

Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове заповедных территорий Республики Коми

© 2024. Е. В. Яковлева, к. б. н., н. с.,
М. И. Василевич, к. б. н., н. с.,
Д. Н. Габов, к. б. н., с. н. с.,

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: kaleeva@ib.komisc.ru

Исследование накопления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в снежном покрове заповедных северных территорий позволило выявить незначительные содержания ПАУ в диапазоне 30–46 нг/дм³. Лёгкие ПАУ находились преимущественно в растворённом виде, тяжёлые аккумулировались на аэрозольных частицах. В снежном покрове ПАУ были представлены в основном нафталином и фенантреном. Все исследованные образцы характеризовались низкой токсикологической активностью. На основании диагностических соотношений ПАУ установлено их природное не пирогенное происхождение. Анализ главных компонент (РСА) продемонстрировал значимую схожесть всех исследуемых участков по составу ПАУ. Все вышеперечисленные факты позволяют отнести исследуемые территории к фоновым. При этом наибольшим содержанием тяжёлых ПАУ и токсикологической активностью отличался снежный покров вблизи п. Якша в Печоро-Илычском заповеднике. Показано, что печное отопление в большей степени оказывает влияние на состав ПАУ снежного покрова по сравнению с автодорогами с низкой интенсивностью движения вблизи заказника «Параськины озёра».

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, накопление, происхождение, снег, особо охраняемые природные территории.

Polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow cover of protected areas of the Komi Republic

© 2024. E. V. Yakovleva ORCID: 0000-0003-0793-1468*
M. I. Vasilevich ORCID: 0000-0002-9917-6270*
D. N. Gabov ORCID: 0000-0002-3786-9872*

Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: kaleeva@ib.komisc.ru

We studied the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in snow cover of protected northern areas Komi Republic. PAHs in snow were determined by high-performance liquid chromatography. Insignificant PAHs levels in the range of 30–46 ng/L were found in the snow cover of protected areas. Naphthalene and phenanthrene were the main PAHs in the snow cover. Light PAHs were mainly present in dissolved form. The heavy PAHs in the snow cover were present in trace amounts and accumulated on the aerosol particles. Low toxicological activity was observed in all tested samples. The natural, non-pyrogenic origin of the PAHs was established on the basis of their diagnostic ratios. This may be an indication that PAHs enter the snowpack mainly through transformation of plant biomass and global air mass transport. The PCA showed a significant similarity of the PAH composition of all investigated sites. All the above facts allow relating the studied areas to background. It was found that the level of low-volatility PAHs entering the protected areas in 2023 is the same as the level of entering the background areas of the taiga zone of the Komi Republic in 2005–2007. The highest content of heavy PAHs and toxicological activity was found in the snow cover near the Yaksha settlement in the Pechoro-Ilychsky Reserve. Aerosol polyarenes were the main contributors to PAH toxicity. In comparison with low-intensity roads near the “Paraskiny Lakes” Reserve, it is shown that furnace heating has a greater effect on the PAHs composition in the snow cover.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, accumulation, origin, snow, protected areas.

Снежный покров, и в целом атмосферные осадки, могут эффективно накапливать вещества, в том числе ПАУ [1–3] и являются источником накопления ПАУ в почвах. Загрязнённость снежного покрова является отражением степени антропогенного воздействия на окружающую среду (ОС). Снежный покров способен сохранять и накапливать вещества, поступающие на его поверхность из атмосферы, что позволяет использовать его как индикатор аэротехногенного загрязнения, и выявлять зоны с различной степенью загрязнения [4–6]. По количеству индивидуального вещества и суммарному содержанию загрязняющих веществ, накопившихся в снежном покрове в районе расположения того или иного промышленного предприятия, можно судить о степени влияния производства на ОС. Это особенно важно в условиях северных ландшафтов, поскольку снежный покров сохраняется в течение 6–8 месяцев. Поэтому выбор снежного покрова как объекта исследований можно считать наиболее оправданным.

К настоящему времени большинство работ по исследованию состава ПАУ снежного покрова посвящено исследованию территорий, подверженных интенсивному аэротехногенному воздействию [2, 3, 5, 7]. Исследования фоновых участков посвящены в основном удалённым северным регионам, таким как Антарктида, Гренландия, Шпицберген [8–11]. Содержание ПАУ в воздухе и снежном покрове удалённых северных территорий, как правило, связывают с локальным воздействием научных станций и разного рода отопительных систем [11, 12], и глобальным переносом [8–10, 13–16]. Исследования накопления ПАУ на особо охраняемых природных территориях (ООПТ) единичны [13, 16, 17]. В нашем случае исследовался снежный покров фоновых ООПТ, не подверженных интенсивному антропогенному воздействию. Подобные исследования позволяют оценить масштабы воздействия промышленных предприятий на уникальные экосистемы ООПТ, особенно уязвимые в условиях Крайнего Севера, и сделать заключение о соответствии качества природной среды статусу охраняемых территорий. Полиарены относятся к канцерогенным, мутагенным, токсичным органическим соединениям [18, 19]. Их повышенные концентрации в снежном покрове при таянии могут привести к поступлению ПАУ в подземные и поверхностные воды, растения напочвенного покрова, почвы и к дальнейшей миграции по пищевым цепям.

Печоро-Илычский заповедник с 1995 г. включён в состав объекта Всемирного наследия Юнеско «Девственные леса Коми». В заповеднике зарегистрировано 105 видов растений, 35 видов бриофитов, 64 вида лишайников, 4 вида млекопитающих, 19 видов птиц, 1 вид амфибий и 4 вида рыб, занесённых в Красную книгу Республики Коми. Среди них встречаются виды-эндемики и представители Красной книги РФ. Заказник «Параськины озёра» характеризуется большим количеством редких видов гидробионтов, в том числе реликтовых, обитающих только в чистой воде [20]. Загрязнение данных территорий может привести к катастрофическим последствиям для редких охраняемых видов, нарушению цепей питания и, как следствие, исчезновению уникальных экосистем, охрана которых является основной целью создания ООПТ.

Целью данного исследования было оценить состояние природной среды ООПТ Республики Коми на основании определения уровней поступления приоритетных загрязнителей ПАУ в экосистемы Крайнего Севера с зимними атмосферными осадками.

Объекты и методы исследования

Отбор проб снега был осуществлён непосредственно на территории заповедника и заказника в 2023 г. (рис. 1, см. цв. вкладку III). Отбор проб, хранение, их химический анализ были выполнены в соответствии с руководством по контролю загрязнения атмосферы [21].

Отбор проб снега проводили на открытых участках с ненарушенным снежным покровом 10 × 10 м на всю глубину залегания снежного покрова с помощью трубы с внутренним диаметром 4,5 см и площадью сечения 15,9 см². Количество кернов для каждой пробы 10–20. Нижнюю часть кернов (1–2 см) отбрасывали, чтобы не допустить попадания почвы в образец. Пробы снега взвешивали и хранили при температуре –20 °С до проведения анализа.

Исследования содержания ПАУ в снежном покрове проводили в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Талую воду объёмом 1 дм³ фильтровали через мембранный фильтр «Millipore» диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм. Отдельно определяли содержание ПАУ в образцах талой воды и осадке на фильтре. Экстракцию ПАУ из образцов талой воды проводили тремя порциями гексана по 20 см³ с помощью механического экстрактора ЭЛ-1 («Сибэкприбор», Россия). Полученные экстракты объединяли

Е. В. Яковлева, М. И. Василевич, Д. Н. Габов
«Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове
заповедных территорий Республики Коми». С. 72.

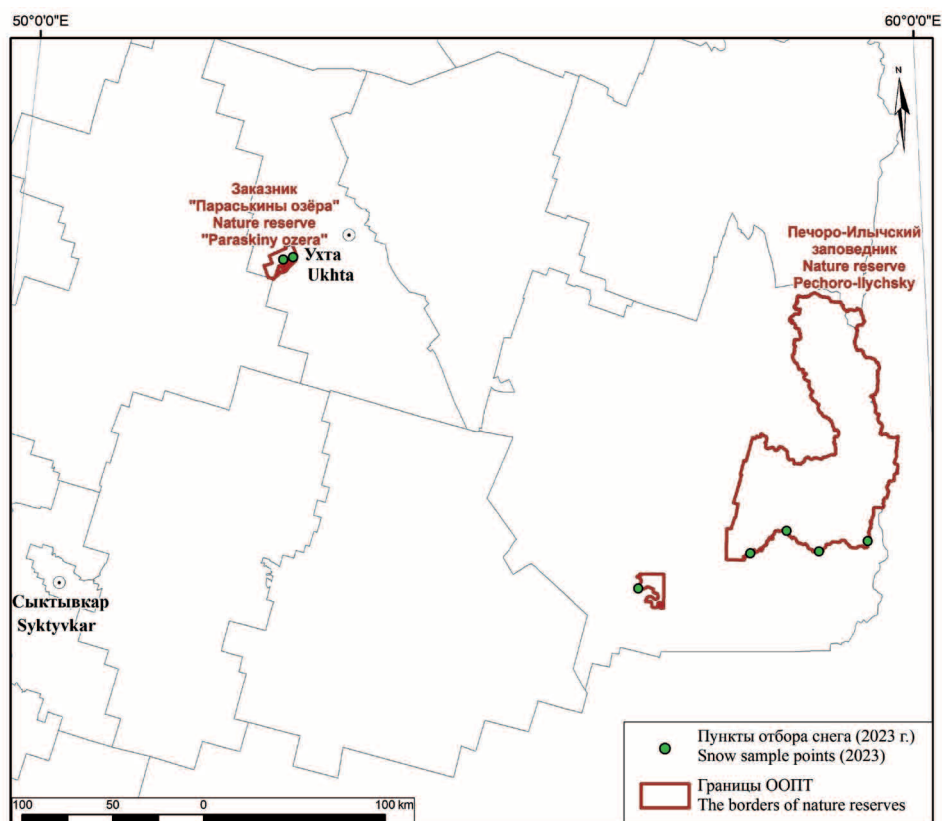


Рис. 1. Карта отбора проб / Fig. 1. Sampling map

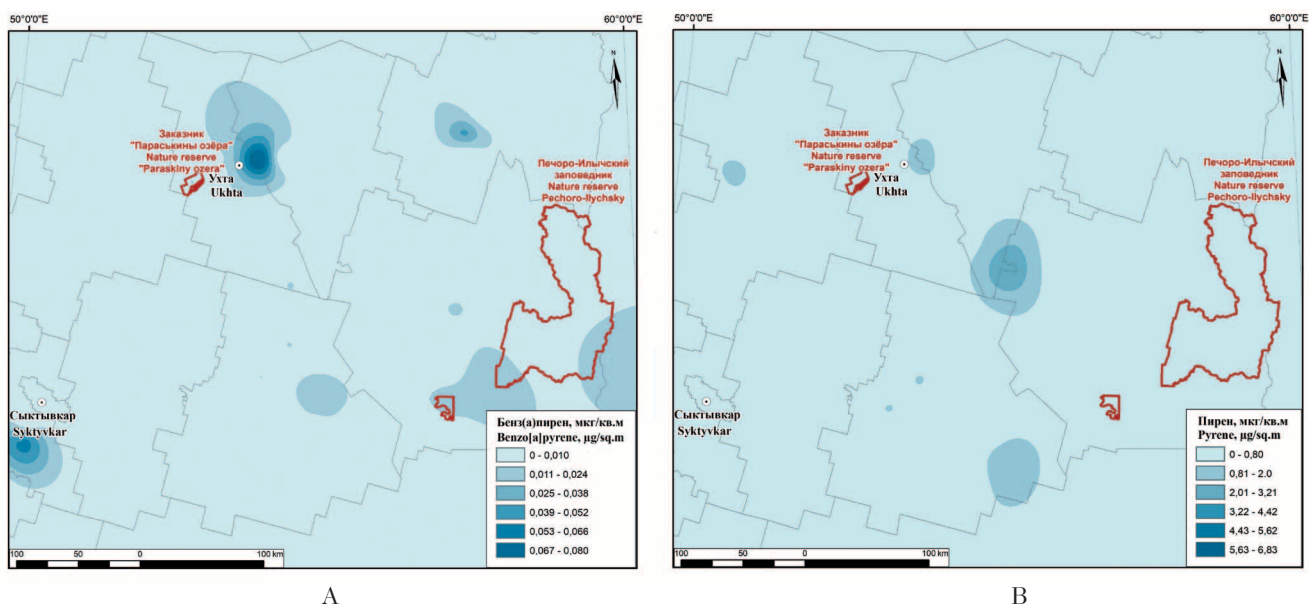


Рис. 3. Карты-схемы распределения в снегу фоновых и охраняемых территорий бенз[а]пирена (А) и пирена (В)
Fig. 3. Maps of benzo[a]pyrene (A) and pyrene (B) distribution in snow of background and protected areas

Е. В. Яковлева, М. И. Василевич, Д. Н. Габов
«Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове
заповедных территорий Республики Коми». С. 72.

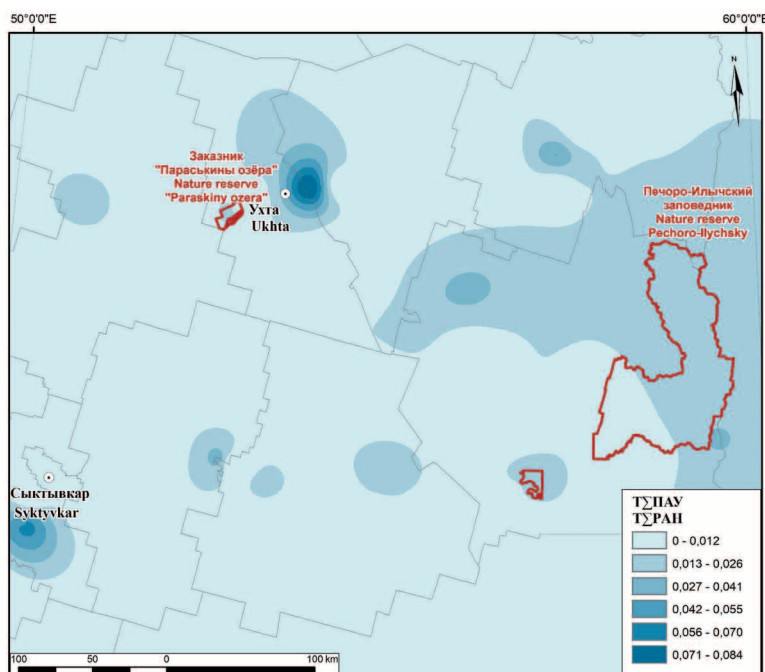


Рис. 4. Карта-схема распределения значений показателя суммарной токсикологической активности (ТСПАУ) / **Fig. 4.** Map of distribution of total toxicological activity indicator values (TSPAH)

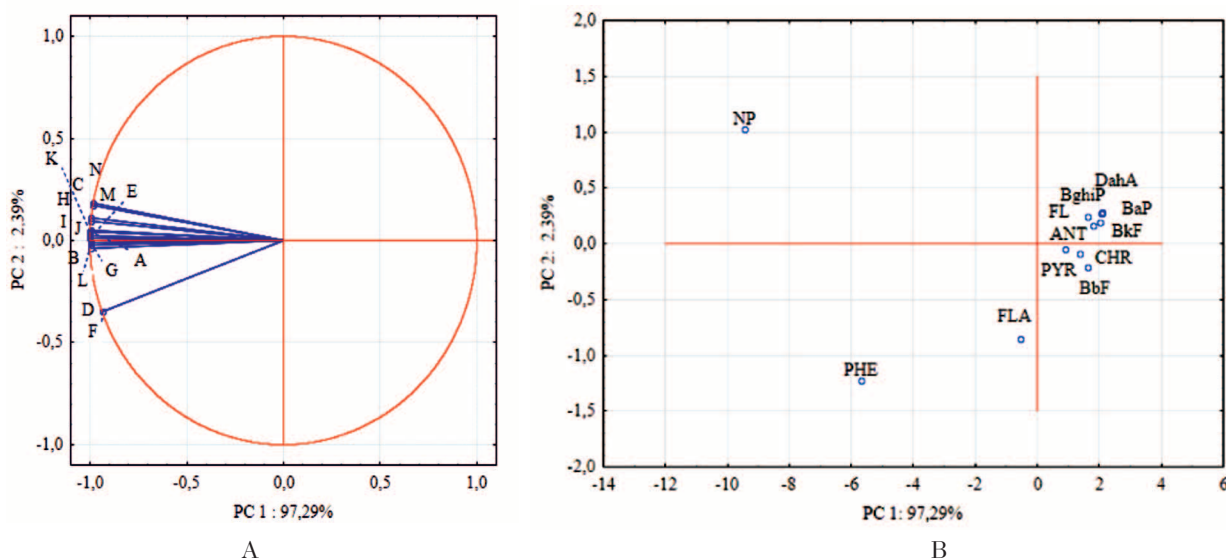


Рис. 5. PCA содержания ПАУ в снежном покрове охраняемых территорий, n=14. Обозначения: Печоро-Ильичский заповедник: А – участок 1, В – участок 2, С – участок 3, D – участок 4, E – участок 5, F – участок 6, G – участок 7, H – участок 8; п. Якша: I – участок 1, J – участок 2; Параськины озёра: K – участок 1, L – участок 2, M – участок 3, N – участок 4. ПАУ: NP – нафталин, FL – флуорен, PHE – фенантрен, ANT – антрацен, FLA – флуорантен, PYR – пирен, CHR – хризен, BbF – бенз[b]флуорантен, BkF – бенз[k]флуорантен, BaP – бенз[a]пирен, DahA – дибенз[a,h]антрацен, BghiP – бенз[ghi]перилен / **Fig. 5.** PCA of PAHs content in the snow cover of protected areas, n=14. Symbols: Pechoro-Ilychsky Reserve: A – site 1, B – site 2, C – site 3, D – site 4, E – site 5, F – site 6, G – site 7, H – site 8; v. Yaksha: I – site 1, J – site 2; Paraskiny Lakes Nature Reserve: K – site 1, L – site 2, M – site 3, N – site 4. PAH: NP – Naphthalene, FL – Fluorene, PHE – Phenanthrene, ANT – Anthracene, FLA – Fluoranthene, PYR – Pyrene, CHR – Chrysene, BbF – Benzo[b]fluoranthene, BkF – Benzo[k]fluoranthene, BaP – Benzo[a]pyrene, DahA – Dibenz[a,h]anthracene, BghiP – Benz[ghi]perylene

и упаривали на концентраторе Кудерна-Даниша («Supelco», США) при температуре 90 °С, заменяя растворитель на ацетонитрил.

Полиарены с фильтров экстрагировали дважды хлористым метилом на УЗ-ванне Branson 5510 (США). Полученные экстракты объединяли и упаривали на концентраторе Кудерна-Даниша при температуре 60 °С, с заменой растворителя на гексан. Экстракты очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия 2 степени активности по Брокману («Sigma-Aldrich», ЕС). Элюирование проводили смесью н-гексан:хлористый метилен 8:2. Элюат упаривали на концентраторе Кудерна-Даниша при температуре 90 °С, заменяя растворитель на ацетонитрил.

Содержание ПАУ в талой воде и фильтрах измеряли методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «Люмахром». Условия хроматографирования: температура 30 °С, колонка «Supelco» Supelcosil™ LC-PAH 5 мкм (25 см × 2,1 мм), подвижная фаза – градиент ацетонитрил – вода.

Уровни поступления веществ со снежным покровом на поверхность в мкг/м² рассчитывали по формуле 1:

$$P = \frac{10 \cdot m \cdot V}{S \cdot n}, \quad (1)$$

где P – масса компонента, поступившего на единицу площади поверхности земли за весь период сохранения снежного покрова, мкг/м²; m – весовая концентрация компонента в талой воде, нг/дм³; V – объём талой воды всей пробы, дм³; S – площадь внутреннего поперечного сечения трубы для отбора проб снега, см²; n – число колонок снега, отобранных в данной точке; 10 – коэффициент для согласования размерности.

На основе полученных данных была рассчитана суммарная токсикологическая активность ПАУ ($T\Sigma\text{ПАУ}$) по формуле 2:

$$T \sum_{i=1}^n \text{ПАУ} = \sum K_{T\text{ПАУ}_i} \cdot \omega(\text{ПАУ})_i, \quad (2)$$

где $\sum K_{T\text{ПАУ}_i}$ – коэффициент токсичности i -го ПАУ относительно бенз[а]пирена, [22, 23], $\omega(\text{ПАУ})_i$ – массовая доля i -го ПАУ в объекте, нг/г.

Коэффициенты токсичности ПАУ относительно бенз[а]пирена (BaP): нафталин (NP) 0,001, фенантрен (PHE) 0,001, антрацен (ANT) 0,01, флуорантен (FLA) 0,001, пирен (PYR) 0,001, хризен (CHR) 0,01, бенз[б]флуорантен (BbF) 0,1, бенз[к]флуорантен

(BkF) 0,1, бенз[а]пирен (1), дибенз[а,h]антрацен (DahA) 1, бенз[g,h,i]перилен (BghiP) 0,01. Для расчёта коэффициентов токсичности используют показатели ЛД₅₀.

Статистический анализ для оценки значимости расхождения между средними данными проводился с помощью t -теста Стьюдента, $P=0,95$. Для проведения статистического анализа использовалась программа Statistica 6.0. При определении взаимосвязи в накоплении индивидуальных ПАУ между исследуемыми участками был проведён анализ главных компонент (PCA). Число факторов, извлекаемых из переменных, определялось по правилу Кайзера. Все статистические оценки проводились при заданном уровне значимости $p \leq 0,05$. Для построения карт-схем использовалась программа ArcGIS 9.2. Растры распределения параметров снега моделировали путём геостатистической интерполяции, применяя метод Spline (многоуровневый) с использованием программы SAGA 2.3.1.

Результаты и обсуждение

В снежном покрове исследуемых территорий нами было выявлено незначительное количество ПАУ. Массовая доля ПАУ варьировала в диапазоне 30–46 нг/дм³ (табл. 1, 2). Они были представлены в основном нафталином и фенантеном, их массовая доля составляла 62–85% от суммы всех ПАУ в снежном покрове. Нафталин и фенантрен преимущественно находились в растворённом состоянии, на 69–83%. Корреляция между содержанием ПАУ в растворённой форме и содержанием лёгких ПАУ в снеге составляла $r=0,86$ (при $n=14$, $p=0,05$). В целом в растворённом состоянии находились 60–80% всех ПАУ в снежном покрове. Тяжёлые ПАУ в снежном покрове присутствовали в следовых количествах 0,2–3,4 нг/г, что составляло 1–8% от общей массовой доли ПАУ в снеге. Тяжёлые ПАУ преимущественно содержались в составе аэрозолей на 75–100%. Корреляция между содержанием ПАУ на взвешенных частицах и содержанием тяжёлых ПАУ в снеге составляла $r=0,94$ (при $n=14$, $p=0,05$).

Расчёт коэффициента суммарной токсичности ПАУ в снежном покрове, который был для всех участков ниже 1, позволил установить низкий уровень токсичности для исследуемой территории. Наибольшие значения данного показателя отмечались на участке вблизи п. Якша, где основной вклад в токсичность ПАУ вносили полиарены аэрозолей (рис. 2).

Таблица 1 / Table 1

Содержание ПАУ в растворённой форме, нг/дм³ / Content of PAHs in dissolved form, ng/dm³

ПАУ PAHs	Печоро-Ильцинский заповедник Pechoro-Ilychsky Reserve								Средняя доля ПАУ для участка, %		п. Якша v. Yaksha		Средняя доля ПАУ для участка, %				Заказник «Параськины озёра» Paraskiny Lakes Nature Reserve				Средняя доля ПАУ для участка, %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
Нафталин Naphthalene	18,2	14,2	12,7	7,5	10,0	8,4	15,5	17,9	47,03	13,2	14,5	13,1	12,8	15,7	16,7	52,16	13,1	12,8	15,7	16,7	54,08								
Флуорен Fluorene	0,9	0,5	0,3	0,4	0,3	0,5	0,8	0,7	1,94	0,4	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7	1,33	0,4	0,4	0,6	0,7	1,94								
Фенантрен Phenanthrene	10,5	10,0	5,9	9,3	6,6	9,8	10,5	10,3	33,35	6,8	8,6	8,6	7,9	7,8	7,4	28,91	8,6	7,9	7,8	7,4	29,60								
Антрацен Anthracene	0,6	0,6	0,4	0,8	0,4	0,6	0,6	0,4	2,06	0,4	0,5	0,4	0,7	0,4	0,7	1,69	0,4	0,7	0,4	0,7	2,05								
Флуорантен Fluoranthene	3,2	2,6	4,5	3,4	4,5	3,8	2,5	2,6	9,73	2,4	1,9	2,8	3,1	1,6	2,2	8,15	2,8	3,1	1,6	2,2	9,11								
Пирен Pyrene	1,0	2,0	1,0	1,8	1,0	1,5	1,6	1,0	5,11	1,7	1,6	0,9	0,4	1,0	1,1	6,23	0,9	0,4	1,0	1,1	3,13								
Хризен Chrysene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,0	0,55	0,4	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	1,33	0,0	0,1	0,0	0,0	0,10								
Бенз[к]флуорантен Benzo[k]fluoranthene	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,20	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00								
Бенз[а]пирен Benzo[a]pyrene	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00								
ΣПАУ / ΣPAHs	34,5	30,2	22,0	23,3	20,2	24,8	31,8	32,9	100,00	25,5	27,7	26,2	25,4	27,1	28,8	100,00	26,2	25,4	27,1	28,8	100,00								

Таблица 2 / Table 2

Содержание ПАУ на взвешенных частицах, нг/дм³ / PAH content on suspended particulate matter, ng/dm³

ПАУ	Печоро-Ильчский заповедник Pechoro-Ilychsky Reserve								Средняя доля ПАУ для участка, % Average share of PAHs for the site, %		Заказник «Параськины озёра» Paraskiny Lakes Nature Reserve				Средняя доля ПАУ для участка, % Average share of PAHs for the site, %			
	1		2		3		4		1		2		3			4		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	1	2		3	4	
Нафталин Naphthalene	3,8	2,8	4,7	3,4	3,9	4,0	3,5	3,6	33,2	4,2	5,9			5,6	3,9	5,3	4,4	44,8
Флуорен Fluorene	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	2,4	0,4	0,3			0,3	0,3	0,2	0,2	2,3
Фенантрен Phenanthrene	3,0	2,7	3,8	3,6	2,8	4,1	3,5	2,3	28,1	4,0	3,9			3,4	3,5	2,3	2,9	27,9
Флуорантен Fluoranthene	1,6	1,5	1,1	2,3	1,3	3,5	1,2	0,6	13,4	2,2	2,0			0,7	1,7	0,7	0,7	8,8
Пирен Pyrene	0,4	0,3	0,8	0,8	0,3	0,4	1,9	0,3	5,6	0,6	0,7			0,7	0,7	0,3	0,3	4,5
Хризен Chrysene	1,2	0,4	0,8	2,5	0,8	1,2	0,6	0,6	8,3	1,1	1,3			1,1	0,8	0,6	0,7	7,3
Бенз[b]флуорантен Benzol[b]fluoranthene	0,9	0,2	0,2	1,6	0,3	2,9	0,2	0,2	5,8	1,1	2,3			0,3	0,2	0,1	0,3	2,1
Бенз[k]флуорантен Benzol[k]fluoranthene	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	1,5	0,2	0,2			0,1	0,0	0,0	0,1	0,4
Бенз[a]пирен Benzol[a]pyrene	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0			0,1	0,0	0,0	0,0	0,2
Дибенз[a,h]антрацен Dibenz[a,h]anthracene	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,8	0,4	0,2			0,2	0,0	0,0	0,2	0,9
Бенз[ghi]перилен Benz[ghi]perylene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,7	0,3	0,1			0,2	0,0	0,0	0,2	0,9
ΣПАУ / ΣPAHs	11,6	8,6	11,9	15,1	9,9	16,9	11,4	8,1	100,0	14,7	16,9			12,7	11,1	9,5	10,0	100,0

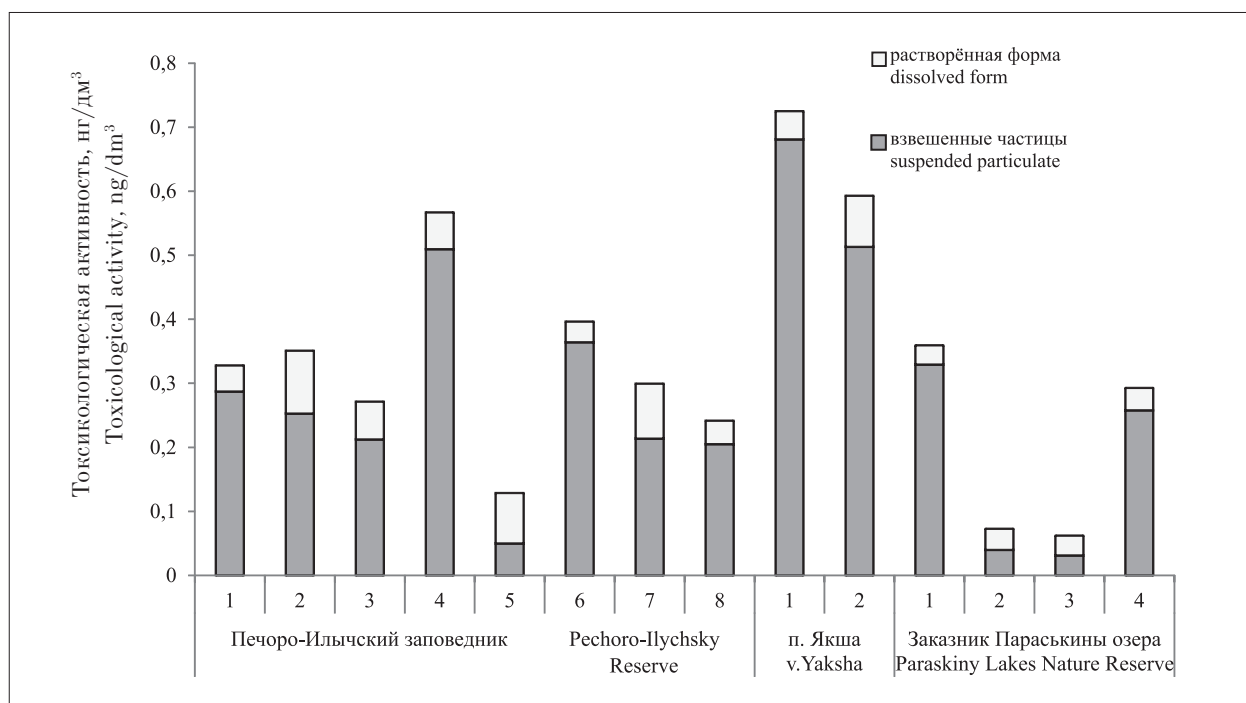


Рис. 2. Суммарная токсикологическая активность ПАУ снежного покрова
 Fig. 2. Total PAHs toxicological activity in the snow cover

Для наглядности нами построены карты-схемы распределения в снеге наиболее токсичных компонентов и показателя суммарной токсикологической активности (рис. 3, 4, см. цв. вкладки III, IV). Для этого использовали данные, полученные для фоновой территории таёжной зоны Республики Коми в 2005 и 2007 гг. [17]. Уровень поступления по малолетучим ПАУ в 2005–2007 гг. совпадает с уровнем поступления на охраняемые территории в 2023 г.

На основании полученных данных были рассчитаны диагностические критерии происхождения ПАУ в снежном покрове (табл. 3). Соотношение $Ant/(Ant + Phe)$ для всех исследованных проб снега было менее 0,1, что свидетельствовало о петрогенном (естественном) происхождении ПАУ [24–26], не связанном с процессами горения. Соотношение Phe/Ant более 10 [25, 27], и Flu/Py [25, 26] более 1 и $(Py + Flu)/(Chr + Ph)$ [25] и $Fl/(Fl+Py)$ [28] менее 0,5, также указывает на петрогенное происхождение ПАУ в снежном покрове исследованных нами участков. Петрогенное происхождение ПАУ также подтверждается соотношением лёгких и тяжёлых структур полиаренов более 1 [25, 28]. Отношение содержания «техногенных» и «природных» ПАУ $(Py + BaP)/(Phe + Chr)$ больше 1 свидетельствует о поступлении ПАУ из антропогенных источников [17]. В нашем случае все значения данного отношения были ниже 1, то

есть антропогенная нагрузка на охраняемые территории минимальна.

Результаты PCA объясняют 56,90% общей изменчивости ПАУ в снежном покрове (рис. 5, см. цв. вкладку IV). Размерность 12 входных переменных была уменьшена с помощью PCA до двух главных компонент: первая ось (PC1) объясняет 97,29%, а вторая (PC2) 2,39% общей изменчивости. В данном случае PC2 не значим. Установлено, что качественный и количественный состав ПАУ связаны для всех исследуемых участков по фактору PC1. В основном эта связь объясняется схожестью распределения доминирующих в составе ПАУ нафталина и фенантрена.

Содержание ПАУ для исследованных нами районов было на порядок ниже содержания ПАУ в снежном покрове Гренландии, сумма ПАУ в конце зимнего периода там составляла около 0,1–10 нг/г снежного покрова [8], в нашем случае 0,03–0,05 нг/г. Авторы показали преимущественное содержание в составе ПАУ техногенных флуорантена и пирена, в нашем случае доминировали ПАУ, которые могли иметь природное происхождение, нафталин и фенантрен [29]. Некоторые авторы считают, что присутствие нафталина, фенантрена и перилена в растениях, в частности, в стволах деревьев, указывает на их биологическое происхождение [30, 31]. В растениях присутствуют такие производные

фенантрена, как абиеетиновая и левопимаровая кислоты. Известно, что физиологически активные соединения, витамины и гормоны имеют в молекуле 2-3-ядерные структуры нафталинового и фенантренового типа [32, 33]. Преобладание в снежном покрове нафталина и фенантрена было выявлено на Южных Шетландских островах [10, 11] и на Тибетском нагорье [14]. Более поздние исследования содержания ПАУ в снежном покрове Гренландии [9, 15] показали более низкие концентрации ПАУ – 0,0019 нг/г, повышенных концентраций флуорантена обнаружено не было. Исследование снега национальных парков Аляски позволило выявить сходные с полученными нами содержания ПАУ 0,0003–0,017 нг/г [13, 16]. При этом состав ПАУ снега варьировал в зависимости от места отбора. На более северных участках преобладали фенантрен и бенз[b]флуорантен. В образцах снега, собранных с горы Наньшань (Синьцзян, Китай), суммарная концентрация ПАУ колебалась в пределах 0,07–0,16 нг/г [12], в образцах снега с горы Тайшань – 0,08 нг/г [34]. Исследование накопления ПАУ в свежеснежном покрове Харбина – крупного промышленного центра, позволило выявить значительные уровни накопления ПАУ 0,82–1,32 нг/г [5],

в свежеснежном покрове в Чанчуне на северо-востоке Китая – 26,6–36,9 нг/г [3].

В наших более ранних исследованиях состава ПАУ снежного покрова фоновых территорий южной, средней и северной подзон тайги нафталина выявлено не было, доминирующим ПАУ был фенантрен. Данный факт мог быть связан с потерями нафталина и, частично, фенантрена при пробоподготовке [17, 35]. Так как проводилось выпаривание пробы досуха, нафталин и фенантрен, как летучие компоненты, могли испаряться из пробы. В целом значения содержания ПАУ, по сравнению с нашими предыдущими исследованиями, увеличились в 3–5 раз, в основном за счёт обнаружения нафталина. Однако более тяжёлые ПАУ присутствовали на одинаковом уровне, благодаря чему появилась возможность построить карты-схемы пространственного распределения полиаренов в снежном покрове. Карты-схемы показывают, что содержание ПАУ в снеге достаточно низкое, очаги повышения отмечены для бенз[a]пирена в пункте вблизи п. Якша, где, вероятно, влияет печное отопление, и в крайнем пункте вблизи г. Койп, что обусловлено конденсацией осадков в предгорьях Урала. Между тем известно, что поступление компонентов в предгорьях на

Таблица 3 / Table 3

Диагностические критерии происхождения ПАУ в снежном покрове
Diagnostic ratios for the PAHs origin in snow cover

Объект Object	№ участка Site	A	B	C	D	E	F
Печоро-Ильчский Заповедник Pechoro-Ilychsky Reserve	1	0,043	22,0	3,30	0,42	0,44	33,4
	2	0,044	22,0	1,83	0,48	0,24	50,5
	3	0,037	25,9	1,52	0,42	0,26	49,3
	4	0,056	16,9	2,16	0,53	0,20	15,3
	5	0,043	22,4	2,21	0,39	0,31	67,5
	6	0,043	22,5	3,69	0,60	0,30	11,3
	7	0,038	25,0	1,03	0,49	0,22	65,6
	8	0,034	28,3	2,46	0,33	0,41	78,0
п. Якша v. Yaksha	1	0,038	25,1	2,02	0,55	0,24	17,1
	2	0,039	24,9	1,73	0,44	0,21	14,5
Заказник «Параськины озёра» Paraskiny Lakes Nature Reserve	1	0,034	28,1	2,29	0,38	0,33	47,3
	2	0,069	13,6	4,16	0,48	0,36	181,7
	3	0,000	20,8	1,83	0,34	0,39	178,5
	4	0,062	15,2	1,99	0,39	0,40	51,9
Болота, тундровая зона Bogs in tundra zone	(Растения / Plants) min	0	19,3	0,87	0,23	0,36	9,8
	(Растения / Plants) max	0,049	45,1	3,35	0,83	1,0	108,3

Примечание / Note: A – антрацен/(антрацен+фенантрен) – Ant/(Ant + Phe); B – фенантрен/антрацен – Phe/Ant; C – флуорантен/пирен – Flt/Py; D – (пирен+флуорантен)/(хризен+фенантрен) – (Py+Flt)/(Chr+Ph); E – флуорен/(флуорен+пирен) – Fl/(Fl+Py); F – $\Sigma 2$ -4-ядерных ПАУ/ $\Sigma 5,6$ -ядерных / $\Sigma 2$ -4- nucleus PAHs/ $\Sigma 5,6$ -nucleus PAHs.

единицу площади может быть сопоставимо с районами с высоким уровнем промышленного воздействия [36], в нашем случае значительного повышения массовой доли ПАУ выявлено не было. На границе Ухтинского и Сосногорского районов, где расположен Сосногорский газоперерабатывающий завод (СГПЗ) также наблюдается высокое содержание полиаренов. Повышенное содержание ПАУ в Вуктыльском районе и вблизи г. Сыктывкара является следствием локального техногенного воздействия.

Нафталин и фенантрен наиболее легко-растворимые ПАУ, что объясняло их преимущественно растворённое состояние [14, 37]. Слаборастворимые тяжёлые полиарены находились в составе аэрозолей [38]. Факт невысокого содержания в аэрозолях нафталина и фенантрена позволяет предположить, что источниками ПАУ были частицы природного происхождения почвы и растений, а не только процессы дальнего переноса от удалённых промышленных предприятий. Как правило, для загрязнённых участков характерно повышенное содержание ПАУ в аэрозолях [2, 5]. Вблизи п. Якша, где присутствует печное отопление, выявлено некоторое повышение доли аэрозольных форм ПАУ, сопровождающееся повышением содержания тяжёлых полиаренов, близкие значения получены для 2 участков в заповеднике. Снег п. Якша характеризовался максимальными уровнями токсичности по сравнению с другими участками отбора, что позволяет утверждать о большем влиянии локального сжигания древесины на поступление ПАУ в экосистемы по сравнению с автодорогами с малым трафиком (рис. 5). Другими авторами также установлен преобладающий вклад отопления жилых помещений в выбросы ПАУ, даже для крупного города Средиземноморья Рима [39]. Участки, расположенные вблизи автодороги на удалении 2,1 и 5,5 км вглубь заказника «Параськины озёра», практически не отличались по количественному содержанию ПАУ.

Токсикологическая активность снежного покрова не зависела от расстояния от дороги. На приближённых к дороге участках отмечено небольшое возрастание содержания нафталина, в 1,2–1,3 раза. Данный факт мог быть связан с барьерной функцией леса, который препятствовал переносу ПАУ от автодороги на дальние расстояния. Нафталин обладает низкой токсичностью, поэтому его вклад в токсикологическую активность минима-

лен, для большинства участков не более 10%. Данные по исследованию накопления ПАУ в снежном покрове вблизи дорог с разной интенсивностью трафика свидетельствуют о резком снижении содержания ПАУ в снеге уже в 5 м от дорог [2]. Возможно, это связано со снижением летучести ПАУ при низкой температуре [7]. Также на карте-схеме (рис. 4) отмечаются высокие значения показателя ТΣПАУ вблизи СГПЗ, локально вблизи дорог с высоким трафиком и в предгорьях Урала, где идёт накопление веществ в снеге, связанное с барьерной ролью Уральских гор.

Рассчитанные диагностические соотношения ПАУ свидетельствуют об отсутствии пирогенного вклада в состав ПАУ снежного покрова [24–26]. Соотношения наиболее показательны для снежного покрова, как компонента, характеризующего состав атмосферных выпадений с минимизированным вкладом почвенной и растительной органики. Авторы часто отмечают пирогенное происхождение ПАУ в снежном покрове [11, 34]. В нашем случае даже вблизи п. Якша при наличии печного отопления в снежном покрове пирогенный фактор не выявлен. Для воздействия трафика характерны значения $F1/(F1+Pyr)$ более 0,5 [28]. Нами таких значений также выявлено не было даже в районах вблизи дорог. Это подтверждает теорию о незначительном перемещении ПАУ в условиях таёжной зоны богатой древесной растительностью. При этом нельзя исключать дальнего переноса с воздушными массами таких ПАУ, как нафталин и фенантрен. На основании соотношения «техногенных» и «природных» ПАУ можно утверждать о низкой антропогенной нагрузке на исследованные экосистемы. Сходные данные были получены ранее для снежного покрова таёжной зоны Республики Коми [17].

На основании ранее полученных данных о содержании ПАУ в растениях на фоновых участках [40, 41] были рассчитаны те же диагностические соотношения, что и для снежного покрова. Значения всех диагностических соотношений для снежного покрова и растений были близки. Таким образом, трансформация растительной биомассы, наряду с дальним переносом, могла быть основным источником ПАУ в снежном покрове исследованных охраняемых территорий.

Данные PCA указывают на схожесть распределения ПАУ на всех исследуемых участках, которые могут быть приравнены к фоновым.

Заключение

Исследование содержания ПАУ в снежном покрове ООПТ Республики Коми в растворённой форме и в составе взвешенных частиц показало, что содержание ПАУ на исследованных территориях соответствует фоновым уровням, характерным для Гренландии, Антарктики и Аляски. Легко растворимые лёгкие ПАУ находятся в снежном покрове фоновых территорий преимущественно в растворённом состоянии, тяжёлые в основном концентрируются на аэрозолях снега. На основании расчёта коэффициента токсичности ПАУ установлено, что локальное сжигание древесины в большей степени влияет на поступление ПАУ в экосистемы по сравнению с автодорогами с малым трафиком. Расчёт диагностических критериев происхождения ПАУ позволил выявить петрогенное происхождение ПАУ в снежном покрове, что может свидетельствовать о поступлении ПАУ в снежный покров преимущественно путём трансформации растительной биомассы и в процессе глобального переноса воздушных масс. Для более точной интерпретации результатов необходимо проведение дополнительных исследований с охватом большей территории.

Работа выполнена в рамках бюджетных тем ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН 122040600023-8 и 122040600026-9.

References

1. Franz T.P., Eisenreich S.J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. No. 12. P. 1771–1778. doi: 10.1021/es970601z
2. Kuoppamäki K., Setälä H., Rantalainen A.L., Kotze D.J. Urban snow indicates pollution originating from road traffic // *Environ. Pollut.* 2014. V. 195. P. 56–63. doi: 10.1016/j.envpol.2014.08.019
3. Wei Y., Liu S.S., Wang Z., Wang Z., Wang S. The distribution variation of polycyclic aromatic hydrocarbons between fresh snow and seasonal snowpack in campus in Changchun City, Northeast China // *Water Air Soil Pollut.* 2017. V. 228. Article No. 233. doi: 10.1007/s11270-017-3409-2
4. Cui S., Song Z., Zhang L., Zhang Z., Hough R., Fu Q., An L., Shen Z., Li Y., Liu D., Gao S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh snow in the city of Harbin in northeast China // *Atmos. Environ.* 2019. V. 215. Article No. 116915. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116915
5. Sun L., Ai X., Yao X., An Q., Liu X., Yakovleva E., Zhang L., Sun H., Zhang K., Zang S. Relationship between atmospheric pollution and polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh snow during heavy pollution episodes in a cold city,

- northeast China // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2023. V. 260. Article No. 115091. doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.115091
6. Gabov D.N., Yakovleva E.V., Vasilevich M.I., Vasilevich R.S. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in snow cover near fuel and energy enterprises of the Vorkuta city // *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, Gidrogeologiya, Geokriologiya.* 2019. No. 1. P. 24–37 (in Russian). doi: 10.31857/S0869-78092019124-37
7. Nazarenko Y., Fournier S., Kurien U., Rangel-Alvarado R.B., Nepotchatykh O., Seers P., Ariya P.A. Role of snow in the fate of gaseous and particulate exhaust pollutants from gasoline-powered vehicles // *Environ. Pollut.* 2017. V. 223. P. 665–675. doi: 10.1016/j.envpol.2017.01.082
8. Masclet P., Hoyau V., Jaffrezo J.L., Cachier H. Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: Superficial snow // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. No. 19. P. 3195–3207. doi: 10.1016/s1352-2310(99)00196-x
9. Von Schneidmesser E., Schauer J.J., Shafer M.M., Hagler G.S.W., Bergin M.H., Steig E.J. A method for the analysis of ultra-trace levels of semi-volatile and non-volatile organic compounds in snow and application to a Greenland snow pit // *Polar Sci.* 2008. V. 2. No. 4. P. 251–266. doi: 10.1016/J.POLAR.2008.08.004
10. Szumińska D., Potapowicz J., Szopińska M., Czapiewski S., Falk U., Frankowski M., Polkowska Ż. Sources and composition of chemical pollution in Maritime Antarctica (King George Island), part 2: Organic and inorganic chemicals in snow cover at the Warszawa Icefield // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 796. Article No. 149054. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149054
11. Na G., Liu C., Wang Z., Ge L., Ma X., Yao Z. Distribution and characteristic of PAHs in snow of Fildes Peninsula // *J. Environ. Sci.* 2011. V. 23. No. 9. P. 1445–1451. doi: 10.1016/S1001-0742(10)60605-5
12. Lei X., Li W., Lu J., Tong Y., Li S. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in snow of Mount Nanshan, Xinjiang: PAHs distribution in snow of Mount Nanshan // *Water Environ. J.* 2015. V. 29. No. 2. P. 252–258. doi: 10.1111/wej.12099
13. Landers D.H., Simonich S.L., Jaffe D.A., Geiser L.H., Campbell D.H., Schwindt A.R., Schreck C.B., Kent M.L., Hafner W.D., Taylor H.E., Hageman K.J., Usenko S., Ackerman L.K., Schrlau J.E., Rose N.L., Blett T.F., Erway M.M. The fate, transport, and ecological impacts of airborne contaminants in Western National Parks (USA). EPA/600/R-07/138. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, NHEERL, Western Ecology Division, Corvallis, Oregon, 2008. 438 p.
14. Liu X., Dong Z., Baccolo G., Gao W., Li Q., Wei T., Qin X. Distribution, composition and risk assessment of PAHs and PCBs in cryospheric watersheds of the eastern Tibetan Plateau // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 890. Article No. 164234. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164234
15. Forsius M., Bourque S.K., Olsen M., Mähönen O., Jensen H., Kroglund M., Lundberg T., Tsaturov Yu., Kuperberg M., Krümmel E., Staffansson J. AMAP Assessment 2016: Chemicals of Emerging Arctic Concern. Norway, Oslo: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2017. 353 p.

16. Usenko S., Simonich S.L.M., Hageman K.J., Schrlau J.E., Geiser L., Campbell D.H., Appleby P.G., Landers D.H. Sources and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to western U.S. national parks // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. No. 12. P. 4512–4518. doi: 10.1021/es903844n
17. Vasilevich M.I., Beznosikov V.A., Gabov D.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow of the taiga zone background territories of the European northeast of Russia // *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, Hidrogeologiya, Geokriologiya.* 2014. No. 4. P. 337–343 (in Russian).
18. Petit P., Maître A., Persoons R., Bicout D.J. Lung cancer risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons in various industries // *Environ. Int.* 2019. V. 124. P. 109–120. doi: 10.1016/j.envint.2018.12.058
19. Ren A. Environmental pollutants and neural tube defects // *Reproductive and Developmental Toxicology* / Ed. R.C. Gupta. Cambridge: Academic Press, 2017. P. 1139–1166. doi: 10.1016/B978-0-12-804239-7.00061-5
20. Cadastre of protected natural territories of Komi Republic / Eds. S.V. Dyogteva, V.I. Ponomarev. Syktyvkar: Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS, 2014. 425 p. (in Russian).
21. Air pollution control manual: guidance document. RD52.04.186-89. Leningrad: Goskomgidromet SSSR, 1991. 693 p. (in Russian).
22. Nisbet I.C.T., LaGoy P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 1992. V. 16. No. 3. P. 290–300. doi: 10.1016/0273-2300(92)90009-X
23. U.S. EPA. Development of a relative potency factor (RPF) approach for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2010. 354 p.
24. Gune M.M., Ma W.L., Sampath S., Li W., Li Y.F., Udayashankar H.N., Balakrishna K., Zhang Z. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air and soil surrounding a coal-fired thermal power plant in the southwest coast of India // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. P. 22772–22782. doi: 10.1007/s11356-019-05380-y
25. Khaustov A.P., Redina M.M. Geochemical markers based on concentration ratios of PAH in oils and oil-polluted areas // *Geochem. Int.* 2017. V. 55. P. 98–107. doi: 10.1134/S0016702916120041
26. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. No. 4. P. 489–515. doi: 10.1016/S0146-6380(02)00002-5
27. Boitsov S., Jensen H.K.B., Klungsøyr J. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea // *Mar. Environ. Res.* 2009. V. 68. No. 5. P. 236–245. doi: 10.1016/j.marenvres.2009.06.013
28. Tobiszewski M., Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environ. Pollut.* 2012. V. 162. P. 110–119. doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.025
29. Gennadiyev A.N., Pikovskii Yu.I., Tsibart A.S., Smirnova M.A. Hydrocarbons in soils: origin, composition, and behavior (review) // *Eurasian Soil Sci.* 2015. V. 48. No. 10. P. 1076–1089. doi: 10.1134/S1064229315100026
30. Krauss M., Wilcke W., Martius C., Bandeira A.G., Garcia M.V.B., Amelung W. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment // *Environ. Pollut.* 2005. V. 135. No. 1. P. 143–154. doi: 10.1016/j.envpol.2004.09.012
31. Yakovleva E.V., Gabov D.N. Polyarenes accumulation in tundra ecosystem influenced by coal industry of Vorkuta // *Polish Polar Research.* 2020. V. 41. No. 3. P. 237–267. doi: 10.24425/ppr.2020.134122
32. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A. The beginnings of organic chemistry. Book 2. Moskva: Khimiya, 1970. 824 p. (in Russian).
33. Rovinsky F.Y., Teplitskaya T.A., Alexeeva T.A. Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1988. 223 p. (in Russian).
34. Wang Y., Li P.H., Li H.L., Liu X.H., Wang W.X. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan: China. Identification of sources and meteorological influences // *Atmos. Res.* 2010. V. 95. No. 1. P. 1–7. doi: 10.1016/j.atmosres.2009.07.011
35. Vasilevich M.I., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M. Estimation of snow cover pollution of organic connections in the emissions influence zone of pulp and paper enterprise // *Theoretical and Applied Ecology.* 2007. No. 3. P. 43–49 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-3-043-04
36. Antokhin P.N., Arshinova V.G., Arshinov M.Yu., Belan B.D., Belan S.B., Davydov D.K., Ivlev G.A., Kozlov A.V., Rasskazchikova T.M., Fofonov A.V. The blocking role of the Ural mountains in the transboundary transfer of impurities from Europe to Asia // *Optika Atmosfery i Okeana.* 2010. V. 23. No. 11. P. 937–941 (in Russian).
37. Dong L., Lin L., He J., Pan X., Wu X., Yang Y., Jing Z., Zhang S., Yin G. PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China: occurrence, source, and probabilistic risk assessment // *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. V. 164. P. 208–218. doi: 10.1016/j.psep.2022.06.009
38. Insian W., Yabueng N., Wiriya W., Chantara S. Size-fractionated PM-bound PAHs in urban and rural atmospheres of northern Thailand for respiratory health risk assessment // *Environ. Pollut.* 2022. V. 293. Article No. 118488. doi: 10.1016/j.envpol.2021.118488
39. Finardi S., Radice P., Cecinato A., Gariazzo C., Gherardi M., Romagnoli P. Seasonal variation of PAHs concentration and source attribution through diagnostic ratios analysis // *Urban Clim.* 2017. V. 22. P. 19–34. doi: 10.1016/j.uclim.2015.12.001
40. Yakovleva E.V., Gabov D.N., Panyukov A.N. Accumulation of polyarenes in plants of peatlands on the coast of the Barents Sea // *Eurasian Soil Sc.* 2020. V. 53. No. 11. P. 1538–1548. doi: 10.1134/S1064229320110137
41. Yakovleva E.V., Gabov D.N. Accumulation of polyarenes in higher plants of hummock peatlands in the southern and northern tundra // *Theoretical and Applied Ecology.* 2023. No. 1. P. 75–82 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-075-082