

РАЗДЕЛ 2. ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Оригинальная научная (исследовательская) статья

УДК 614.76

<https://doi.org/10.17071/2410-8553-2022-2-16-38>

**Структурная энтропия как мера фракционирования массопотоков в экосистемах
в условиях транспортного прессинга**

Александр Петрович Хаустов¹, Маргарита Михайловна Редина²

^{1,2} Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

¹ khaustov-ap@rudn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5338-3960>

² redina-mm@rudn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3169-0142>

Аннотация. Анализируются особенности распределения полициклических ароматических углеводородов, рассматриваемых как геохимические маркеры массопереноса в структурных переходах «снег–почвы–растения» городских почвенно-растительных систем. Опытный импактный полигон – территория с интенсивным транспортным прессом – кампус РУДН с прилегающей зеленой зоной (юго-западный округ г. Москвы). Пространственная изменчивость полиаренов в средах и структурных переходах носит хаотический характер. Проведены расчеты выбросов полиаренов от сгорания топлива, истирания автошин, тормозных колодок и асфальта. Такое «наложение» загрязнения от внешних источников способствует интенсивной хаотизации структурных переходов в обозначенной системе. Оценена роль экстенсивных параметров (приращений энтропии, энергии Гиббса, энтальпии) в средах и различных структурных переходах. Акцентируется волновая природа воздействия автотранспортных средств как источников загрязнения. Информативные параметры фракционирования комплекса полиаренов – зависимости приращения структурной энтропии от коэффициентов транслкации во взаимодействующих компонентах. Аппарат термодинамики позволяет идентифицировать факторы и механизмы, определяющие накопление полиаренов в естественных и транспортно-нагруженных условиях. Методами группировок выделены подвижные и нейтральные пулы мигрирующих полиаренов в почвенно-растительной системе. Анализ миграции в неравновесной системе «снег–почвы–корни растений – стебли» с применением принципов термодинамики позволил выявить хаотичность процессов миграции и накопления. Ведущая роль в структуризации потоков полиаренов в приведенной системе отведена ризосфере. На основании изменчивости термодинамических параметров введено понятие структурной проточности систем. Это позволяет объективизировать процедуру оценок интенсивности антропогенных нагрузок и выявить участки почвенно-растительной системы с максимальным накоплением и с максимальной «пропускной способностью» по отношению к полиаренам.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), транспортная нагрузка, энтропия, массопотоки, Albic Retisols (Ochric)

Для цитирования: Хаустов А.П., Редина М.М. Структурная энтропия как мера фракционирования массопотоков в экосистемах в условиях транспортного прессинга // Антропогенная трансформация природной среды. 2022. Т. 8. № 2. С. 16–38. <https://doi.org/10.17071/2410-8553-2022-2-16-38>

SECTION 2. POLLUTION

Original paper

**Structural entropy as a measure of fractioning of mass-flows in ecosystems
under the influence of transport pressure**

Aleksandr P. Khaustov¹, Margarita M. Redina²

People's Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia

¹ khaustov-ap@rudn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5338-3960>

² redina-mm@rudn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3169-0142>

Abstract. The features of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons considered as geochemical markers of mass transfer in the structural transitions of «snow–soil–plants» of urban soil-plant systems are analyzed. The experimental impact test site is an area with an intensive transport press – the RUDN campus with an adjacent green zone

© Хаустов А.П., Редина М.М., 2022



(south-western district of Moscow). Spatial variability of polyarenes in media and structural transitions is chaotic. Calculations of polyarene emissions from fuel combustion, tire abrasion, brake pads and asphalt have been carried out. Such an «overlay» of pollution from external sources contributes to the intensive chaoticization of structural transitions in the designated system. The role of extensive parameters (entropy increments, Gibbs energy, enthalpy) in media and various structural transitions is estimated. The wave nature of the impact of motor vehicles as sources of pollution is emphasized. Informative parameters of the fractionation of the polyarene complex are the dependences of the increment of structural entropy on the translocation coefficients in the interacting components. The thermodynamic apparatus makes it possible to identify the factors and mechanisms that determine the accumulation of polyarenes in natural and transport-loaded conditions. Mobile and neutral pools of migrating polyarenes in the soil-plant system were identified by grouping methods. The analysis of migration in the nonequilibrium system «snow-soil-plant roots – stems» using the principles of thermodynamics revealed the chaotic processes of migration and accumulation. The leading role in the structuring of polyarene flows in the above system is assigned to the rhizosphere. Based on the variability of thermodynamic parameters, the concept of structural flowability of systems is introduced. The introduction of the concept makes it possible to objectify the procedure for assessing the intensity of anthropogenic loads and to identify areas of the soil-plant system with maximum accumulation and with maximum «throughput» in relation to polyarenes.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), transport pressure, entropy, mass-flows, Albic Retisols (Ochric)

For citation: Khaustov, A., Redina, M., 2022. Structural entropy as a measure of fractioning of mass-flows in ecosystems under the influence of transport pressure. *Anthropogenic Transformation of Nature*, 8(2). pp. 16–38. <https://doi.org/10.17071/2410-8553-2022-2-16-38> (in Russian)

Введение

В загрязнении Москвы доминируют нагрузки от автотранспортных средств (далее – АТС) с вкладом более 84% по валовым выбросам [9]. По некоторым данным, выбросы вредных веществ в почву от АТС составляют 1,2 кг/м² в год. Размер зоны влияния магистралей зависит от активности транспорта, специфики принимающих поллютанты компонентов систем и физико-химического состава выбросов. Традиционными исследованиями стараются охватить большие городские территории, где максимально представлено разнообразие источников загрязнения. Практически не уделяется внимания детальным (импактным) исследованиям, позволяющим проводить оценки трансформации загрязнителей на опытных полигонах. На основе полученных данных можно достоверно оценить траектории эволюции природных систем с фиксированными термодинамическими параметрами. Аппарат термодинамики в условиях хаотической многомерности свойств объектов позволяет выявить в системе «атмосфера–почвы–растения» возможные режимы структурного преобразования потоков веществ. Основная задача наших исследований – *разделение пространства импактного полигона на подмножества с различными типами структурирования массопотоков экологической системы под влиянием АТС.*

Транспортное загрязнение, помимо выделения газообразных и твердых продуктов сгорания от двигателей, включает привнос механической пыли в атмосферу, в том числе продуктов истирания шин автомобилей, асфальта, выделения твердых частиц при торможении. Частицы диаметром 1–10 мкм и менее (до 0.01 мкм) постоянно находятся в воздухе – это продукты деструкции каучуков и асфальта с активной реакционной способностью и чрезвычайно высокими токсичными свойствами. Среди них ПАУ, алифатические амины, углеводороды неароматического ряда; такие канцерогены как сероуглерод, фенольные соединения, формальдегиды, нитрозамины и другие. Помимо собственной токсичности, роль твердых час-

тиц (ТЧ) состоит еще в том, что они представляют собой ядра с формированием оболочки из окисленных прочных физико-химических комплексов, способных переноситься на большие расстояния и попадать в легкие человека. Считается, что это одна из приоритетных причин раковых заболеваний. Для усиления пластичности в автомобильные шины добавляют масла, чаще всего отработанные, или низкого качества, которые при взаимодействии с асфальтом (потенциальным поставщиком ПАУ в атмосферу) также выделяют полиарены. Несмотря на то, что наши оценки показали преобладание выхлопных газов как источника выделения ПАУ, роль шин также весьма значительна [21]. Акцент в нашем исследовании делается на ПАУ как геохимические маркеры. Это направление развивается с середины XX в., и к настоящему времени накоплен значительный опыт моделирования их процессов миграции [2, 7, 17, 30, 34, 35 и др.].

Исследования миграции углеводородов в почвах и растениях – актуальная проблема, связанная с их специфическим поведением в естественных и техногенных условиях [25]. Это явно видно при создании импактных моделей загрязнения, поэтому трудно найти оптимальное сочетание полиаренов, которые бы адекватно отражали состояние сред и позволяли провести сравнительный анализ поведения компонентов¹ в системе «атмосфера–почва–ризосфера (корни)–стебли растений». В данной цепи возникает режим переменной генерации массопотоков, который существенно меняется при переходах от одного структурного элемента к другому. Звенья цепи выпадают из массоэнергообмена в результате их сезонности функционирования, повреждения или угнетения техногенной нагрузкой. Количественные показатели этих процессов – интенсивность, механизмы поглощения, накопления или превращения (детоксикации) канцерогенов растениями в литера-

¹ В термодинамике под компонентом понимается вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, т.е. компоненты – это независимые вещества [26]

туре представлены лишь в виде оценок отдельных связей, либо теоретических рассуждений, слабо подтвержденных фактическими данными.

Структурная энтропия рассматривается как характеристика систем к превращениям или эволюции. Необходимость введения этого понятия обусловлена современными представлениями в нелинейной термодинамике И. Пригожина об эволюции открытых неравновесных систем от хаоса к порядку. Следуя аксиоматике А.Н. Панченкова [16], хаос это «наполняющая пространство неразрывная сплошная среда»; хаос = «чистый хаос + структура» и «структура хаоса – оптимальная структура». Приведенные аксиомы и постулаты принципиально новы и требуют пояснений применительно к задачам – идентификации потока загрязнений в системе «почва–растения» на основе расчетов структурной энтропии. Важно, что хаос – это сплошная (не дискретная, как принято в классической механике), непрерывно изменяющаяся среда, в которой реализовано свойство систем – «повторение без повторений» (эффект Н.А. Бернштейна).

Объектом наших исследований является виртуальная (хаотическая) сплошная среда, а фундаментальным принципом оценки взаимодействия компонентов систем на данном отрезке времени – принцип максимума энтропии. Ключевую роль в Гамильтоновой механике играет импульс. Отсюда – энтропийное многообразие или многообразие фазового пространства, на котором поддерживается глобальная симметрия (закон сохранения энтропии по А.Н. Панченкову). Энтропию импульса он рассматривает как ресурсы системы, необходимые для ее строительства, развития и жизнеобеспечения.

По нашему мнению, эволюция систем определяется временем воздействия (взаимодействия) внешних и внутренних импульсов энергии или самоорганизацией. Иными словами, время – основной фактор эволюции (изменения макроскопического порядка при воздействии внешних сил) систем за счет самопроизвольного роста микроскопического беспорядка [23]. В переложении к живым системам этот постулат можно сформулировать так: любая живая система стремится к некоторому максимально высокому уровню энтропии (эктропии), после которого наступает ее разрушение. Стремиться к этому уровню можно с разной скоростью и, следовательно, момент разрушения будет варьировать во времени. Что понимать под разрушением? Переход в новое качество по каким-то репрезентативным выбранным параметрам, надежно отражающих изменение континуума?

Кроме изложенного, А. Н. Панченков считает, что состояние хаоса поддерживает фундаментальный принцип оптимальности взаимодействия компонентов системы. Откуда структура хаоса – *оптимальная структура, возникающая из хаоса*. Ниже методом группировок ПАУ будет подтверждено это фундаментальное положение.

Еще одно важнейшее обстоятельство – структурирование системы достигается комплексом свойств, а идентификация потоков энергии и вещества *многомерностью параметров или фазовых переменных*.

Именно по многомерной вариации переменных во времени и пространстве оценивается эволюция систем, не по отдельным показателям. Многомерность процессов в системе порождает структурные изменения (траектории), хаотичность и возникновение странных аттракторов, или точек качественных перестроек взаимодействия компонентов системы. Под *структуризацией* исследуемой системы мы понимаем образование форм движения и накопления углеводородов (или других веществ), а также промежуточных соединений с элементами сред или формостроительные процессы с различной специализацией от микро до макроформирований. Практически это реализация принципа «вещество – процесс» в каталитической системе на макроуровнях с различными концентрационными волнами, вследствие кооперативных явлений, что приводит к возникновению химических соединений.

При анализе техногенных нагрузок на природные объекты структурная энтропия может рассматриваться как условный фон, или срез состояния системы (инвариант, многомерное поле и т.д.), на который воздействует техногенный импульс (или их совокупность) рассредоточенный или сконцентрированный во времени и пространстве.

Почвы с экосистемных позиций представляют сплошную хаотическую среду (или интегральный инвариант, меру совершенства и упорядоченности) с выраженной сезонностью расхода и поступления вещества и энергии. Например, за счет опада и переработки растительности. Это естественные ресурсы почвенной системы с ярким проявлением *импульсно-резонансных процессов*, на которые накладывается более короткопериодные импульсы от АТС, что приводит к искажению естественных флуктуаций массопотоков в системе «атмосфера–почвы–корни–стебли растений».

Известно, что природой создаются системы далекие от равновесия и стационарности, что обусловлено диссипацией структурных переходов. Такой частный случай дихотомии гетерогенных систем приводит к созданию их нового порядка и вынужденных частот автоколебаний. Пригожинский принцип нелинейной динамики не всегда применим к таким системам, как и хаковская синергетика. Для систем выражена траектория движения от хаоса к порядку, или «стрела времени» в терминах И. Пригожина. Мы же исследуем преимущественно временные срезы состояния систем, по которым трудно объективно оценить, на каком временном отрезке находится система. Время определяет эволюцию систем, но в термодинамике оно в качестве независимой переменной не берется в расчеты. Парадокс? Что принимать за порядок или точку отсчета? Фоновые значения? Но природные системы неравновесны, а главное, кинетически необратимы, что определяет эволюцию всех процессов. Энергия поступает извне (и генерируется самой системой) в виде квантов, следовательно, и фон будет изменяться во времени и пространстве. Природные и фоновые «значения» параметров природных систем отнюдь не синонимы.

По А.Н. Панченкову, «хаотическая сплошная среда содержит основной (первичный) геометрический объект – фазовое пространство». Именно оно, по нашему мнению, формирует и перераспределяет потоки вещества и энергии в системе и, как следствие, *структурную биодоступность* веществ в экосистеме. Это свойство можно представить как «абсолютный интегральный инвариант или меру совершенства хаотической сплошной среды и ее структур».

Эволюционные уравнения состояния систем применимы преимущественно для детерминированных закрытых систем. Согласно современным представлениям [24], эволюция систем рассматривается как процесс самоорганизации, а направленность траектории их развития тяготеет в сторону *роста разнообразия форм структурной сложности* (энтропии). Такие переходы сопровождаются появлением новых связей элементов и исчезновением старых, вплоть до изменения типов и их функционального назначения. При техногенном воздействии маловероятно, что система вернется в прежнее состояние. Эффекты отклонений всегда будут отдаленные или вторичные, не фиксируемые инструментально.

По мнению авторов [20] центральное место в миграции токсикантов и самоочищении почв (следовательно, и биодоступности) имеет разделение жидких смесей в гетерогенных системах по схеме работы «параметрического насоса». Условно его работа базируется на взаимодействии двух синхронных периодических полей с распределением смесей веществ между твердой и жидкой фазой. Одно из полей (например температура) является управляющим параметром компонентов смеси между фазами, например, «корни–стебли». Другое синхронное поле (например, поверхностное натяжение) смещает одну из фаз или ее компоненту относительно другой в обратном направлении. В результате возникают встречные потоки против градиентов концентраций. Но массопотоки в средах направлены на выравнивание градиентов концентраций и данные процессы можно рассматривать как эффективные процессы фракционирования веществ. Они избирательны в зависимости от физических свойств субстанций в структурных взаимодействиях

Важно то, что осмотические свойства движения веществ в растениях или в пористых средах существенно снижают роль термодинамических сил в неравновесных системах. Массопотоки активизируют обратные связи между компонентами систем, давая толчок к их эволюции. Как правило, выделяют два генеральных пути поступления химических веществ из почв в высшие растения: через усвоение корнями и далее в стебли; усвоение потоков веществ наземной частью из атмосферы через кутикулы растений. Объемы потоков веществ с одной стороны контролируются молекулярной массой, с другой стороны гидрофобными свойствами соединений растений. Так или иначе, водная среда объединяет все части растительных организмов и структурные переходы веществ. В растениях водная фаза представляет собой непрерывную пульсирующую среду. Ее функции многообразны

и до конца не осознаны. Понятно, что вода – важнейший растворитель и среда для протекания биохимических реакций; участвует в упорядочивании структур в клетках на молекулярном уровне; метаболит и непосредственный компонент биохимических реакций; главный компонент в транспортной системе высших растений; терморегулирующий фактор и др. Перечисленные выше функции воды (раствора), кроме обеспечения *проточности системы*, обуславливают ремедиационные свойства растений.

С позиций термодинамики, чем большее разнообразие проявляют объекты, тем на большее число частей дифференцируется система, она становится более хаотичной и менее упорядочена ее функциональная структура. Иными словами, разнообразие элементов в системе стимулирует эволюцию и устойчивость к внешним воздействиям. Биодоступность химических элементов взаимодействующих сред, по нашему мнению, определяется структурностью и фазовыми переходами веществ в экосистеме. Существует достаточно много мнений по поводу данного термина, пришедшего из фармакологии. Обратимся к ГОСТ Р ISO 16198-2017 Качество почв. Метод определения биодоступности микроэлементов почвы для растений. Согласно стандарту в зависимости от условий реализации процесса различают:

- биодоступность из окружающей среды – количество загрязнителя, которое путем десорбции, имеющей физико-химический механизм, может потенциально накапливаться в растении;
- биодоступность из почвы – количество соединения, присутствующего в почве, которое поступает в организм растения в результате физиологических процессов;
- функциональная способность почвы поддерживать естественную среду, то есть поглощать загрязнители так, что они не могут быть удалены вымыванием водой или вовлечением в биоценоз через включения в пищевые цепи с участием организмов, обитающих в почве.

Биодоступность в почвенно-растительной системе может быть рассмотрена с синергетических позиций, в основе которых лежит выделение параметров порядка. Это небольшое число параметров сложной системы, к которым в процессе эволюции подстраиваются другие параметры (переменные). Например, трансформационная функция растворов. Независимо от знака энтальпии при растворении веществ происходит снижение производства энергии Гиббса за счет возрастания энтропии. Вполне естественно, что таким параметрами порядка массопереноса являются энергетические, обеспечивающие структурное взаимодействие компонентов системы. Следуя уравнению Гиббса-Гельмгольца, полная энергия открытой системы:

$$\Delta E = \Delta H = \Delta G + T \Delta S,$$

где: **E** – полная энергия системы, **H** – свободная энтальпия, **G** – свободная энергия Гиббса, **T** – абсолютная температура, **S** – энтропия. Знак Δ означает

производство энергии (энтропии) в открытых системах подвижного равновесия за счет необратимых процессов и энергомассообмена с окружающей средой.

Генерация неравновесной системой собственной энергии необходима для ослабления внешних воздействий надсреды. Отрицательные значения первых производных представляют собой результирующее изменение свободной энергии, или движущую силу процесса массообмена. Перемещение единицы массы из исходного положения в конечное сдерживается энергетическими барьерами. Поэтому до тех пор, пока она не приобретет необходимую избыточную энергию для прохождения через этот барьер, она остается в метастабильном состоянии. Наименьший прирост энергии, позволяющий веществу находиться в таком состоянии, характеризуется энергией Гиббса, поэтому она является функцией системы, связывающей энтальпию и энтропию.

Согласно Л. Больцману [5], наиболее хаотичным является состояние равновесия (порядка) в системе. Общий принцип заключается в том, что энергия превращается в тепло, как только она не упорядочена. И наоборот, беспорядок может существовать без энергии и становится теплом, как только заряжается энергией. Таким образом, для определения потока тепла необходимы два числа: одно – для измерения количества тепла, а другое – для измерения количества беспорядка. Количество тепловой энергии измеряется в калориях, а количество беспорядка измеряется энтропией. Энтальпия по определению – также функция состояния термодинамической системы (тепловая функция Гиббса), определяется как сумма внутренней энергии и произведения давления на объем. Это своего рода термодинамический потенциал системы. Изменение энтальпии (внутренней энергии) химической реакции зависит от вида, состояния, количества исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от направленности процесса. Стандартная энтальпия образования простых веществ близка к нулю для устойчивых модификаций при фиксированной температуре. Если реакция проходит при постоянном давлении, то ее тепловой эффект равен изменению энтальпии. Большинство организмов находятся в условиях относительно постоянного давления, поэтому уравнение Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) применимо к живым системам. Производные ΔG , ΔH и ΔS являются функциями состояния, а их значение во многом зависит от начальных и конечных концентраций веществ в системе.

Значения энтальпии можно также интерпретировать как энергетическую способность вещества к комплексообразованию, в том числе к биодоступному. К гетерогенным системам (а структурным переходам вещества в системе «почвы – растения» тем более), судить о постоянстве химических потенциалов веществ не приходится, поскольку равновесное состояние – предельный случай для открытых систем. Можно предположить, что усложнение структурных связей в открытых системах будет происходить именно за счет подвижных химических соединений (в на-

шем случае 2-4-кольцевых ПАУ) с возможным достижением относительного равновесия в системе «почвы–растения». Одновременно существуют инертные или малоподвижные соединения, это 4-6-кольцевые ПАУ. Важно то, что соотношение масс подвижных соединений к инертным указывает на смену интенсивности управляющих параметров состояния системы.

Подчеркнем вытекающие для наших проблем положения.

1. Для необратимых (эволюционирующих) систем $\Delta S > 0$; для обратимых процессов (существование которых маловероятно в природе – иначе бы не было эволюции) $\Delta S = 0$. Уход приращения энтропии в отрицательную область может свидетельствовать о наступлении в неравновесной системе некоторого условного (*текущего* по И. Пригожину), чаще кратковременного равновесия в координатах пространства. У нас нет временных вариаций состояния системы, поэтому об изменениях скоростей производства энтропии судить не приходится. Аналогично для энергии Гиббса; для самопроизвольных реакций $\Delta G > 0$, для синтеза упорядоченных структур $\Delta G < 0$, также характеризуется минимальной скоростью производства энтропии при метастабильном состоянии системы. При $\Delta G = 0$ в системе наступает наибольшая степень структурной неупорядоченности, а эволюция системы определяется экстремальными состояниями.

2. Перечисленные термодинамические характеристики по своей природе и методам расчета являются экстенсивными параметрами (зависящими от массы веществ, участвующих в фазовых переходах), которые во многом определяют биодоступность.

3. Согласно каноническому распределению Гиббса, основанному на известных постулатах статистики, «все доступные состояния системы равновероятны», можно оценить вероятность нахождения системы в возможных множественных микросостояниях, отвечающих какому-то определенному макроскопически тождественному условию.

4. Проблема исследования биосистем, названных «системами третьего типа» [10], ставит под сомнение возможности проявления устойчивости их компонентов. Доказательства неинвариантности свойств систем – несводимость значений автокорреляционных функций к нулевым отметкам, как и экспонент Ляпунова, не имеющих положительных значений. Логика подсказывает, что такие системы не могут быть аппроксимированы статистическими функциями распределения, поскольку они непрерывно изменяются. Отсюда основополагающий вывод: динамика поведения отдельного элемента биосистемы не может быть повторена (в отличие от технических и физических систем) ни детерминистски, ни стохастически. Структурная упорядоченность системы оценивается также с помощью энтропии, взятой с обратным знаком. В этом смысле энтропия Больцмана эквивалентна энтропии Шеннона.

По мнению [6] оценки хаоса и порядка в структуре дискретных систем должны оцениваться с помощью различных функций, значения которых отличались бы

величиной, а не знаком. Функции должны быть взаимосвязаны между собой, чтобы соотношение оценок хаоса и порядка изменялось по принципу сообщающихся сосудов. На наш взгляд, это утверждение физически обосновано, но такой процесс не обязательно пропорционален во времени для живых систем и прерываний структурных массопотоков.

Закономерен фундаментальный вопрос, который стараются обойти практически все исследователи. Что определяет эволюцию открытых систем или массопотоки веществ и, естественно, энергии? Микроскопические условия на уровне молекулярных ассоциаций, либо макровоздействия внешней среды на уровне импульсов (принцип Гамильтона в механике)? Чаще моделируется какой-то один признак с приведением его к нормализации, а не весь ансамбль возможных измеренных параметров. Это принципиально, поскольку индивидуальность поведения химических элементов формирует дисперсию или флуктуации самой системы, а это уже многомерная эволюция.

В представлениях о самоорганизации природных систем проблема структурирования приобретает центральную роль. Элементарные акты организации вещества, формируемые за счет фазовых переходов, позволяют создавать в системах иерархический каркас от микроформ к макро- и мегаформам. Поэтому синергетика экологических систем предполагает знание механизмов структурирования для оценки влияния факторов на процессы самоорганизации. При этом организующее начало имеет внешнее происхождение, а самоорганизация имеет внутренний генезис [22]. Очевидно, что такое деление Г. Хакеном во многом условно, и в силу инерционности процессов провести четкую грань между этими двумя явлениями нельзя. При изменении условий среды (управляющих параметров) и сохранении структуры она называется структурно устойчивой, при изменении структуры – относительно неустойчивой. Синергетика как раз фокусирует внимание на качественных *изменениях структурной неустойчивости*, вызванных изменением параметров управления.

Отметим, что в самоорганизующихся системах существует *иерархия переменных*, что определяет состояние системы и, следовательно, ее структурированность. Это формирует свои представления о категориях «хаоса» и «вечности» как атрибутов влияния соседних микро- и мега- уровней. При рассмотрении двух соседних уровней состояния принцип подчинения выражается следующим правилом: долгоживущие переменные управляют короткоживущими, вышележащий уровень – нижележащим [16].

Идентификацию процессов в таких системах проводят в понятиях «реакция – диффузия», то есть реакция всегда сопровождается переносом вещества в рамках характерного времени: цикла жизни и отмирания растений, переход биомассы в опад и почвенный слой. В структурных переходах временные отрезки переноса масс веществ сопоставимы и/или превышают динамическую составляющую характерных процессов. Согласно А.В. Смагину и

др. [18] реализуется процесс «игры связей» динамической системы или то, как тот или иной тип структурных и внешних связей системы влияет на ее пространственно-временную организацию и функционирование. В [19] наглядно продемонстрированы механизмы и модели этих процессов на примере такого стойкого ПАУ как бенз[а]пирен. Системы, в которых фиксируются разномасштабные изменения, принято называть распределенными системами. Для таких систем отношения местоположений элементов (или их групп) играют существенную роль с точки зрения функционирования системы. При внешнем воздействии (даже рассредоточенных источников – в нашем примере АТС) возможно образование регулярных согласованных в пространстве и времени осцилляций почвенно-растительных структур [35, 36].

Теоретические предпосылки рассмотрим на примере динамики концентраций ПАУ в системе фазовых переходов «снег–почвы–корни–стебли растений». Чаще всего для таких оценок применяется комплекс ПАУ из «стандартного» набора 16 полиаренов, включенных в перечень ЕРА [39]. Для локальных моделей трудно найти оптимальное сочетание полиаренов, позволяющее провести анализ поведения динамических компонентов в структурных переходах; индикаторные свойства ПАУ для разных процессов неодинаковы. В связи с этим анализируется комплекс ПАУ. В литературе неизвестны столь детальные геохимические модели структурирования загрязнения биогеоценозов на урбанизированных территориях.

Материал и методы

Объект исследования. Фактические данные получены на территории кампуса РУДН (юго-западный округ г. Москвы, Россия) с прилегающей лесопарковой зоной общей площадью около 114 га. Выбор объекта обусловлен хорошей изученностью и социальной значимостью территории (место проживания и работы более 10 тыс. чел ежедневно), а также четкой функциональной структурой территории с выраженными различиями условий поступления примесей. Территория окружена автотрассами и пересекается автодорогой с высокой интенсивностью движения, в том числе Ленинский просп. с годовой нагрузкой более 28.5 млн АТС/год; ул. Миклухо Маклая (7,8 млн). По данным камер наблюдений и специальных расчетов (на трассах без камер) это преимущественно легковой транспорт, использующий бензин в качестве топлива, а также небольшие доли грузовых автомобилей и городского пассажирского транспорта (автобусы). Состояние исследуемой территории отслеживается на 33 точках мониторинга по уникальной программе, разработанной в РУДН в рамках взаимодействия с UI GreenMetric. С 2017 года собрано более 4000 данных о загрязнении воздуха, снега, почв, состоянии растений по стандартным методикам мониторинга; оценены уровни акустической нагрузки, электромагнитные поля и радиационный фон. По этим данным обоснованы функциональные зоны:

транспортная (с максимальной нагрузкой), общественно-деловая и лесопарковая (условно-фоновая) [35, 36].

Наличие ПАУ¹ в компонентах экосистемы проводили стандартными методами отбора проб снега, почв и растительности, в соответствии с принятыми методиками. Повышенное внимание к пробоотбору связано с проведением нами специальных исследований, которые выявили активное выщелачивание ПАУ при хранении проб воды из полиэтиленовой посуды [34]. Установлено, что 10% суммарной погрешности анализа стойких органических загрязнителей в средах приходится на стадию измерения сигнала, 30% – на пробоподготовку и 60% – на пробоотбор [13]. Как справедливо указывают авторы, ошибка пробоотбора может достигать 100%, что обусловлено неравновесностью, неоднородностью, фазовыми различиями контролируемых сред. Для снега это крайне актуально, поскольку в условиях Москвы зимой нередки оттепели, приводящие к значительным вариациям запасов влаги в снеге с соответствующими фазовыми переходами среды, накапливающей ПАУ. Пробы анализировались в аккредитованном испытательном центре Нортест (г. Москва) в соответствии с Методикой ПНД Ф 14. 1:2:4.70-96.

Отбор проб снега проводился на 20 точках по специально рассчитанной равномерной сетке на участках 5×5 м методом «конверта» согласно руководствам РД 52.04.186-89, РД 52.04.86-89 (ч. 2), М 02-902-143-07. Пробы отбирали на всю мощность снегового покрова. Для каждой точки составлялась общая проба массой не менее 1 кг, которая помещалась в специальные контейнеры из химически стойкого стекла. По мере таяния проб воду фильтровали на фильтры «синяя лента», упаковывали в стеклянную посуду и помещали в холодильник [33].

Отбор проб почв и растительности проведен в октябре 2019 г. на 33 точках мониторинга в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017 методом конверта поверхностного слоя почвы на глубине 5-10 см. Почвы на территории лесопарка преимущественно дерново-средне – сильноурбоподзолистые слабо-средне-нарушенные на моренном покровном суглинке (в соответствии с [32] – Albic Retisols (Ochric)); на территории кампуса – в разной степени нарушенные урбаноземы гумусированные слабо-среднемошные на суглинке [32]. Пробы растительности представлены мятликом луговым (*Poa pratensis*, произрастает в районе лесопарка), и красной овсяницей (*Festuca rubra*, произрастает вдоль автотрасс и в административной зоне), отобраны согласно ГОСТ 27262-87. Растения близки по систематическим группам и, предположительно, проявляют сходные реакции на влияние загрязнений, включая ПАУ.

Химический анализ проб почв и растительности на содержание ПАУ проведен согласно ПНД Ф 16.1:2:2.2:3. 39-03 методом ВЭЖХ. Извлечение ПАУ из проб почв и растений осуществляли методом экстракции субкритическими растворителями с помощью системы ASE-350 (Dionex Corporation, США). Анализ концентраций проводился с на жидкостном хроматографе Люмахром ООО «Люмекс», с пламенно-ионизационным FID детектором, колонка Supelco, LC PAH 5 мкм (25 см× 2.1 мм), термостатированной при 30°C; подвижная фаза – ацетонитрил – вода. Весь аналитический объем работ был выполнен на базе Института биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Методы пробоподготовки и химического анализа почв и растительности детально рассмотрены в [36].

Анализ миграционной активности ПАУ проводился для каждой пробы на основе показателя токсичности TEF по разности значений в принимающей и отдающей средах. Сам показатель представляет значение концентрации ПАУ, скорректированное с учетом его относительной опасности по сравнению с ВаР. Предполагается, что токсическая и мутагенная опасность полиаренов различается на порядки. Соответственно, и характеристика TEF рассчитывается как произведение фактической концентрации полиарена на величину TEQ (эквивалента токсичности) [38]. Например, для Naph TEQ=0.001. Таким образом,

$$\Delta TEF_{Naph \text{ снег-почва}} = TEF_{Naph \text{ почва}} - TEF_{Naph \text{ снег}} = TEQ_{Naph} \cdot (C_{Naph \text{ почва}} - C_{Naph \text{ снег}}).$$

Важна закономерность: естественная токсичность растворов во многом зависит от подвижности соединений в средах.

Для анализа энергетики процессов миграции и структурных переходов ПАУ рассчитаны приращение термодинамических характеристик. Оценки приращения (производства) энтропии ассоциаций ПАУ в системе «атмосферные выпадения–почва–растения» молекулярные энтропии отдельных ПАУ суммировались с учетом их содержания в соответствующей среде; приращение энтропии оценивалось как разница между полной энтропией принимающей и отправляющей среды. Например, для условий взаимодействия «почва–корень», определены концентрации Naph и Flu в средах, расчет проводится по уравнению:

$$\Delta S = S^{\circ}_{Naph} (C_{Naph \text{ root}} - C_{Naph \text{ soil}}) + S^{\circ}_{Flu} (C_{Flu \text{ root}} - C_{Flu \text{ soil}}),$$

где S°_{Naph} , S°_{Phen} , S°_{Flu} – стандартная энтропия образования соответствующего ПАУ, Дж/(моль · К); $C_{Naph \text{ soil}}$, $C_{Naph \text{ root}}$, $C_{Flu \text{ soil}}$, $C_{Flu \text{ root}}$ – молярные концентрации ПАУ в почве и корнях соответственно, нг/моль. Аналогичным образом проведены расчеты приращений энергии Гиббса, энтальпии газовой и твердой фаз для всего набора ПАУ.

¹ Нафталин (Naph), флуорен (Fl), фенантрен (Phen), антрацен (An), флуорантен (Flu), пирен (Py), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз[б]флуорантена (BbFlu), бенз[к]флуорантен (BkFlu), бенз[а]пирен (BaP), дибенз[а,h]антрацена (DbA), бенз[ghi]перилена (Bghi), индено[1,2,3-cd]пирена (IP)

Результаты и обсуждения

1. Оценка интенсивности транспортной нагрузки. Исследования [4] позволили классифицировать интенсивность движения на участках 1-3 как *высокую*, что определяет соответствующий уровень нагрузки. Расчет максимального разового и валового выброса в атмосферу для оценки зон влияния АТС (определялся как зона с концентрациями загрязнителей выше 0.8 ПДК). Только для ул. Миклухо-Маклая (участок 1) в районе кампуса суммарные выбросы автотранспорта составили 64.1 т/год; из них максимальное значение приходится на оксид углерода (50.8 т); бензин (5.59); азота диоксид (4.71 т). Приоритетными загрязнителями также выступают диоксид серы, оксиды азота, сажа и ТЧ.

Полиарены и другие загрязнители поступают с отходящими газами двигателей внутреннего сгорания (ДВС), а также в виде сложных сорбированных комплексов на ТЧ. Частицы различного состава, размера и формы имеют разный сорбционный потенциал. Они образуются при истирании шин и протекторов, дорожного полотна, тормозных колодок и дисков колес. Недочет таких образований в загрязнении сред приводит к существенным искажениям роли АТС и является крайне актуальной экологической проблемой. В связи с отсутствием непосредственных замеров образования ТЧ использованы ограниченные литературные данные по удельному образованию ТЧ и выбросам ПАУ [1, 12, 31, 37]. В зависимости от интенсивности транспортной нагрузки на участках автодорог выбросы ПАУ распределились следующим образом (рис. 1 / fig. 1).

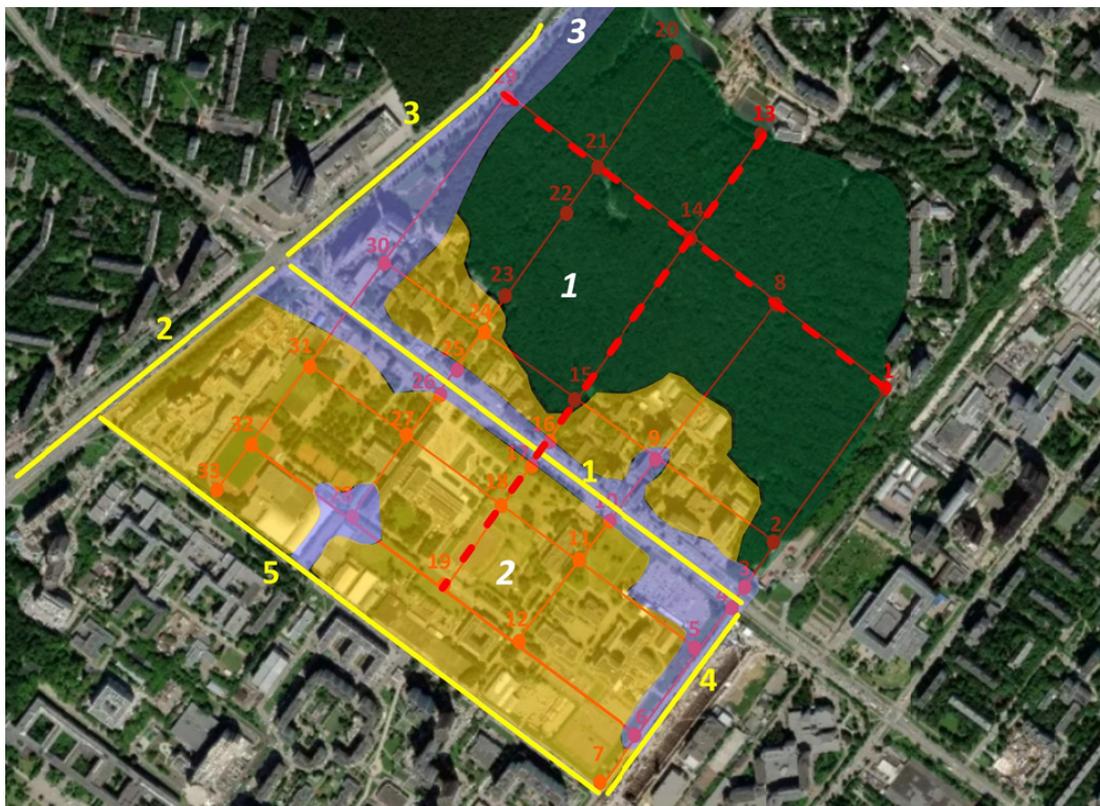


Рис. 1. Схема участков автотрасс в районе кампуса РУДН

Условные обозначения:  – точки мониторинга;  – функциональные зоны: 1 – лесопарковая (фондовая), 2 – социально-административная; 3 – транспортная;  – участки автотрасс: 1 – ул. Миклухо-Маклая; 2 – Ленинский просп., 3 – Ленинский просп., 4 – ул. Акад. Опарина; 5 – ул. Саморы Машела

Fig. 1. Scheme of sections of highways in the area of the RUDN University campus

Symbols:  – monitoring points;  – functional zones: 1 – forest-parc (background) zone, 2 – social & administrative zone; 3 – transport zone;  – sections of highways: 1 – Miklukho-Maklaya str.; 2 – Leninsky highway, 3 – Leninsky highway, 4 – Academician Oparin str.; 5 – Samora Machel str.

С учетом интенсивности транспортных потоков суммарное количество выбросов ТЧ от всех АТС со-

ставляло 320.6 т/год. Распределение выбросов показано в таблице 1 / table 1.

Таблица 1

Характеристики транспортной нагрузки в районе кампуса РУДН

Table 1

Characteristics of the transport load in the area of the RUDN campus

Характеристика // Characteristic	Участки // Plots				
	1	2	3	4	5
Протяженность, м // Length, m	1000	1000	1180	430	1100
Ширина дорожного полотна, м // Width of the roadway, m	14.5	35.0	35.0	8.5	8.5
Интенсивность движения, млн. АТС/год // Traffic intensity, million ATS/year	7.8	28.5	27.1	1.6	5.1
Выбросы ТЧ, т/год, в т.ч. // PM emissions, t/year, incl.:	33.57	122.54	137.32	2.94	24.29
– с отработанными газами // with exhaust gases	0.10	0.37	0.41	0.01	0.07
– от истирания шин // from tire abrasion	1.46	5.33	5.97	0.13	1.06
– при торможении // when braking	0.20	0.72	0.68	0.04	0.13
– от истирания дорожного полотна // from abrasion of the roadway	31.8	116.13	130.25	2.76	23.03
Выбросы ПАУ, кг/год // PAH emissions, kg/year	22.64	82.63	92.68	1.96	16.39

Оценки образования ТЧ от эксплуатации транспорта в районе кампуса отчетливо указывают на преобладающую роль процессов истирания асфальта шинами, на которые сорбируются выхлопы продуктов ДВС в том числе и ПАУ. Их суммарный макси-

мальный выброс ПАУ без учета розы ветров для расчетных участков составил 216.3 кг/год. При площади полигона 114 га то соответствует 0.19 г/м²·г. (таблица 2 / table 2).

Таблица 2

Оценка поступления ПАУ с выбросами автотранспорта в районе кампуса РУДН

Table 2

Assessment of PAH intake with vehicle emissions in the area of the RUDN campus

Источник поступления ПАУ // Source of PAH receipt	Выбросы // Emissions	
	кг/год // kg/year	% от суммарного // % of total
В отработанных газах двигателей, в т.ч.: // In the exhaust gases of engines, including:	123.2	58.02
Легучие // Volatile	115.8	54.60
На твердых частицах ДВС // on solid particles of internal combustion engines	7.4	3.42
На твердых частицах от дорожного покрытия // On solid particles from the road surface	92.8	42.90
На твердых частицах от тормозных колодок и колесных дисков // On solid particles from brake pads and wheels	0.03	0.01
На твердых частицах от износа шин // On solid particles from tire wear out	0.18	0.08
ИТОГО // TOTAL	216.3	100.00

По отношению к приведенным выше данным для Москвы вклад ТЧ составит 23.3%, ПАУ – 0.16 %, что в принципе реально для приближенных оценок расчетными методами. Среди выбросов ПАУ преобладают газообразные вещества в составе отработанных газов двигателей внутреннего сгорания (53.6%), а также ПАУ на частицах, поступающих от истирания дорожного полотна (42.9%). Таким образом, преобладающей формой распространения ПАУ является газовая фаза, а также выбросы от ДВС с сорбцией на частицы выхлопа и на ТЧ дорожного покрытия. Учитываемый химический состав асфальта, не исключено также поступление ПАУ за счет нагрева при торможении транспорта и при испарении.

Согласно взглядам Л. Больцмана [5] все процессы в природе направлены в сторону увеличения неупорядоченности или максимизации энтропии. Процессы торможения, если их рассматривать с позиций термодинамики, создают резкий рост степеней свободы. Трение шин об асфальт, нагрев приводят к спонтанному возникновению хаотичности атомов во взаимодействующих средах как следствие тепловых колебаний. Поэтому так велика роль тормозного пути АТС

на остановках и светофорах в формировании суммарных нагрузок ТЧ и ПАУ. Именно здесь зафиксированы максимальные концентрации многокольцевых ПАУ в почвах и растениях, поскольку для их мобилизации из шин и асфальта требуется повышенная энергия в виде импульсов. Этим же продиктовано выделение таких функциональных зон в отдельную категорию при оценках влияния автотранспорта.

2. Оценка пространственных вариаций ПАУ во взаимодействующих средах. С целью оценок состояния континуума сред (как непрерывного образования хаоса) и идентификации подвижности переходных структур проведен анализ группировок полиаренов во взаимодействующих средах на основании кластер-анализа.

2.1. Накопление в снеговом покрове. Для снегового покрова диапазон изменений суммы ПАУ составляет 129.5–1857.8 нг/г со средним значением 1351.1 нг/г. На основании значений концентраций ПАУ выявлены следующие группировки взаимосвязанных полиаренов:

– тесно связанная группа: BbFlu и BkFlu (типичный пул ПАУ от загрязнения сред АТС), к которой

примыкают Flu и Phen, а затем BaP, Chr, Py, Bghi, BaA;

– Ip, DbA, Fl, Naph – наименее связанная условная группа;

– An – независим по отношению к другим ПАУ.

2.2. Миграция в системе «снег–почвы». Структурные переходы в системе «снег–почвы» имеют локальный характер. Активные переходы ПАУ в почвы зафиксированы преимущественно в местах интенсивного торможения, разгона и прогрева автотранспорта (светофоры, остановки, стоянки на территории кампуса). Группировки структурных переходов ПАУ хорошо подтверждают отмеченное:

– максимально тесно связана группа: BkFlu, BbFlu, BaP, Chr, IP, DbA, BaA (лидер по переходам), – 4-6-кольцевые ПАУ техногенного происхождения (пирогенный генезис), к группе примыкают Fl и Bghi;

– следующая группировка: Py, Phen, Flu – 3-4-кольцевые ПАУ, типичные для самых различных источников загрязнения, в том числе естественных;

– независимы An (3 кольца, минимальная растворимость) и Naph (2 кольца, максимальная растворимость), но в снеге содержания были ниже предела обнаружения.

Важно отметить, что группировки отдающей среды и принимающей практически идентичны, что свидетельствует о том, что термодинамические параметры, при таком взаимодействии сред, должны иметь максимальные отрицательные значения термодинамических параметров. Еще одна закономерность – переход многокольцевых, малоподвижных ПАУ техногенной природы. Такой эффект возможен при сильнейшем антропогенном прессе, вызванном накоплением продуктов выбросов от ДВС и асфальта. Представители этого пула имеют выраженную молекулярную стойкость к внешним источникам воздействия. При снеготаянии они сохраняют идентичные молекулярные группировки переходов в почвенный слой, и, как следствие, надежно идентифицируют локальное загрязнение. Часть ПАУ, оставшихся на поверхности почв, может быть законсервирована опадом растительности, либо удалена поливами и дождями. Кратковременный импульс взаимодействия сред накладывает ограничительные рамки на развитие удобных молекулярных форм перехода и образованию соединений ПАУ через взаимодействие с верхним слоем почв. С этих позиции накопление ПАУ и других поллютантов в снеге наиболее токсично для биогеоценозов.

2.3. Накопление в почвах. Диапазон изменений суммы ПАУ в почвах составил от 39.8 до 2542.9 нг/г с аномальной концентрацией в т. 9 (23936.3 нг/г). Среднее содержание ПАУ на территории кампуса и прилегающей лесопарковой зоны составляет 1022.4 мкг/кг. Преобладающие ПАУ: Py (16.1%) > Flu (15.7%) > BbFlu (11.7%) > BaP (10.6%); содержание прочих соединений ниже 10%. Преобладающие ПАУ – это 4-кольцевые соединения (молекулярная масса 202) и 5-кольцевой BbFlu. При этом BbFlu является репрезентативным индикатором АТС в почвах [14, 36]. Состав этого пула свидетельствует о ярко выраженном пирогенном загрязнении; в чистых почвах

преобладают преимущественно Naph, Flourene, Phen, а для гумусовых горизонтов еще и безз[ghi]перилен (Bghi).

Анализ взаимосвязей ассоциации ПАУ в почвах на основе кластерного анализа показал, что полиарены четко разделяются на группы согласно их молекулярным массам: Naph (обособлен от всех ПАУ); группа 3-4-кольцевых; группа 5-6-кольцевых.

2.4. Структурные переходы в системе «почвы–корни». Общеизвестно, что «жизненный цикл» поллютантов в системе «почва–растение» включает их поглощение корнями растений, ремиссию, миграцию и деградацию в почвах. Поглощение органических поллютантов корнями растений из почв чаще представляется как функция растворимости веществ в воде, содержания органического вещества в почвах и вида растения. Особенности распределения поллютантов по органам растений чаще относят к эволюционным свойствам растительности сохранять в тканях метаболически приемлемые (комфортные) концентрации химических элементов.

Низкомолекулярные ПАУ обладают сравнительно высокой окисляемостью, высокомолекулярные окисляются слабо, или же совсем не окисляются. У высших растений, наряду с поглощением ПАУ из почвы, возможен внутриклеточный синтез их в самих растениях. Подтверждением тому является наличие Fl, Naph, An, BaA, Bghi в растениях, которые исходно отсутствовали в почве. DbA из почвы не поглощается растениями и не синтезируется в растительности. Теоретически распределение ПАУ имеет выраженную базипетальную направленность – увеличение их концентраций от корней к листьям. Возможное, снижение накопления ПАУ растениями объясняется включением их защитных функций на повышенные концентрации загрязнителей. Известно, что при определенных концентрациях ПАУ в почве они могут обволакивать корень растения и препятствовать дальнейшему поглощению полиаренов из почв.

При классифицировании структурных переходов характерны более сложные и разобщенные группировки ПАУ, что свидетельствует об усложнении взаимодействия компонентов экосистемы. Происходят качественные преобразования (сортировка) компонентов массопотоков для дальнейшего продвижения в стебель. По своей сути ризосфера обеспечивает биодоступность почвенных растворов для растений. Достаточно четко выделяются:

– Naph как ПАУ с наиболее специфическим поведением за счет максимальной растворимости в воде и поэтому с наибольшей активностью;

– Остальные 3-6-кольцевые, которые подразделяются на следующие подгруппы:

- Fl, Phen – максимально легкие и растворимые;
- An и 4-кольцевые Py, Flu, Chr, BaA;
- 5-кольцевые BaP, BkFlu, BbFlu;
- 6-кольцевой Bghi.

Ведущая роль ризоремедиации наглядно указывает на подключение более сложных механизмов миграции и более затратных по энергетическим параметрам. Эмпирические значения увеличения термо-

динамических параметров при структурных переходах по сравнению с переходами «снег – почвы» достигают по экстремальным значениям нескольких сотен и десятков раз. Дифференциация ПАУ, как способность к саморегуляции, здесь достигает максимума и по данным специальных расчетов в корнях переходят только Naph и Fl, хотя в почвах доминируют совсем другие представители ПАУ. Судя по высоким содержаниям пирогенных ПАУ в почвах, проявляется особый вид техногенеза, в котором насыщение почв многокольцевыми ПАУ достигает предела и происходит их массовое связывание гуминовыми и фульвокислотами. В почвоведении эти процессы принято рассматривать как спонтанную самоорганизацию. Тем не менее, для ее проявления требуется определенное время. Naph и Fl, имея относительно более высокую растворимость, связываются наиболее быстро, трансформируясь в более подвижные формы, и мигрируют в ризосферу. Однако это совсем не означает, что они перейдут в стебли растений.

2.5. Накопление в корнях растений. Оценки проведены также в тех же точках, но сумме ПАУ концентрации практически в 3 раза ниже по сравнению с почвами: диапазон этих значений составил от 88.5 до 1316.6 нг/г при среднем значении 302.6 нг/г. Наиболее значительные концентрации имеют Naph (18.1%) > Phen (17.8%) > Flu (11.8%) > Py (10.9%). Концентрации прочих ПАУ составляют менее 10%. Перераспределение функционального ряда можно объяснить, более интенсивной биодоступностью пула ПАУ с относительно небольшими размерами молекул (2–4 кольца). Группировки по концентрациям ПАУ в корневой части растений также распределились согласно молекулярным массам:

- легкие: Naph, Fl, An, Phen;
- более тяжелые 4-5 кольцевые (BbFlu, Chr, BkFlu, BaP, BaA, Py, Flu) и 6-кольцевые (Bghi и IP, DbA).

2.6. Структуризация потоков при переходах из корней в стебли. Потоки наиболее упорядочены по молекулярным массам и растворимости ПАУ:

- легкие (2-3 кольца): Naph, Fl, An, Phen максимально устойчивая группировка, к которой примыкают с более слабыми связями 5- и 6-кольцевые DbA и IP;
- Bghi (максимально удален), но тесную связь проявляют 4-5-кольцевые (Flu, Py, BaA, BaP, Chr, BbFlu, BkFlu);
- более тяжелые подразделяются на подгруппы 4-5-кольцевых (BbFlu, Chr, BkFlu, BaP, BaA, Py, Flu) и 6-кольцевых (Bghi и IP).

Классифицирование ПАУ по структурным переходам наглядно указывает на преобразующую функцию ризосферы в доступную форму для самого широкого спектра полиаренов с дальнейшей их миграцией в стебли. Однако реальными расчетами выявлен переход лишь для следующей ограниченной активности группы ПАУ: Phen >> Fl > An.

2.7. Накопление ПАУ в надземной части растений. Среднее содержание значений суммы ПАУ в

аэральная часть растений составляет 294.5 мкг/кг, а среднее содержание индивидуальных ПАУ убывает в ряду Phen (25.2%) > Naph (16.1%) > Flu (11.6%) > Py (10.3%). Внутри ассоциации ПАУ выделяются следующие группировки:

- легкие 2-3-кольцевые Naph, Fl, Phen;
- более тяжелые 4-6 и An:
 - 3-4-кольцевые An, Fu, Py;
 - более тяжелые 4-5-кольцевые BaA, BkFlu, BbFlu, BaP, Chr, Bghi;
 - DbA.

Разнообразие группировок ПАУ по сравнению с корнями можно объяснить частичным приходом ПАУ в растения из атмосферы: упорядоченный корнями поток (определяемый в значительной степени свойствами растений) дополняется поступлениями поллютантов из атмосферы, отчетливо определяемых в отдельных точках наблюдений.

Резюмируя, приведем осредненную схему *структуризации продвижения* ПАУ во взаимодействующих средах при активных нагрузках АТС:

- «снег–почва»: BaA > Bghi > BaP > BbFku > An > BkFlu;
- «почва–корни»: Naph > Fl;
- «корни–стебли»: Phen >> Fl > An.

3. Оценка факторов активности миграции в структурных переходах ПАУ.

Оценка пространственной активности миграции ПАУ через границы «снег–почва», «почва–корень», «корень–стебель» проводилась с учетом точек мониторинга, где наблюдается их перемещение. Для границы «снег–почва» рассматривались 19 точек; для остальных границ – 33. Принималось, что ПАУ мигрирует через границу, если концентрация в «принимающей» среде превышает концентрацию в «отдающей». Как правило, оценки проводятся с применением транслокационных коэффициентов (КТ). По нашему мнению, коэффициент является одним из наиболее информативных, реальных и фундаментальных параметров оценки интенсивности структурных переходов. Параметр широко используется для оценки взаимодействия сред, физиологической роли химических элементов, выявления их участия в биотическом круговороте, роли организмов-индикаторов и организмов-концентраторов.

С позиций структурного взаимодействия КТ в первую очередь характеризует возможности миграционных процессов. В термодинамике важно то, что в процессе биогенной миграции происходит специфический отбор различных пулов химических элементов. Это убедительно доказано методом генетических группировок выше. Включение в систему «атмосфера–почва–растения» новых растворенных соединений приводит к нарушению естественных физико-химических равновесий. Следовательно, будут изменяться и условия среды, то есть подключатся механизмы обратных связей, сопровождаемые структурной перестройкой. Часто в абсорбции участвуют относительно подвижные элементы, для ПАУ это 2-4-кольцевые полиарены. В условиях техногенеза этот принцип может нарушаться [25, 36]. Гетерохронность мигра-

ционных процессов веществ, по сравнению с гетерогенной средой, – относительно быстрое явление, поэтому вполне реален эффект запаздывания. Каждая среда имеет свои пределы накопления поллютантов, что предопределяется также величиной КТ.

На основании КТ обычно выделяют группы растений по шкале интенсивности накопления химических элементов. Группа сильного захвата – наземные древесные растения, группа слабого захвата – зерновые культуры и очень слабого захвата – корне- и клубнеплоды. Объекты наших исследований, злаковые растения мятлик луговой (*Poa pratensis*) и овсяница красная (*Festuca rubra*) можно отнести к группе слабого захвата.

Л.И. Белых [3] были разработаны стандартизированные КТ ПАУ для злаков и ботвы картофеля,

основанные на том, что накопление ПАУ в растениях зависит от концентрации полиаренов в почве. Выявлено, что с увеличением концентрации вещества в почве наблюдается экспоненциальное уменьшение КТ.

Нами сравнительная активность миграции оценивалась по «рейтинговой оценке»: для каждого индивидуального ПАУ суммировались доли точек, где выявлен переход, а затем ПАУ выстраивались в порядке убывания накопленной части точек с подтвержденной миграцией с учетом точности анализа до 30%. Полученный ряд снижения активности миграции был разделен на 3 интервала: активно мигрирующие ПАУ; мигрирующие; слабо мигрирующие. Характеристики полученных групп приведены в таблице 3 / table 3.

Таблица 3

Пространственная характеристика активности миграции ПАУ при структурных переходах

Table 3

Spatial characteristics of PAH migration activity during structural transitions

Мигрирующие ПАУ // Migrating PAHs	Структурные переходы // Structural transitions						«Рейтинг» переходов ПАУ // «Rating» of PAH transitions
	Снег–почва // Snow–soil		Почва–корень // Soil–root		Корень–стебель // Root–stem		
	Δ ПАУ _{средн} мкг/кг // Δ PAH _{average} mcg/kg	% точек с переходом // % of transition points	Δ ПАУ _{средн} мкг/кг // Δ PAH _{average} mcg/kg	% точек с переходом // % of transition points	Δ ПАУ _{средн} мкг/кг // Δ PAH _{average} mcg/kg	% точек с переходом // % of transition points	
Активно мигрирующие // Actively migrating							
Phen	–48.0	21.0	–9.7	87.9	20.54	84.8	194
Naph	14.3	52.6	27.5	90.9	–7.49	33.3	177
An	–8.4	31.6	–10.6	69.7	0.47	60.6	162
Мигрирующие // Migrating							
BaA	144.1	73.7	–73.6	27.3	–3.01	42.4	143
Py	25.0	36.8	–132	39.4	–2.5	63.6	140
IP	107.0	21.1	–261	62.5	5.88	54.5	138
Chr	94.0	42.1	–61.5	30.3	–0.92	63.6	136
Слабо мигрирующие // Weakly migrating							
BaP	161.8	63.2	–90.5	21.2	–5.06	36.4	121
Bbflu	160.7	52.6	–97	27.3	–5.31	39.4	119
BkFlu	57.0	57.9	–33.8	27.3	–1.82	33.3	118
Bghi	75.0	57.9	–58.2	37.9	–3.68	21.2	117
Flu	–451.5	15.8	–124.3	36.4	–1.52	63.6	116
DbA	2.9	15.8	–6.3	63.2	–0.39	34.8	114
Fl	3.2	5.3	3.2	93.9	0.52	6.7	106

Первая группа – наиболее легкие ПАУ, способные хорошо мигрировать в организме растения (3-кольцевые An и Phen), а также через барьер «почва–корень». Вошедший в группу Naph, учитывая его относительно высокую растворимость, также активно мигрирует через границу «снег–почва». Антрацен, благодаря форме молекулы и специфическим физико-химическим свойствам, слабо растворим в воде и менее доступен для растительности. Его миграционные возможности минимальны исключительно в силу его молекулярных свойств. Однако для

системы «почва–корень» и «корень–стебель» он оказался миграционно активным, что вызвано, очевидно, особенностями механизма транспорта (определяющую роль перестает играть исключительно растворимость в воде).

Отсутствие перехода в системе «почва – корни» отмечено в 24% случаев; возможен переход в 40%; выражен в 36% наблюдений. В системе «корни–стебли» такое соотношение резко изменяется и составляет, соответственно 6, 64 и 30%. Для снега это соответственно 63, 16 и 21% Приведенные циф-

ры вполне реалистичны; они свидетельствуют о сохраненном потенциале самоочищения в системе «почвы–растения» в условиях высоких нагрузок АТС. В тоже время соотношения указывают на ведущую роль хаотической структуризации массообмена под действием техногенеза.

Среди вероятных причин дифференциации пула ПАУ на группы с различной интенсивностью структуризации – экстенсивные зависимости свойств ПАУ от их массы, структуры и размеров молекул. Отсюда – их фракционирование может быть обусловлено изменениями *внутренних физико-химических (молекулярных) свойств*. Внешняя среда (влажность, температура почвенные растворы и др.) также создают необходимый автоколебательный фон нелинейных преобразований внутренней энергии в энергию незатухающих колебаний массопотоков. В современном естествознании колебания рассматриваются как естественный путь обмена и передачи энергии (например, пульсация крови у человека). Ритмы и резонансы в контактирующих средах *создают морфологическую волну, что существенно изменяет время эволюции природных систем*. Это принципиальный вывод, позволяющий интерпретировать многие процессы импульсного концентрирования веществ в средах и превращения энергии с термодинамических позиций. Подвижность и миграция ПАУ из одних сред в другие обусловлены также синергетическим влиянием самих сред – пористостью, температурой и липофильностью и др. Например, низкие концентрации ПАУ в снеге регулируются временем контакта с атмосферными осадками, в тоже время за период его существования в нем накапливаются значительные объемы поллютантов в том числе ПАУ [31].

Разнообразие временных интервалов, за которые достигается максимальное накопление ПАУ, синергизм образования градиентов концентраций при взаимодействии сред создает *структурное неравновесие*, обязательное для всех природных систем. Концентрирование веществ в структурных переходах может происходить за счет микроэффектов в каждой из сред при относительном постоянстве макрофакторов (гравитация и др.). Почвы имеют свои пределы насыщения ПАУ, хотя их способности к «переработке» поллютантов выше, чем у прочих сред в силу компонентного разнообразия. Максимум депонирования, помимо липофильности ПАУ, контролируется эффективным диаметром минеральной матрицы. Ризосфера – специфическая подсистема, контролирующая избирательные поступления ПАУ из почв в стебли; своего рода «фильтр», регулирующий мини массопотоки в стебли.

Анализ структуризации ПАУ во взаимодействующих средах при активных нагрузках АТС указывает на уход из системы преимущественно легких ПАУ; тяжелые пирогенного генезиса аккумулируются почвой и избирательно переходят в корневую часть растений. Такой механизм фазово-структурных переходов приводит к повышению содержания ПАУ в верхнем горизонте и интенсификации деятельности

углеводород-окисляющих микроорганизмов. При повышении температур почв и влажности они утилизируют большую часть поступивших полиаренов и других органических загрязнителей. Не последнюю роль имеют процессы связывания ПАУ гуминовыми и фульвокислотами. Повышенное содержание кислорода в их составе позволяет именно их считать активными углеводород-окисляющими спонтанными соединениями, формирующими хаотические концентрации в средах и структурных переходах растворов ПАУ. Общеизвестно, что биодоступность веществ для растений зависит от гидрофобности и молекулярной массы. Чем меньше молекулярная масса вещества, тем активнее поступают и продвигаются соединения по растительному организму. Углеводороды (как гидрофобные соединения) слабо проникают в корни растений, но по сравнению с гидрофильными веществами, они лучше сорбируются кутикулой на поверхности зеленых побегов растений из воздуха [15].

В целях оценки усвоения почвами и растениями химических веществ активно применяется коэффициент распределения октанол–вода ($\lg K_{ow}$), представляющий собой десятичный логарифм отношения концентрации вещества в октанолу к концентрации этого вещества в воде. Считается, что при значениях этого коэффициента более 3.0–5.0 вещества не проникают в корни растений, связываясь на их поверхности [15]. Теоретически такие ПАУ как нафталин ($\lg K_{ow}=3.30$), Асе (3.60), Fl (4.18), Phen (4.46), Py (4.88), Flu (4.90), Chr (5.79) BaP (6.06) не должны проникать в стебли растений из почв, связываясь на границе корней. Многочисленными опытами и измерениями доказано, что общее количество ПАУ всегда присутствует в растениях от десятков нг до сотен мкг на грамм растительности [3, 27, 28, 35 и др.].

По данным [29] увеличение в почве концентраций ПАУ в 630 раз приводит к повышению содержаний их в стеблях всего в 4–13 раз. Тем не менее, несмотря на приведенные выше аргументы, высокомолекулярные ПАУ фиксируются в стеблях. По-видимому, существуют механизмы миграции ПАУ, которые не объясняются только гидрофобностью и молекулярной массой. В тоже время, именно гидрофобностью углеводородов можно объяснить их слабое проникновение в корневую систему, что может реально влиять на водный режим растений.

Расчет термодинамических характеристик гуминовых кислот для загрязненных дерново-подзолистых почв [15] указывает на то, что в результате термокаталитического окисления образуются гуминовые кислоты с высокой энтропией образования, энтальпией теплоты сгорания и соответственно свободной энергией по сравнению с незагрязненными почвами.

Далеко не последнюю роль в формировании таких молекулярно «разупорядоченных» кислот с повышенной реакционной активностью могут играть ПАУ, в силу их высокой способности к замещению могут включаться в состав гуминовых кислот. По такой схеме может происходить существенное депони-

рование потоков ПАУ, что отражено в табл. 3 в виде отрицательных значений.

Для определения роли ведущих параметров миграции ПАУ (ΔG , ΔH , $\Delta H_{\text{газ}}$, ΔS , $\lg K_{\text{ow}}$) в процессы структуризации рассчитывались коэффициенты корреляции индивидуальных ПАУ. Активность роли физико-химических параметров определялась: для процессов накопления – по количеству их значимых корреляционных связей с концентрациями в средах; для миграции ПАУ – по количеству значимых корреляционных связей с разницей концентраций в контактирующих средах в %.

Один из механизмов загрязнения углеводородами связывают с адсорбцией биотой ПАУ из воздуха и воды. Считается, что надземная часть растений может сорбировать из воздуха углеводородов в 10^3 – 10^6 раз больше, чем их содержится в атмосфере. Безусловно, определенная роль должна отводиться температурному режиму и влажности сред, то есть прямым интенсивным термодинамическим параметрам. Представленные расчеты в таблице 4 / table 4 имеют экстенсивную природу, а такой анализ для естественных условий проведен впервые.

Таблица 4

Оценка влияния термодинамических параметров на фазовые переходы ПАУ в средах и структурных переходах

Table 4

Evaluation of the influence of thermodynamic parameters on PAH phase transitions in media and structural transitions

Среды; барьеры // Environments; barriers	Ряд интенсивности влияния параметров // Range of intensity of influence of parameters	Число и доля (%) значимых связей параметров // Number and share (%) of significant parameter relationships				
		ΔS	ΔG	$\Delta H_{\text{газ}}$	$\Delta H_{\text{ТВ}}$	$\lg K_{\text{ow}}$
Почва // Soil	$\Delta G = \lg K_{\text{ow}} > \Delta S = \Delta H_{\text{газ}} = H_{\text{ТВ}}$	3 (9)	6(18)	3(9)	3(9)	6(18)
Корни // Roots	$\Delta G = \lg K_{\text{ow}} > \Delta H_{\text{ТВ}} > \Delta S \gg \Delta H_{\text{газ}}$	21(64)	26 (79)	4(12)	24(73)	26(79)
Стебли // Stems	$\Delta G = \lg K_{\text{ow}} > \Delta S > \Delta H_{\text{ТВ}} \gg \Delta H_{\text{газ}}$	22 (67)	23(70)	2 (6)	13 (39)	23 (70)
Снег // Snow	$\Delta S > \Delta H_{\text{ТВ}} > \lg K_{\text{ow}} > \Delta G; \Delta H_{\text{газ}} = 0$	3(100)	1(5)	0 (0)	13(68)	3 (16)
Снег–почва // Snow–soil	$\Delta S > \lg K_{\text{ow}} > \Delta G > \Delta H_{\text{газ}} > \Delta H_{\text{ТВ}}$	12(63)	8 (42)	6(32)	5(26)	9(47)
Почва–корень // Soil–root	$\Delta H_{\text{ТВ}} > \lg K_{\text{ow}} > \Delta G > \Delta S > \Delta H_{\text{газ}}$	24(72)	27(82)	15(46)	29(88)	28 (85)
Корень–стебель // Root–stem	$\Delta S > \lg K_{\text{ow}} > \Delta G > \Delta H_{\text{газ}} > \Delta H_{\text{ТВ}}$	17(52)	14(42)	11(33)	10(30)	15(46)

Для сред, за исключением снега, превалирует производство энергии Гиббса и значения $\lg K_{\text{ow}}$, что свидетельствует о максимизации неустойчивости структурных связей и самопроизвольности химических реакций. В целом это яркое свидетельство изначально высокой неравновесности системы. Отсюда высокая структурированность взаимодействия компонентов на всех уровнях иерархии. Время активизации самой системы и время структуризации потоков веществ могут реально не совпадать. Отсюда вопросы стационарности режимов взаимодействия сред весьма дискуссионны.

Каждый структурный переход уникален по своему разнообразию, что приводит к хаотическим концентрационным функциям отдельных элементов системы. Именно структурные элементы в виде взаимодействий формируют термодинамический облик сред по параметрам порядка. Затем по значимости следует энтропия и энтальпия. Для контактов ведущая роль переходит к производству энтропии и энтальпии. Это также косвенно свидетельствует о разнообразии путей и способов параметрического фракционирования и миграции растворов ПАУ, а также возрастании энергетических затрат потоков веществ на преодоление геохимических барьеров. Потеря энергии способствует

приданию системе хаотических свойств в структуризации [24].

С термодинамических позиций почва, как среда, более равновесна по сравнению с ризосферой и надземной растительностью. Депонирующая стабилизация почв для ПАУ объясняется их накоплением преимущественно в поверхностном слое почв малой мощности. Он подвержен вариациям солнечной инсоляции и вариациям температур и влаги, поэтому катаболические процессы активно варьируют во времени и пространстве. Существенны как биологические, так и физико-химические преобразования поллютантов. Распределение органики по глубине не монотонно и продиктовано искусственными поливами как на газонах кампуса, так и в придорожной части.

В целом для почвы получены невысокие оценки влияния термодинамических параметров на накопление полиаренов. Лидируют с частотами 18% (по 6 проявлений из 33) коэффициент $\lg K_{\text{ow}}$ и ΔG . Стабильность почв можно объяснить их многокомпонентностью состава, соотношениями органической и механической матриц. Динамические режимы почв не характерны и, даже крайне отличны, от других сред. Например, от снега, где проявляется ярко выраженная неоднородность частот значимых связей у

параметров. Тем не менее, почва является активной базисной средой, что подтверждается высокими параметрами частот переходов в системе передающего ПАУ импульса «почва–корень». Вопрос в том, какие полиарены из набора ПАУ будут включены в трофическую цепь и подвержены метаболизму; какие из них будут связаны почвами и в каких формах, какой пул из них будет задержан ризосферой и что уйдет в стебель? Несмотря на то, что ПАУ относят к стойким органическим веществам, практически все они подвержены растворению и, следовательно, биодоступности. Вынужденные внешние колебания источника возбуждения от АТС и автоколебательные процессы в почвенной системе усиливают процессы метаболизма. Однако их масштабы во времени и пространстве существенно отличаются от таковых в корнях и, тем более, надземной части растений. Собственно, это и формирует хаотический эффект в средах, а на их контактах в силу неравновесности, такие эффекты проявляются ярче, либо гасятся. Пример – резкое возрастание приращений энтальпии и энтропии на границах сред (таблица 4 / table 4)

В корнях количество значимых связей заметно больше; лидируют $\lg K_{ow}$ и ΔG , хотя существенно влияние ΔH_{TB} и ΔS (73 и 64% соответственно). При этом роль энтальпии образования газовой фазы веществ заметно ниже (проявляется лишь в 12% случаев).

Для стеблей характерно примерно одинаковое распределение ведущих параметров, что и для корней, однако влияние выражено слабее для параметра энтальпии. Наиболее специфической средой по соотношению вкладов термодинамических параметров является снег, в котором четко определены лидирующие позиции производства энтропии как общей меры энергии, затем функции производства тепловой энергии, $\lg K_{ow}$ и энергии Гиббса. Интересно, что для всех сред влияние производства газовой энтальпии самое незначительное, а в снегу вообще нулевое.

Расхождения в активности влияния термодинамических и физико-химических факторов для корней и стеблей можно объяснить физиологическими различиями данных частей растения, а также ролью контакта надземной части растения с воздушной средой. Практически все рассмотренные термодинамические и физико-химические характеристики в меньшей степени формируют концентрации ПАУ в стеблях, чем в корнях.

Разнообразие ассоциации мигрирующих ПАУ в стеблях растений можно объяснить прямым контактом с воздухом, загрязненным АТС. При этом не удалось выявить «преемственность» в интенсивности миграции ПАУ на точках наблюдений. Для некоторых точек непосредственно у трасс характерно полное

отсутствие перехода ПАУ, незначительные величины КТ, либо выраженный переход. Вероятно, на условия поступления и накопления ПАУ в наземной части влияет большее число внешних факторов, чем в случае миграции в системе «почва–растение». Здесь надо отметить с интенсивностью нагрузок возрастание вероятности приноса ПАУ воздушными потоками. В итоге закономерности накопления ПАУ в наземных частях растений может оказаться более «размытыми» во сравнении с почвами.

В системе «снег–почва» КТ связан отрицательно с $\Delta S_{\text{корень-стебель}}$, что подтверждает отсутствие перехода неметаморфизованных полиаренов в стебли растений. Метаболизм ПАУ (как стадия подготовки в почвах и ризосфере) необходим для миграционных растворов, питающих стебли растений. Таким образом, процессы связывания ПАУ, поступающих в почвы с атмосферными выпадениями, определяют ограниченную возможность поступления полиаренов из корней растения непосредственно в стебель.

Значимые положительные связи выявлены для коэффициентов концентрации КТ_{корень-стебель} и приращения энтропии для данной границы $\Delta S_{\text{корень-стебель}}$ ($r = 0,64$) и КТ_{почва-корень} с $\Delta S_{\text{почва-корень}}$ ($r = 0,58$). Это может объясняться тем, что в обоих случаях оценивается активность прохождения ПАУ через границу с участием корня. Его функция – фильтрация и упорядочивание потоков ПАУ. Меньшая теснота связи выявлена для структурных переходов $\Delta S_{\text{снег-почва}}$ ($r = 0,43$). Приросты энтропии и концентраций указывают на упорядоченность потоков ПАУ при движении от дисперсной формы их проникновения с твердыми и газообразными выбросами в почвы. Далее следует перераспределение ПАУ на активные, преимущественно малокольцевые, мигрирующие в ризосферу растений и по цепочке – отфильтрованный поток в стебли.

Многокольцевые ПАУ депонируются в зависимости, механического состава почв, концентраций и состава гуминовых кислот, биоценозов в верхнем слое. Механизм нарушается в придорожной части, когда микробиологические и химические процессы почв не могут обеспечить биодоступные формы ПАУ для растений (трансформацию токсичных соединений в малотоксичные) или закрепление поллютантов в малоподвижные формы. Возникает противоречие фундаментальному принципу эволюции в экологии: «биологические системы совершают работу против второго закона термодинамики за счет активных структурных изменений». Такие точечные объекты в почвах выявлены нами на точках у Ленинского просп., ул. Миклухо-Маклая и стоянках автотранспорта на территории кампуса. Графические связи между приращения энтропии и коэффициентами КТ представлены на рис. 2 / fig. 2.

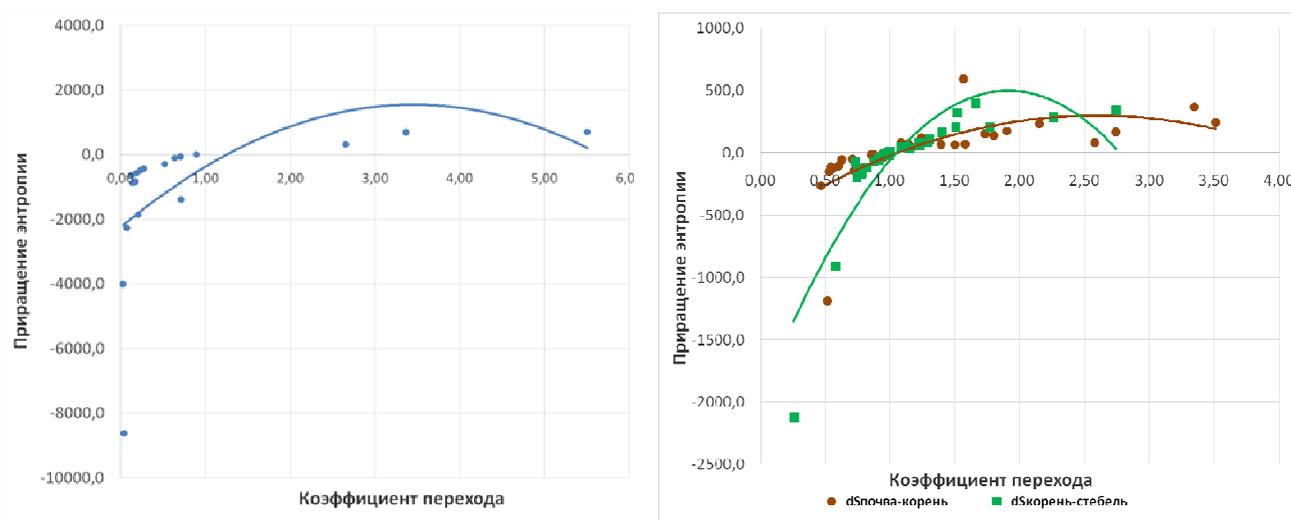


Рис. 2. Зависимости приращений энтропии от коэффициентов перехода ПАУ при структурных переходах на барьерах: «снег–почва» (слева), «почва–корень» и «корень–стебель» (справа)

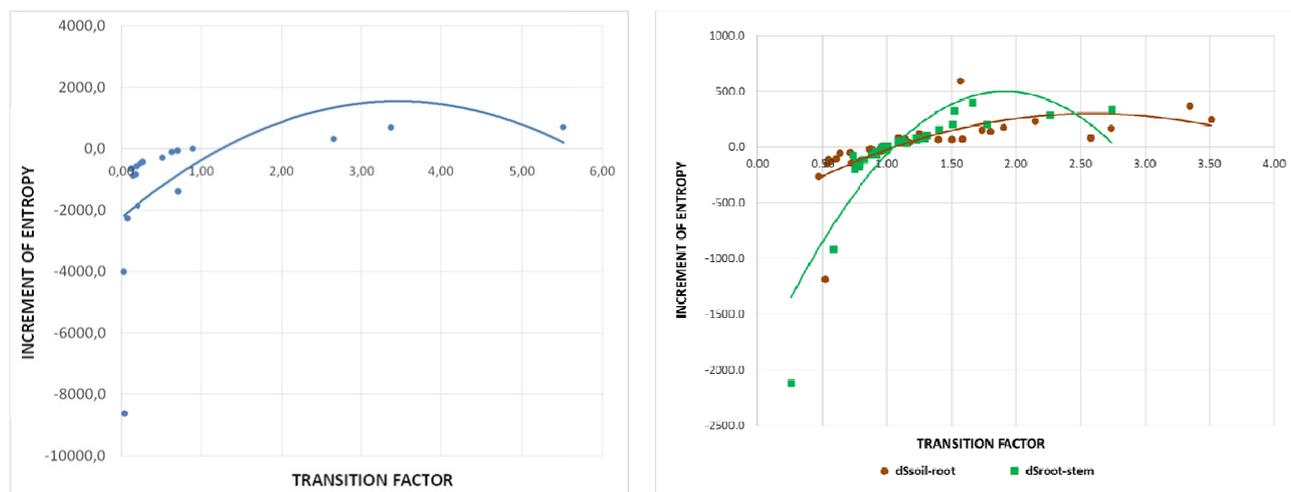


Fig. 2. Dependences of entropy increments on PAH transition coefficients during structural transitions at barriers: «snow–soil» (left), «soil–root» and «root–stem» (right)

Аппроксимация проведена с помощью квадратичных полиномов, дающих наилучшее приближение к эмпирическим данным. Несмотря на значительные вариации термодинамических параметров их зависимости от КТ примерно однотипны. Такие зависимости объективно идентифицируют связи приращения хаоса (максимум хаотического разнообразия флуктуаций импульсов) или структурное разнообразие как процессы накопления и миграции поллютантов [24]. Нелинейный характер зависимостей накладывает ограничение на теорему И. Пригожина о минимизации приращений и скорости в условиях «текущей» стационарности режима открытых систем. То же можно отнести и к условиям и максимизации ΔS на выходе систем (стеблях).

Для большинства точек коэффициент перехода «снег–почва» (кроме явно антропогенно нагруженных по периметру территории) не превышает 1, т.е. накопление ПАУ не происходит. Значения ΔS для большинства точек отрицательно, что свидетельствует о стабилизации локальных потоков ПАУ, но в большей

степени отсутствии интенсивного взаимодействия сред. Чем меньше ΔS , тем более система организована (принцип Пригожина–Гленсдорфа). Вероятность проникновения ПАУ в почвы из снега снижается вывозом снега за территорию.

График зависимости $\Delta S_{\text{почва–корень}}$ от $KT_{\text{почва–корень}}$ по сравнению с предыдущими свидетельствует о больших вариациях параметров из рассматриваемых структурных переходов, здесь фиксируется стабильный поток ПАУ с минимальными затратами энергии взаимодействия. С позиций термодинамики эта взаимосвязь наиболее эволюционна в пространстве и времени с четко сформированными механизмами структуризации. Изменения переходов варьируют не столь значительно (от 0.7 до 1.3) и выражены более закономерно для точек, приуроченных либо к окраинам кампуса, либо к автодорогам. Отсутствие перехода веществ можно идентифицировать для точек с отрицательными значениями ΔS и $KT < 0$. Выраженность пика функции в положительной области указывает, что переход вещества и энергии через границу сопровождается бифуркацией

или локальными (четко выраженными) изменениями структуры динамической системы за счет противоборства между процессами переноса. В наземной части растений может быть нарушено равновесие за счет внешних воздействий (загрязненного воздуха и выпадении поллютантов) и внутренними релаксационными процессами, стремящимися к его восстановлению. Выраженный переход ΔS из отрицательной области в положительную, а также тенденция перехода вновь к оси абсцисс свидетельствует о том, что эта структура, по сравнению с другими, находится в состоянии термодинамического неравновесия за счет естественных процессов метаболизма.

Д.С. Коржинским [11] сформулирован принцип дифференциальной подвижности компонентов в геохимических системах: *компоненты в природных системах ведут себя качественно неодинаково; для инертных компонентов независимыми являются экстенсивные, для подвижных – интенсивные параметры*. Нетрудно убедиться, что если эти заключения выразить в термодинамических понятиях, то такая дифференциация компонентов обусловлена постоянным взаимодействием внутренних и внешних факторов.

С этих позиций весь пул наших полиаренов можно было бы отнести к инертным компонентам, однако, как показано выше (табл. 4), это далеко не так. Поэтому ниже вводится обобщенное понятие *движущих*

процессов миграции ПАУ в условиях антропогенеза на основании проточности систем¹. Однако принятое в почвоведении понятие проточности упрощено и не позволяет вскрыть причину структурных и фазовых переходов вещества; необходимо его расширение.

С термодинамических позиций формации «вода – почвы – растения» можно трактовать как *суперпроточные системы*, где реализуется конечный принцип: чем больше вещества и энергии поступило в открытую систему из внешнего источника, тем более значительные количества энергии и *вещества преобразуются* при минимальном поглощении энергии и минимальной синергетичности процессов. Термодинамический поток своего рода вектор состояния системы. По мере ее эволюции происходит насыщение, с поглощением все меньших количеств энергии. Такие эффекты свидетельствуют о максимизации внутренних резервов системы, например, для самоочищения, или биодоступности. На этом эффекте, собственно, и базируется самоорганизация естественных систем. Ниже для классификации структурных переходов наряду с основными термодинамическими параметрами задействован показатель относительной токсичности ассоциаций мигрирующих ПАУ (таблица 5 / table 5).

¹ Понятие «проточность» системы в почвоведении рассматривается как наличие возможности удаления легкорастворимых компонентов за пределы почвы в результате вертикального и/или горизонтального промывания [7].

Таблица 5

Классификация структурных переходов веществ (ПАУ) по степени проточности (активности миграции)

Table 5

Classification of structural transitions of substances (PAHs) according to the degree of flow (migration activity)

Степень проточности объектов по КТ и точки наблюдений // The degree of flow of objects by CT and observation points	ΔS	ΔG	$\Delta H_{ТВ}$	$\Delta H_{ГАЗ}$	ΔTEF
Переход «снег → почва» // Transition «snow → soil»					
Слабопроточные // Low-flowing Тг.3, 7, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 19, 26, 29,31 КТ = 0,03-0,70 (0,25)	<u>-8626.0 ... -108.4</u> -1750.7	<u>-18288.1 ... -252.7</u> -3702.7	<u>-5764.9 ... -113.6</u> -1182.2	<u>-10046.8 ... -140.4</u> -2075.0	<u>-147.6 ... 4.9</u> -33.6
Нейтральные // Neutral Тг. 18, 28, 30 КТ=0,71-0,80 (0,80)	<u>-1386.9 ... 9.2</u> -480.2	<u>-2402.9 ... -49.2</u> -872.7	<u>-1760.9 ... -50.1</u> -620.9	<u>-995.4 ... -14.5</u> -370.5	<u>5.5 ... 476.6</u> 163.0
Проточные // Flowing Тг. 1, 5, 9, 10 КТ=2,66-5,50 (3,84)	<u>313.8 ... 701.3</u> 569.1	<u>513.2 ... 1480.4</u> 1129.0	<u>71.9 ... 229.7</u> 172.1	<u>315.7 ... 876.6</u> 674.4	<u>21.0 ... 102.5</u> 73.7
Переход «почва → корень» // Transition «soil → root»					
Слабопроточные // Low-flowing Тг. 8, 9, 13, 14, 20, 30, 33 КТ= 0,47-0,63 (0,55)	<u>-262.6 ... -53.8</u> -134.3	<u>-761.2 ... -138.7</u> -336.0	<u>-490.3 ... -83.2</u> -203.2	<u>-89.6 ... -24.6</u> -52.4	<u>-60.7 ... -6.6</u> -19.0
Нейтральные // Neutral Тг. 2, 3, 5, 6, 10, 15, 18, 19, 22, 23, 24, 26, 29 КТ= 0,71-1,25 (0,97)	<u>-141.8 ... 123.2</u> -0.03	<u>-281.5 ... 120.3</u> -44.5	<u>-150.7 ... 48.5</u> -34.5	<u>-76.6 ... 70.5</u> 12.8	<u>-26.7 ... -5.6</u> -14.0
Проточные // Flowing Тг. 1, 4, 7, 11, 12, 16, 17, 21, 25, 27, 31, 32	<u>67.3 ... 593.8</u> 197.5	<u>93.4 ... 1017.2</u> 319.2	<u>53.2 ... 570.3</u> 182.7	<u>20.0 ... 288.0</u> 82.7	<u>-3.8 ... 35.2</u> 5.5

Степень проточности объектов по КТ и точки наблюдений // The degree of flow of objects by CT and observation points	ΔS	ΔG	ΔH_{TB}	$\Delta H_{газ}$	ΔTEF
КТ=1,39-3,51 (2,15)					
Переход «корень» → «стебель» // Transition «root» → «stem»					
Слабопроточные // Low-flowing Тг. 1, 10 КТ= 0,26...0,58 (0,42)	-1066.7...-415.5 -741.1	-2118.8 ... -913.6 -1516.2	-1249.3 ... -545.5 -897.4	-419.2 ... -152.6 -285.9	-123.9 ... -57.4 -90.7
Нейтральные // Neutral Тг. 3, 4, 6, 7, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 КТ= 0,73-1,29 (0,98)	-106.1 ... 148.5 -15.4	-196.1 ... 82.6 -31.7	-129.6 ... 45.4 -24.1	-39.7 ... 31.8 -3.7	-18.4 ... 3.2 -4.8
Проточные // Flowing Тг. 2, 5, 8, 9, 11, 14, 19, 22, 25 КТ= 1,31-2,74 (1.76)	48.6...450.4 167.7	104.1 ... 971.1 332.5	51.2 ... 560.3 189.5	34.0 ... 223.2 78.2	-0.8 ... 39.8 9.2

Комментируя таблицу, можно отметить следующие закономерности. Проточность как физическое явление объединяет энергию и массопотоки в динамических пространственно-временных образованиях. Открытость системы предполагает возможность возникновения высокоупорядоченных диссипативных структур и их способность к последующей организации, согласно канонам термодинамики. Необратимые реакции производства низкоэнтропийных продуктов должны обеспечивать возникновение и существование «стационарных» структурных переходов в системах, а это условная линейность протекающих процессов их итеративного воспроизводства, что нами не подтверждено эмпирически.

Классификация и рис. 2 однозначно указывают на хаотическую и нелинейную природу исходных данных в структурных переходах между компонентами экосистемы. Территориально точки не представлены выраженными закономерностями. Отрицательные потоки энергии (негэнтропия) для слабопроточных и нейтральных условий несоизмеримо больше по абсолютным значениям и числу проявлений на рассматриваемом полигоне

Каждая точка наблюдений с позиций структурных переходов представляет индивидуальное динамическое локальное образование. По А.Н. Панченкову [16], это «наполняющая пространство неразрывная сплошная хаотическая среда» и «структура хаоса». Аксиоматика подтверждена распределением концентраций ПАУ, выраженных через значения коэффициентов транслокации по площади кампуса. Процессы в системе «почва–растения» находятся под влиянием импульсных нагрузок от потоков АТС. Они создают локальные энергетические воздействия, выраженные изменчивостью химического состава ПАУ, что придает структурные разнородности в виде хаотически взаимодействующих во времени и пространстве полей.

Обратимся к осредненным схемам динамики структуризации ПАУ во взаимодействующих средах. В системе «снег–почва» выявлена доминирующая роль многоядерных ПАУ, что подтверждено их пирогенными соотношениями [35]. Такой приход изначально слабоактивных полиаренов локально депонируется почвами без проникновения в корневую систему. Этот процесс наглядно демонстрирует слабую структурную проточность и рост токсичности почв за счет атмосферных выпадений, или их буферные свойства.

Из почв а корни активно поступают лишь Naph > Fl, а из корней в стебли Phen >> Fl > An. Резкое сокращение мигрирующего ряда ПАУ обусловлено высокой подвижностью за счет их молекулярных свойств. Усвоение данных полиаренов растительностью требует гораздо меньших энергетических затрат. Именно, малоядерные представители ПАУ являются индикаторами степени проточности; они же определяют структуризацию систем в эволюционной направленности к порядку.

Проведенные впервые термодинамические оценки процессов миграции и структуризации ПАУ непосредственно на объектах позволяют дополнить аксиомы А.Н. Панченкова следующим отображением: «чистый хаос + структура» + «техногенный хаос + техногенная структура» = «наполняющая пространство хаотически техногенная среда с различной степенью эволюционности». В применении к нашим исследованиям можно констатировать принцип стремления системы к максимально возможному числу реализаций, число которых резко возрастает в условиях экстремальных техногенных нагрузок. Однако природа ограничивает такие проявления. Расчеты параметров проточности и КТ по структурным переходам ПАУ указывают на минимизацию числа реализаций в условиях техногенеза пулом из 2–3 полиаренов.

Возможно, для других видов растений и почв пул может быть существенно расширен. Так, по данным [3], значения коэффициента биологического поглощения ($K_{бп}$ ПАУ) «пахотная почва–надземная часть злаков» для пула из 7 полиаренов он изменялся от 5 (BbFlu) до 26 (Flu) при концентрациях в почвах соответственно 3 и 13 нг/г. К сожалению, автор не объясняет причину роста концентраций ПАУ в растениях в условиях фона и природу структурных приращений в большей степени за счет 3-4-ядерных ПАУ. Генерация и аккумуляция ПАУ в растениях может происходить естественным путем за счет внутриклеточного синтеза, но вряд ли может достигать в условиях фона таких значений.

Структура в данных условиях представляет диссипативный порог бифуркаций техногенной энергии и массопотоков, приводящих к эволюционным преобразованиям. Таких бифуркаций может быть несколько – это основа системообразования, а эволюция возможна с преобладающим воздействием техногенеза.

Классификация по степени проточности наглядно указывает на реализацию принципа Л. Больцмана «уменьшение потока негэнтропии достигается при увеличении разнообразия воспроизводимых объектов». К сказанному можно добавить, что первостепенную роль в этом процессе играют структурные связи.

Наименьшая проточность по эмпирическим данным присуща структурному переходу «снег–почвы». Большинство точек отнесено к слабопроточным системам с наивысшими отрицательными показателями термодинамических процессов. Вполне естественно возрастание токсичности порций талой воды, переходящей в почву, за счет увеличения присутствия многокольцевых ПАУ. Происходит также уменьшения тепла (максимальные отрицательные значения энтальпии) за счет его расхода на необратимый рост энтропии и перехода из слабопроточной неструктурированной системы в проточную с более устойчивой структуризацией. Однако такой эффект крайне локален и наблюдается в 3–4 точках быстрой инфильтрации талой воды в почвы. Реализован принцип: проточность структур определяет динамику накопления веществ, в том числе токсичных. Здесь же ярко проявляется тезис Г. Хакена о том, что долгоживущие системы подчиняют себе короткоживущие. Почвы, по сравнению со снегом, создают такие неравновесные локальности, в которых даже кратковременное текущее равновесие структурных преобразований потоков ПАУ является парадоксом.

Снеготаяние с позиций загрязнения почв можно рассматривать как локально разобщенное воздействие на почвы. Отрицательная максимизация параметрических приращений сред (ΔG , ΔS) указывает на мозаический отклик таких воздействий. Дополнительная функция энтропии – время жизни (эволюция) при таких отрицательных значениях структурных преобразований (как и энергия Гиббса, указывающая на большое отклонение от равновесия) также выступают в пользу реакции принимающей среды. В конечном итоге реализуется принцип: долгоживущие переменные управляют короткоживущими, а вышележащий уровень в системе (по иерархическому соподчинению и сложности – почвы по сравнению со снегом) – нижележащим.

Ответная реакция компонентов экосистемы на транспортные нагрузки также неодинакова, о чем свидетельствуют параметры проточности. Причина, по-видимому, в исходных свойствах компонентов экосистемы, а также в «накопленных нагрузках» – длительном поступлении ПАУ в почвы и переработке механического состава почв. Например, осмотические свойства движения в растениях существенно снижают роль термодинамических сил. Массопотоки стремятся выровнять градиенты и активизируют обратные связи между компонентами систем, давая толчок к их эволюции.

Заключение

Сама по себе система взаимодействия «атмосфера–почвы–растения» в своей основе хаотична, многомерна и эволюционирует в области положительной энтропии. На импактных полигонах аппарат не-

линейной термодинамики позволяет выявить *отсутствие стационарных режимов* структурного преобразования веществ, а также бифуркации траекторий эволюции.

Нагрузки АТС на территорию имеют импульсную природу, создающую хаотически наложенное поле распределения химических элементов как техногенного, так и природного генезиса. Наложение этого поля в зависимости от розы ветров, растительности, застройки территории усиливает диффузные хаотические процессы распространения поллютантов как в атмосфере, так и в системе «почвы–растения».

Репрезентативным индикатором воздействий АТС являются ПАУ различных молекулярных масс в компонентах экосистем «снег–почвы–корни–стебли растений», рассматриваемых как структурные преобразователи выборочных пулов полиаренов. На этом принципе строятся наши исследования структурного концентрирования (биодоступности) ПАУ через оценки мер производства энтропии (ΔS), энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH); показателя $\lg K_{ow}$ и изменений показателя токсичности (ΔTEF).

Среди причин выборочных объединений ПАУ в миграционные группировки – интенсивная зависимость их свойств от массы, структуры и размеров молекул: фракционирование обусловлено преимущественно внутренними физико-химическими свойствами. Это принципиальный вывод, позволяющий интерпретировать многие процессы миграции ПАУ в средах и на геохимических барьерах, а также превращения энергии с термодинамических позиций.

С позиций термодинамики взаимодействия «вода (снег)–почвы–растения» можно трактовать как *суперпроточную систему*, где реализован принцип: чем больше вещества и энергии поступило в систему из внешнего источника, тем больше их количества преобразуются при минимальной синергетичности процессов. Утверждение не согласуется с распространенным в биологии тезисом «чем больше преобразовано веществ, тем больше масса». Наши расчеты прироста структурных термодинамических показателей указывают на избирательный характер этого процесса.

Разнообразии временных интервалов, за которые достигается максимальное накопление или расход ПАУ, синергетичность факторов формирования градиента веществ в цепочке взаимодействующих сред определяет эволюцию компонентов и системы в целом. Концентрирование происходит в большей степени за счет микроэффектов в каждой из сред при относительном постоянстве макрофакторов (гравитация и др.).

Введение понятие термодинамическая проточность во взаимодействующие среды и расчеты параметров наглядно отражают динамическое взаимодействие компонентов экосистем и хаотическую их природу в условиях высокой транспортной нагрузки.

В отличие от распространенного выборочного метода отбора проб на содержания ПАУ, исследования по равномерной сетке дают более репрезентативные результаты о структурных переходах веществ в средах.

Сведения об авторском вкладе

А.П. Хаустов – идея, интерпретация данных, введение, результаты и обсуждение, заключение.

М.М. Редина – обработка данных, обоснование техногенных нагрузок.

Contribution of the authors

A.P. Khaustov – idea, data interpretation, introduction, results and discussion, conclusion.

M.M. Redina – data processing, substantiation of technogenic loads.

Список источников

1. *Азаров В.К., Гайсин С.В., Кутенев В.Ф.* Концепция разработки универсальной методики объективной оценки комплексной безопасности автомобиля по обеспечению безопасности водителя, пассажиров и пешеходов // Журнал автомобильных инженеров. 2017. № 1(102). С. 44–48.
2. *Белик А.Д., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С.* Индикация и количественная оценка источников полиаренов в почвах методом статистического моделирования (территория нефтегазодобычи, Волгоградская область) // Почвоведение. 2021. № 5. С. 631–640. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21050038>
3. *Белых Л.И.* Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе почва растение // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1083–1089.
4. *Боева Д.В., Хаустов А.П.* Оценка влияния автотранспорта на территорию кампуса Российского университета дружбы народов // Вестник Российского университета дружбы народов. Сер.: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2018. Т. 26. № 4. С. 419–430. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2018-26-4-419-430>
5. *Большман Л.* Статьи и речи. М.: Наука, 1979. 405 с.
6. *Вяткин В.Б.* Хаос и порядок дискретных систем в свете синергетической теории информации // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2009. № 47. С. 1–34.
7. *Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Кошовский Т.С.* Факторы и тренды формирования природно-техногенных ассоциаций полиаренов в системе снег-почва // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 490. № 1. С. 43–47.
8. *Глазовская М.А.* Методические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997. 102 с.
9. Доклад «О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2020 году» / Под ред. А.О. Кульбачевского. М., 2021. 330 с.
10. *Еськов В.М.* Системы третьего типа в медицинской кибернетике и биомеханике в целом // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. 2020. № 2 (32). С. 72–79. <https://doi.org/10.21685/2307-5538-2020-2-9>
11. *Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезиса минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
12. *Кутенев В.Ф., Степанов В.В., Азаров В.К.* О реальном выбросе твёрдых частиц автомобильным транспортом // Журнал автомобильных инженеров. 2013. №4(81). С. 45–47
13. *Майстренко В.Н., Ключев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 323 с.
14. *Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Хайбрахманов Т.С.* Эколого-геохимическая оценка состояния запечатанных почв Восточной Москвы // Вестник Российского университета дружбы народов. Сер.: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2017. Т. 25. № 4. С. 480–509 <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-4-480-509>
15. *Оборин А.А., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В., Хмурчик В.Т.* Нефтезагрязненные биогеоценозы: процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы. Пермь: УРО РАН, 2008. 511 с.
16. *Панченков А.Н.* Трактат: Энтропийный Мир. Третий мемуар: Виртуальный мир: Постмодернизм и Аналитическое Естествознание, 2010. 25 с.
17. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеониздат, 1988. 226 с.
18. *Смагин А.В.* Почвенные режимы функционирования и их мониторинг. М.: Юстицинформ, 2020. 161 с.
19. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Смагина М.В., Кокорева А.А.* Оценка биоремедиационной способности и экологическое нормирование городских почв по загрязнению бенз(а)пиреном // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2021. № 4. С. 67-76.
20. *Твердислов В.А., Тихонов А.Н., Яковенко Л.В.* Физические механизмы функционирования биологических мембран. М.: Изд. МГУ, 1987. 189 с.
21. *Третьяков В.А., Корнев Л.В., Кривошеева О.Б.* Воздействие шин на окружающую среду и человека. М.: Нефтехимпром, 2006. 154 с.
22. *Хакен Г.* Синергетика. Москва: Мир, 1980. 404 с.
23. *Харитонов А.С.* Симметрия хаоса и порядка в круговороте энергии. Холистическая парадигма триединства природы, человека и общества. М.: ИАЦ «Энергия», 2004. 127 с.
24. *Хаустов А.П.* Геохимические барьеры как форма самоорганизации естественных геосистем // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2017. Т. 25(3). С. 396–413. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413>
25. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Парадоксы концентрирования углеводородов в компонентах геосистем (на примере ПАУ) // Сергеевские чтения: геоэкологические аспекты реализации национального проекта «Экология». Диалог поколений. Вып. 22: материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гид-

рогеологии 24 марта 2020 г. М.: Изд-во РУДН, 2020. С. 94–103.

26. Химическая энциклопедия. Т.3: Меди сульфиды — Полимерные красители / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. 640 с.

27. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза // Почвоведение. 2014. № 6. С. 685–696.

28. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Василевич Р.С., Гончарова Н.Н. Участие растений в формировании состава полициклических ароматических углеводородов торфяников // Почвоведение, 2020. № 3. С. 316–329. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20030107>

29. Fismes J., Perrin Ganier C., Empeur Bissonnet P., Morel J.L. Soil to root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils // Journal of environmental quality. 2002. V. 31. No. 5. P. 1649–1656.

30. Hartwell J.C. Survey of Compounds Which Have Been Tested for Carcinogenic Activity. U.S. Gov't. Printing Office. Washington, D.C., 1951. 583 p.

31. Ho K.F., Ho S., Lee S.C., Cheng Y., C. Judith, Chow, Watson J., Tian L. Emissions of gas-and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong // Atmospheric Environment, 2009. V. 43(40). P. 6343–6351. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.025>

32. IUSS Working Group WRB. 2015. World reference base for soil resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

33. Khaustov A.P., Redina M.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow cover of Moscow (case study of the RUDN University campus) // Polycyclic Aromatic Compounds. 2021. V. 41. No. 5. P. 1030–1041. <https://doi.org/10.1080/10406638.2019.1645707>

34. Khaustov A.P., Redina M.M., Goryainov S. Migration of PAHs and phthalates from package materials during water storage: glass or plastic? // Polycyclic Aromatic Compounds. 2020. P. 1–13. <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1734033>

35. Khaustov A.P., Redina M.M. Justification of geochemical markers of the soil–plant system state for a local model of traffic pressure // Arabian Journal of Geosciences. 2021. V. 14. No. 24. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08868-5>

36. Khaustov A.P., Kenzhin Zh.D., Redina M.M., Aleinikova A.M. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Soil–Plant System as Affected by Motor Vehicles in Urban Environment // Eurasian Soil Science. 2021. V. 54. No. 7. P. 1107–1118. <https://doi.org/10.1134/S1064229321070061>

37. Knecht U., Elliehausen H.J., Judas W., Woitowitz H.J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Abraded Particles of Brake and Clutch Linings // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1987. V. 28. No. 3. P. 227–236. <https://doi.org/10.1080/03067318708081864>

38. Nisbet C., LaGoy P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // Regulatory Toxicology and Pharmacology. 1992. V. 16. P. 290–300.

39. Priority Pollutant List [Электронный ресурс]. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> (дата обращения: 10.09.2022)

References

1. Azarov, V., Gaisin, S. and Kutenev, V., 2017. The concept of developing a universal methodology for an objective assessment of the integrated safety of a car to ensure the safety of a driver, passengers and pedestrians. *Zhurnal avtomobilnykh inzhenerov*, 1(102). pp. 44–48. (in Russian)

2. Belik, A., Gennadiev, A. and Koshovsky, T., 2021. Indication and quantitative assessment of sources of polyarenes in soils by statistical modeling (oil and gas production area, Volgograd region). *Eurasian Soil Sci*, 5, pp. 631–640 <https://doi.org/10.31857/S0032180X21050038> (in Russian)

3. Belykh, L., 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil–plant system. *Eurasian Soil Sci*. 9. pp. 1083–1089. (in Russian)

4. Boeva, D. and Khaustov, A., 2018. Assessing the impact of vehicles on the campus of the Peoples' Friendship University of Russia. *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Ser.: Ecology and safety of life*. 26(4). pp. 419–430 <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2018-26-4-419-430> (in Russian)

5. Boltzmann, L., 1979. *Stat`i i rechi* [Articles and speeches]. Moscow, Nauka. 405 p. (in Russian)

6. Vyatkin, V., 2009. Chaos i poryadok diskretny`x sistem v svete sinergeticheskoy teorii informacii [Chaos and order of discrete systems in the light of synergetic information theory]. *Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University*, 47, pp. 1–34. (in Russian)

7. Gennadiev, A., Zhidkin, A. and Koshovsky, T., 2020. Factors and trends in the formation of natural and technogenic associations of polyarenes in the snow–soil system. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Earth Sciences*, 490(1), P. 43–47. (in Russian)

8. Glazovskaya, M., 1997. *Metodicheskie osnovy` ocenki e`kologo-geoximicheskoy ustojchivosti pochv k texnogenny`m vozdeystviyam* [Methodological bases for assessing the ecological and geochemical resistance of soils to technogenic impacts]. Moscow, Publishing House of Moscow University. 102 p. (in Russian)

9. Kulbachevsky, A., (ed.), 2021. *Doklad «O sostoyanii okruzhayushhej sredy` v gorode Moskve v 2020 godu»* [Report «On the state of the environment in the city of Moscow in 2020»]. Moscow, 330 p. (in Russian)

10. Es`kov, V., 2020. Systems of the third type in medical cybernetics and biomechanics in general. *Measurement. Monitoring. Control*, 2 (32), pp. 72–79. <https://doi.org/10.21685/2307-5538-2020-2-9> (in Russian)

11. Korzhinsky, D., 1973. *Teoreticheskie osnovy` analiza paragenezisa mineralov* [Theoretical foundations for the analysis of mineral paragenesis]. Moscow, Nauka, 288 p. (in Russian)

12. Kutenev, V., Stepanov, V. and Azarov, V., 2013. O real'nom vy'brose tvyordy'x chasticz avtomobil'ny'm transportom [On the real emission of solid particles by road transport] *Zhurnal avtomobil'ny'x inzhenerov*, 4 (81), pp. 45–47. (in Russian)
13. Maistrenko, V. and Klyuev, N., 2013. *E'kologo-analiticheskij monitoring stojkix organicheskix zagryaznitelej* [Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants]. Moscow, BINOM Knowledge Lab. 323 p. (in Russian)
14. Nikiforova, E. and Kosheleva, N., 2017. Khaibrakhmanov T.S. Ecological and geochemical assessment of the state of sealed soils in Eastern Moscow. *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Ser.: Ecology and safety of life*, 25(4), pp. 480–509 <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-4-480-509> (in Russian)
15. Oborin, A., Ilarionov, S., Markarova, M., Nazarov, A. and Xmurchik, V., 2008. *Neftezagryaznenny'e biogeocenozy': processy' obrazovaniya, nauchny'e osnovy' vosstanovleniya, mediko-e'kologicheskie problemy'* [Oil-contaminated biogeocenoses: formation processes, scientific foundations of recovery, medical and environmental problems]. Perm, URO RAN, 511 p. (in Russian)
16. Panchenkov, A., 2010. *Traktat: E'ntropijny'j Mir. Tretij memuar: Virtual'ny'j mir: Postmodernizm i Analiticheskoe Estestvoznanie* [Treatise: Entropy World. Third memoir: The Virtual World: Postmodernism and Analytical Natural Science]. 25 p. (in Russian)
17. Rovinsky, F., Teplitskaya, T. and Alekseeva, T., 1988. *Fonovy'j monitoring policiklicheskix aromaticshekix uglevodorodov* [Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 226 p. (in Russian)
18. Smagin, A., 2020. *Pochvenny'e rezhimy' funkcionirovaniya i ix monitoring* [Soil modes of functioning and their monitoring]. Moscow, Yustitsinform, 161 p. (in Russian)
19. Smagin, A., Sadovnikova, N., Smagina, M. and Kokoreva, A., 2021. Ocenka bioremediacionnoj sposobnosti i e'kologicheskoe normirovanie gorodskix pochv po zagryazneniyu benz(a)pirenom [Assessment of bioremediation capacity and ecological rationing of urban soils for benz(a)pyrene contamination]. *Bulletin of Moscow University. Series 17: Soil Science*, 4, pp. 67–76. (in Russian)
20. Tverdislov, V., Tikhonov, A. and Yakovenko, L., 1987. *Fizicheskie mexanizmy' funkcionirovaniya biologicheskix membran* [Physical mechanisms of functioning of biological membranes]. Moscow, Moscow State University, 189 p. (in Russian)
21. Tretyakov, V., Kornev, L. and Krivosheeva, O., 2006. *Vozdejstvie shin na okruzhayushhuyu sredu i cheloveka*. [The impact of tires on the environment and humans]. Moscow, Neftekhimprom, 154 p. (in Russian)
22. Haken, G., 1980. *Sinergetika* [Synergetics]. Moscow: Mir, 404 p. (in Russian)
23. Kharitonov, A., 2004. *Simmetriya xaosa i poryadka v krugovorote e'nergii. Xolisticheskaya paradigma triedinstva privody', cheloveka i obshhestva* [Symmetry of chaos and order in the cycle of energy. Holistic paradigm of the trinity of nature, man and society]. Moscow, IAC «Energia», 127 p. (in Russian)
24. Khaustov, A., 2017. Geochemical barriers as a form of self-organization of natural geosystems. *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Series: Ecology and life safety*, 25(3), pp. 396–413 <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413> (in Russian)
25. Khaustov, A. and Redina, M., 2020. Paradoxes of hydrocarbon concentration in geosystem components (on the example of PAHs). In: Sergeev's readings: geoecological aspects of the implementation of the national project «Ecology». Dialogue of generations. Issue. 22: materials of the annual session of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on problems of geoecology, engineering geology and hydrogeology, 24 March, 2020, Moscow, RUDN University, pp. 94–103. (in Russian)
26. Knunyants, I., (ed.), 1992. *Ximicheskaya e'nciklopediya. T.3: Medi sul'fidy' — Polimerny'e krasiteli* [Chemical Encyclopedia. V. 3: Copper sulfides – Polymer dyes]. Moscow, Great Russian Encyclopedia, 640 p. (in Russian)
27. Yakovleva, E., Gabov, D., Beznosikov, V. and Kondratenok, B., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and plants of the lower layer of the southern shrub tundra under technogenic conditions. *Eurasian Soil Science*, 6, pp. 685–696. (in Russian)
28. Yakovleva, E., Gabov, D., Vasilevich, R. and Goncharova, N., 2020. Participation of plants in the formation of the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in peatlands. *Eurasian Soil Science*, (3), pp. 316–329. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20030107> (in Russian)
29. Fismes, J., Perrin Ganier, C., Empereur Bissonnet, P. and Morel, J., 2002. Soil to root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *Journal of environmental quality*, 31(5), pp. 1649–1656.
30. Hartwell, J., 1951. Survey of Compounds Which Have Been Tested for Carcinogenic Activity. U.S. Gov't. Printing Office. Washington, D.C. 583 p.
31. Ho K.F., Ho S., Lee S.C., Cheng Y., C. Judith, Chow, Watson J. and Tian L., 2009. Emissions of gas-and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 43(40). pp. 6343–6351. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.025>
32. IUSS Working Group WRB. 2015. 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). FAO, Rome.
33. Khaustov, A. and Redina, M., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow cover of Moscow (case study of the RUDN University campus). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 41(5), pp. 1030–1041. <https://doi.org/10.1080/10406638.2019.1645707>
34. Khaustov, A., Redina, M. and Goryainov, S., 2020. Migration of PAHs and phthalates from package materials during water storage: glass or plastic? *Polycyclic Aromatic Compounds*, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1734033>

35. Khaustov, A. and Redina, M., 2021. Justification of geochemical markers of the soil–plant system state for a local model of traffic pressure. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(24), <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08868-5>
36. Khaustov, A., Kenzhin, Zh., Redina, M. and Aleinikova, A., 2021. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Soil–Plant System as Affected by Motor Vehicles in Urban Environment. *Eurasian Soil Science*, 54(7), pp. 1107–1118. <https://doi.org/10.1134/S1064229321070061>
37. Knecht, U., Elliehausen, H., Judas, W. and Weitowitz, H., 1987. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Abraded Particles of Brake and Clutch Linings. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 28(3), pp. 227–236. <https://doi.org/10.1080/03067318708081864>
38. Nisbet, C. and LaGoy, P. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16, pp. 290–300.
39. Priority Pollutant List. Available from: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> [Accessed 10th of September 2022]

Статья поступила в редакцию 16.10.2022; одобрена после рецензирования 24.10.2022; принята к публикации 03.11.2022.

The article was submitted 16.10.2022; approved after reviewing 24.10.2022; accepted for publication 03.11.2022.