Environmental forensics for persistent organic pollutants. Elsevier, 2014. P. 291–356.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00007-4>
 29. *Jimenez B., Eljarrat E., Hernandez L.M., Rivera J., Gonzalez M.J.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils near a clinical waste incinerator in Madrid, Spain. Chemometric comparison with other pollution sources and soils // *Chemosphere.* 1996. V. 32(7). P. 1327–1348.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00044-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00044-6)
 30. *Johnson G.W.* Chlorinated dioxin and furan congener profiles from pentachlorophenol sources // *J. Environ.*

- Protect. 2017. V. 8(6). P. 663–677.
<https://doi.org/10.4236/jep.2017.86043>
31. Johnson G.W., Ehrlich R., Full W., Ramos S. Principal components analysis and receptor models in environmental forensics // Introduction to environmental forensics. Academic Press, 2015. P. 609–653.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00018-7>
 32. Johnson G.W., Hansen L.G., Hamilton M.C., Fowler B., Hermanson M.H. PCB, PCDD and PCDF congener profiles in two types of Aroclor 1254 // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2008. V. 25(2). P. 156–163.
<https://doi.org/10.1016/j.etap.2007.10.011>
 33. Kutz F.W., Barnes D.G., Bottimore D.P., Greim H., Bretthauer E.W. The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds // Chemosphere. 1990. V. 20(7–9). P. 751–757.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90178-V](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90178-V)
 34. Lee W.S., Chang-Chien G.P., Wang L.C., Lee W.J., Tsai P.J., Wu K.Y., Lin C. Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38(19). P. 4937–4944.
<https://doi.org/10.1021/es0499795>
 35. Lei R., Liu W., Wu X., Ni T., Jia T. A review of levels and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different environmental media from China // Chemosphere. 2020. V. 239. Art. 124685.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124685>
 36. Li C., Zheng M., Zhang B., Gao L., Liu L., Zhou X., Ma X., Xiao K. Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China // Environ. Poll. 2012. V. 162. P. 138–143.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.015>
 37. Lorber M., Pinsky P., Gehring P., Braverman C., Winters D., Sovocool W. Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins // Chemosphere. 1998. V. 37(9–12). P. 2173–2197.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00279-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00279-3)
 38. Müller J., Muller R., Goudkamp K., Shaw M., Mortimer M., Haynes D., Burniston D., Symons R., Moore M. Dioxins in Soil in Australia. National Dioxins Program Technical Report No. 5. Canberra, 2004. 98 p.
 39. Munoz M., Gomez-Rico M.F., Font R. PCDD/F formation from chlorophenols by lignin and manganese peroxidases // Chemosphere. 2014. V. 110(1). P. 129–135.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.029>
 40. Nguyen H.M., Tu B.M., Mafumi W., Tatsuya K., In M., Shinsuke T., Shinichi S. et al. Open dumping site in Asian developing countries: a potential source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37(8). P. 1493–1502.
<https://doi.org/10.1021/es026078s>
 41. Oberg L.G., Wagman N., Andersson R., Rappe C. De novo formation of PCDD/Fs in compost and sewage sludge – a status report // Organohalogen Compounds. 1993. V. 11. P. 297–302.
 42. Ogura I., Masunaga S., Nakanishi J. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink // Chemosphere. 2001. V. 45(2). P. 173–183.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00584-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00584-1)
 43. R Core Team. R: a language and environment for statistical computing // R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.r-project.org/>.
 44. Roumak V.S., Levenkova E.S., Umnova N.V., Popov V.S., Turbabina K.A., Shelepchikov A.A. The content of dioxins and furans in soils, bottom sediments of water bodies, and tissues of small mammals near the landfill site with municipal solid wastes (Moscow, Russia) // Environ. Sci. Poll. Res. 2018. V. 25(29). P. 29379–29386.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2933-y>
 45. Safe S., Brown K.W., Donnelly K.C., Anderson C.S., Marklewicz K.V., McLachlan M.S., Relschl A., Hutzinger O. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites: biomonitoring with pine needles // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26(2). P. 394–396.
<https://doi.org/10.1021/es00026a023>
 46. Shields W.J., Tondeur Y., Benton L., Edwards M.R. Dioxins and furans // Environmental forensics. Contaminant specific guide. Academic Press, 2006. P. 293–312.
<https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50036-7>
 47. Sun X., Wang H., Guo Z., Lu P., Song F., Liu L., Liu J., Rose N.L., Wang F. Positive matrix factorization on source apportionment for typical pollutants in different environmental media: a review // Environ. Sci. Processes Impacts. 2020. V. 22. P. 239–255.
<https://doi.org/10.1039/c9em00529c>
 48. Sundqvist K.L., Tysklind M., Geladi P., Hopke P.K., Wiberg K. PCDD/F source apportionment in the Baltic Sea using positive matrix factorization // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44(5). P. 1690–1697.
<https://doi.org/10.1021/es9030084>
 49. Swerev M., Ballschmiter K. Pattern analysis of PCDDs and PCDFs in environmental samples as an approach to an occurrence/source correlation // Chemosphere. 1989. V. 18(1–6). P. 609–616.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90173-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90173-2)
 50. Tian F., Chen J., Qiao X., Cai X., Yang P., Wang Z., Wang D. Source identification of PCDD/Fs and PCBs in pine (*Cedrus deodara*) needles: a case study in Dalian, China // Atmosph. Environ. 2008. V. 42(19). P. 4769–4777.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.043>
 51. Trinh M.M., Tsai C.L., Hien T.T., Thuan N.T., Chi K.H., Lien C.G., Chang M.B. Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh City // Chemosphere. 2018. V. 202. P. 246–254.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.087>
 52. Tuan H.N., To T.H., Ngo T.T., Nguyen H.M., Kai H.C. Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam // Chemosphere. 2017. V. 182. P. 647–655.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.050>
 53. Uchimiya M., Arai M., Masunaga S. Fingerprinting localized dioxin contamination: Ichihara Anchorage case // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41(11). P. 3864–3870.
<https://doi.org/10.1021/es062998p>

54. Urban J.D., Wikoff D.S., Bunch A.T.G., Harris M.A., Haws L.C. A review of background dioxin concentrations in urban/suburban and rural soils across the United States: Implications for site assessments and the establishment of soil cleanup levels // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 466–467. P. 586–597.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.065
55. UNEP. Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on persistent organic pollutants. 2013. 445 p.
56. US EPA. Method 8290A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). 2007. 72 p.
57. Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds // *Toxicol. Sci.* 2006. V. 93(2). P. 223–241.
https://doi.org/10.1093/toxsci/kf1055
58. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P. et al. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife // *Environ. Health Perspectives.* 1998. V. 106(12). P. 775–792.
https://doi.org/10.1289/ehp.98106775
59. Vikelsøe J. Dioxins in Danish soil // *Organohalogen Compounds.* 2002. V. 57. P. 373–376.
60. Vollmuth S., Zajc A., Niessner R. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans during the photolysis of pentachlorophenol-containing water // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28(6). P. 1145–1149.
https://doi.org/10.1021/es00055a027

The Nature of Soil Dioxin Contamination Near Former Landfills

A. D. Kudryavtseva^{1,*}, E. Ya. Mir-Kadyrova¹, G. A. Kalinkevich¹, and E. S. Brodskii¹

¹*Institute of Ecology and Evolution RAS, Leninsky prosp., 33, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: a.kudryavtseva1@gmail.com*

Dioxin contamination levels and profiles of soils in “New Moscow” are studied for potential sources identification near the former “Salarievo”, “Sherbinka”, “Sosenki” and “Malinki” landfills. Potential sources were derived by principal component analysis and positive matrix factorization. The total contamination level near the landfills is not significantly different from urban soils in the same districts. The congener profile corresponds to a combination of a number of different sources, including atmospheric deposition, thermal processes, technical polychlorinated biphenyls. Higher relative contribution of vehicle exhaust is characteristic for urban soils. Soils near the landfills are characterized by more variable profiles, and consequently, more variable sources of dioxin contamination.

Keyword: dioxins, landfills, contamination sources, principal component analysis, positive matrix factorisation