

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 547.68: 543.635.62: 504.054

# НАКОПЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ ВБЛИЗИ ПРЕДПРИЯТИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА г. ВОРКУТЫ

Д. Н. Габов<sup>1,\*</sup>, Е. В. Яковлева<sup>1</sup>, М. И. Василевич<sup>1</sup>, Р. С. Василевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, ул. Коммунистическая, 28, г. Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

\*E-mail: gabov@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 17.04.2018 г.

После исправления 17.07.2018 г.

Исследован состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в снежном покрове г. Воркуты (Республика Коми) в зоне влияния выбросов топливно-энергетического комплекса. Установлены “контрольные” уровни аэротехногенного загрязнения города и прилегающих территорий для последующего экологического мониторинга. Выявлены области выпадения различных фракций ПАУ в зонах влияния теплоэлектроцентралей, центральной водогрейной котельной и территории г. Воркуты. “Легкие” ПАУ присутствуют практически во всех исследуемых точках с максимумами в определенных зонах влияния ТЭЦ-1, ТЭЦ-2, ЦВК и территории г. Воркуты. Они подвержены переносу на большие расстояния как вследствие высокой летучести, так и с аэрозолями воздуха, адсорбируясь на мелких частицах пыли. “Тяжелые” ПАУ обнаружены в городской черте и зонах влияния обеих теплоэлектроцентралей и не переносятся на расстояния более 11.2 км. Локальные максимумы загрязнения от ТЭЦ-2 зафиксированы на расстояниях 3.0 и 11.2 км. Отмечены взаимосвязи в накоплении ПАУ и других органических и неорганических загрязнителей. Выделен ряд отдельных территориальных групп, позволяющих разделить поступление ПАУ на снежный покров от различных источников (топливно-энергетический комплекс, автотранспорт, деятельность угольных шахт). Индикаторные соотношения ПАУ в снежном покрове г. Воркуты указывают преимущественно на их пирогенный генезис.

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды, индикаторы, снежный покров, мониторинг, топливно-энергетический комплекс.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019124-37>

## ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – распространенные органические соединения-экотоксиканты, проявляющие по отношению к живым организмам канцерогенные, мутагенные и токсичные свойства, характеризующие относительной устойчивостью в окружающей среде. ПАУ включены в список приоритетных для постоянного мониторинга Европейским союзом и Агентством по охране окружающей среды США. Приоритетным органическим токсикантом 1-го класса опасности, в частности, является бенз[а]пирен, и на его присутствие обращают пристальное внимание при нормировании качества окружающей среды в РФ. Согласно ГН 2.1.5.1315-03<sup>1</sup>, предельно допустимая концентра-

ция (ПДК) бенз[а]пирена в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 10 нг/дм<sup>3</sup>. ПАУ накапливаются в объектах окружающей среды как за счет поступления природного органического вещества (биогенные) или нефтяных продуктов, не связанных с горением (петрогенные), так и из техногенных источников, таких как выбросы в атмосферу промышленных предприятий, предприятий теплоэнергетики и автомобильного транспорта (пирогенные) [20]. Некоторое содержание ПАУ обнаружено в тканях оленей и птиц Российской Арктики. Сжигание ископаемого топлива (уголь, нефть и природный газ) и биомассы считается

вого и культурно-бытового водопользования (гигиенические нормы), утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 года. Пост. от 30 апреля 2003 года №7. Доступно по: <http://docs.cntd.ru/document/901862249>

<sup>1</sup> ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питье-

одним из самых важных антропогенных источников загрязнения окружающей среды полиароматическими углеводородами [1, 11]. Пиролиз ископаемого топлива протекает при 700–800°C, при этом образуются в основном незамещенные ПАУ, а в каменном угле изначально присутствует некоторое количество ароматических соединений [25]. Флуорантен, аценафтен и пирен могут использоваться как маркеры процессов горения угля [18]. Бенз[а]пирен, индено[1,2,3-сd]пирен, дибенз[а, h]антрацен и бенз[ghi]перилен также упоминаются как маркеры выбросов при горении бензинового и дизельного топлива [22].

Полиарены, поступающие в атмосферу в течение зимнего сезона, адсорбируются преимущественно на аэрозольных частицах размером 0.1–3.0 мкм, способны длительное время оставаться в воздухе и переноситься на большие расстояния [13]. Выпадение твердых частиц приводит к накоплению ПАУ в снежном покрове, а после снеготаяния – в почве и водных объектах [15]. Биохимическая деструкция загрязнителей органического происхождения в арктической зоне идет существенно медленнее из-за низкой температуры. Типичный состав ПАУ в снежном покрове – фенантрен, флуорантен и пирен [3, 4].

Исследования финских ученых показали, что основным загрязнителем снежного покрова полиаренами выступали выбросы автомобильного транспорта [17], причем интенсивность трафика значительно влияла на содержание ПАУ в снежном покрове. Полиарены были сконцентрированы непосредственно вблизи дорог, а при удалении на 5 м содержание ПАУ в снеге снижалось до 10 раз; была показана взаимосвязь между содержанием ПАУ в снежном покрове, его рН и электропроводностью.

В аналогичных исследованиях (г. Эрзурум, Турция) авторы [14] изучали содержание полиаренов в свежеснежившем снеге и их накопление в снежном покрове спустя 8 суток. Было выявлено увеличение содержания ПАУ согласно преобладающему направлению ветра в 5.5 раз, при этом рост наблюдался в большей степени для твердой фазы и в меньшей – для растворенной. Основными источниками загрязнения были признаны автомобильный трафик и сжигание угля в домах с печным отоплением. В точках с интенсивной транспортной нагрузкой выявлены повышенные концентрации антрацена и пирена, в пригородных районах с печным отоплением выявлен максимум фенантрена.

Некоторые исследователи [24] считают, что сравнение содержания ПАУ в свежеснежившем снеге и снежном покрове может отражать уровни ПАУ в атмосфере. В работе отмечено снижение доли 4-6-ядерных ПАУ вследствие фотохими-

ческой деструкции, которой в большей степени подвержены высокомолекулярные углеводороды.

Происхождение ПАУ выявляют, используя специфические индикаторные соотношения отдельных полиаренов разной степени информативности [4, 10]. Большинство диагностических критериев включают пары ПАУ с одинаковой молярной массой и похожими физико-химическими свойствами. Считается, что такие соединения в атмосфере могут быть вовлечены в одинаковые процессы трансформации, разбавляются в сходных пропорциях, и их отношения остаются неизменными [19]. Однако в объектах окружающей среды разные источники поллютантов могут накладываться друг на друга, поэтому информативность диагностических критериев снижается на больших расстояниях от точки выброса [16]. При этом некоторым исследователям удается на основании корреляционных взаимосвязей выявить специфика выбросов ПАУ от разных источников [3].

В районе г. Воркуты отрицательные температуры (и временные рамки отопительного сезона) сохраняются 7–8 месяцев в году (октябрь–май), поэтому исследования снежного покрова представляют особый интерес вследствие длительного периода накопления и консервации загрязняющих компонентов до весеннего периода снеготаяния. Изучение закономерностей накопления и путей миграции ПАУ дает возможность количественно охарактеризовать техногенное загрязнение территории этими соединениями и масштаб их распространения, найти возможные источники их поступления и предложить возможные пути оптимизации состояния окружающей среды.

Входящие в группу компаний “Т Плюс” теплоэлектроцентрали (ТЭЦ-1: электрическая мощность – 25 МВт, тепловая мощность – 176 Гкал/час, ТЭЦ-2: электрическая мощность – 270 МВт, тепловая мощность – 415 Гкал/час) и центральная водогрейная котельная (ЦВК, тепловая мощность – 410 Гкал/час) снабжают теплом и горячей водой непосредственно г. Воркуту и пригородные поселки, а также обеспечивают электроэнергией Воркутинский энергоузел и частично г. Инту. Основной вид топлива в настоящее время (2017 г.) для ТЭЦ – воркутинский каменный уголь, для ЦВК – мазут, поэтому их аэрозольные выбросы вносят существенный вклад в загрязнение города и его окрестностей. В 2018–2021 гг. группа компаний “Т Плюс” планирует реализовать в Воркуте инвестиционную программу, направленную на масштабную реконструкцию городских объектов энергоснабжения и их перевод на природный газ.

Цель работы – исследование качественного и количественного состава полициклических ароматических углеводородов в снежном покрове

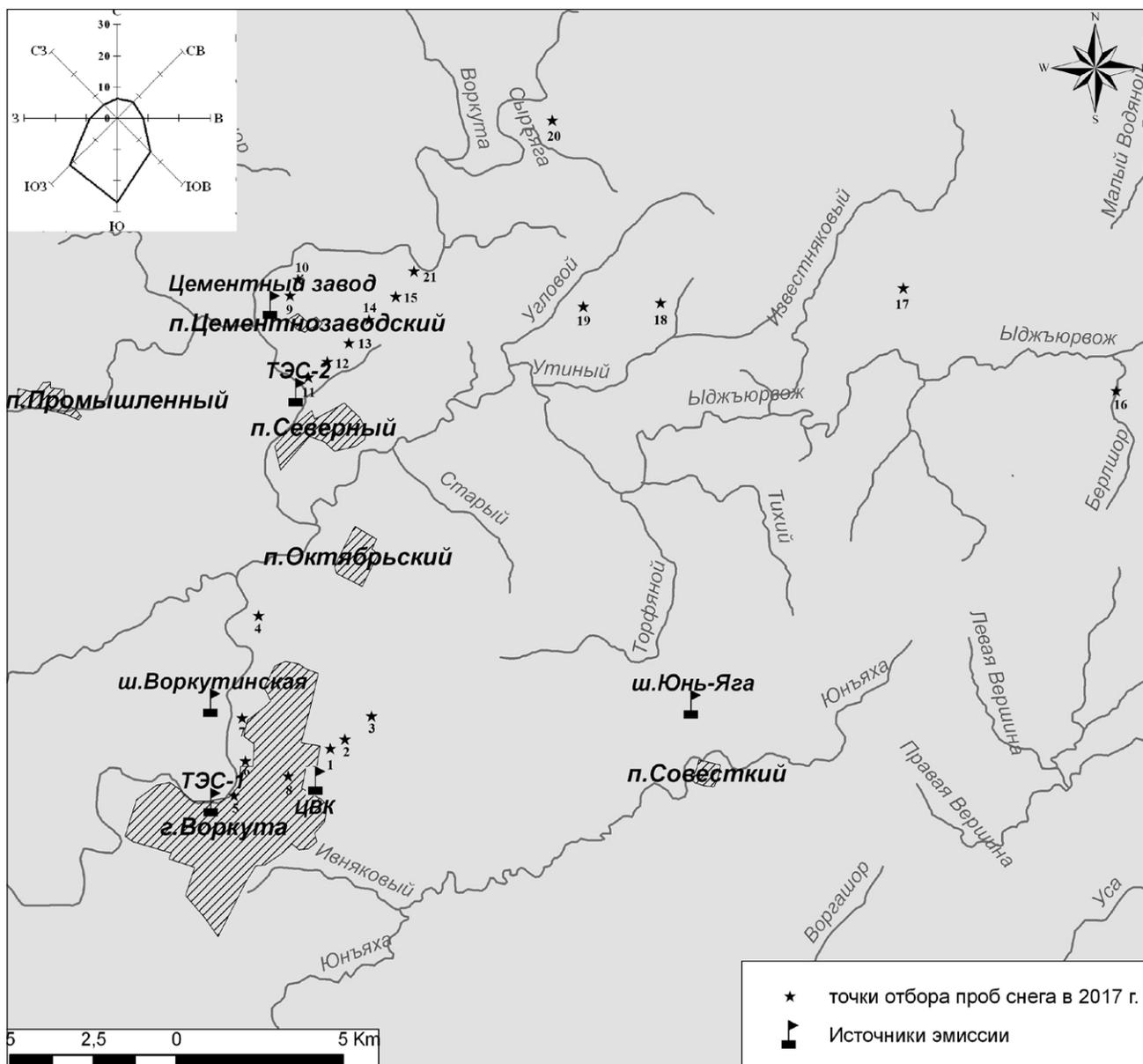


Рис. 1. Район исследований и точки отбора проб снежного покрова (апрель 2017 г.).

ве г. Воркуты (Республика Коми) в зоне влияния выбросов топливно-энергетического комплекса (ТЭК); установление “реперных” уровней загрязнения города и прилегающих территорий перед масштабной реконструкцией предприятий ТЭК для последующего мониторинга.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследования – снежный покров в зонах влияния предприятий ТЭК г. Воркуты, а также на участках в С и СВ направлениях от предприятий в соответствии с характерной для данной местности розой ветров с преобладанием Ю и ЮЗ направлений ветра [2]. Схема отбора об-

разцов снежного покрова представлена на рис. 1. Всего отобран 21 образец на площадках с ненарушенным снежным покровом в период до начала снеготаяния (1 декада апреля 2017 г.).

Все исследования, включая отбор проб, хранение образцов снежного покрова, их химический анализ, выполнены в соответствии с действующими нормативными документами (ГОСТ 17.1.5.05-85<sup>2</sup>, РД 52.04.186-89 (Часть II, п. 2.1, п. 2.2, п. 2.3) «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»<sup>3</sup>). Пробы снега отбирали на всю глубину залегания снежного покрова пластиковой

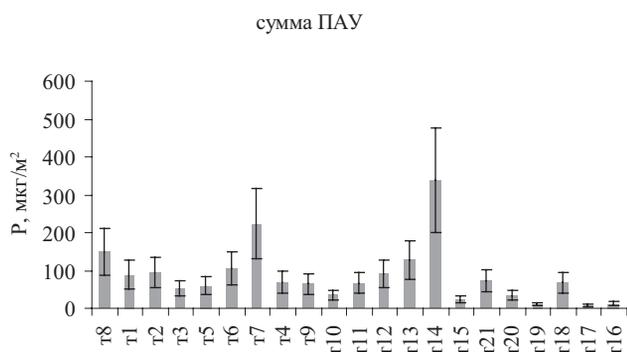
<sup>2</sup> <http://www.internet-law.ru/gosts/gost/20476>

<sup>3</sup> <http://docs.cntd.ru/document/1200037440>

Таблица 1. Относительная доля ПАУ (% от суммы ПАУ) в талой воде г. Воркуты

Точка отбора проб	НАФТ*	АЦЕ	ФЛУ	ФЕН	АНТ	ФЛА	ПИР	БаАНТ	ХРИ	БбФЛА	БкФЛА	БаПИР	ДБаhАНТ	BghiПЕР	ΣПАУ	ΣПАУ (легк.)	ΣПАУ (тяж.)
1	68.8	0.9	4.6	8.8	0.6	4.6	5.3	1.0	1.2	1.3	0.6	1.0	0	1.4	100.0	95.7	4.3
2	66.9	0	6.0	11.6	0.8	4.5	4.5	0.9	1.5	1.4	0.5	0.7	0	0.7	100.0	96.7	3.3
3	71.3	0	5.0	8.0	0.8	4.2	3.3	0.7	1.4	1.5	0.5	0.6	0	2.8	100.0	94.7	5.3
4	79.3	0	4.3	8.7	0.2	2.1	2.1	0.4	0.9	0.4	0.1	0.2	0.2	1.1	100.0	97.9	2.1
5	65.3	0	5.5	10.7	0.5	5.6	4.8	1.0	1.7	2.6	0.6	0.6	0	1.2	100.0	95.0	5.0
6	77.8	0	4.6	6.2	0.8	3.1	1.9	0.7	1.0	1.6	0.4	0.5	0	1.5	100.0	96.0	4.0
7	74.9	0	6.3	9.0	0.4	1.8	5.0	0.3	1.0	0.4	0.2	0.2	0	0.8	100.0	98.5	1.5
8	58.6	0	6.4	14.9	1.0	6.0	6.1	0.7	1.6	1.4	0.5	0.8	0	2.1	100.0	95.2	4.8
9	77.1	0	5.1	7.9	0.2	2.7	3.3	0.3	0.7	0.9	0.3	0.1	0.3	1.2	100.0	97.2	2.8
10	83.1	0	5.1	4.6	0.6	2.6	2.3	0.3	1.0	0	0.2	0.2	0	0	100.0	99.7	0.3
11	80.0	0	3.9	2.6	0.4	2.1	3.8	0.6	1.1	1.0	0.3	0.3	0	3.7	100.0	94.7	5.3
12	80.7	0	6.6	6.7	0.6	2.5	1.4	0.2	0.7	0	0.2	0.3	0.2	0	100.0	99.4	0.6
13	84.7	0	5.0	5.0	0.3	2.5	0.8	0.1	1.2	0	0.2	0.3	0	0	100.0	99.6	0.4
14	82.5	0	5.9	7.3	0.3	1.6	1.1	0.1	0.7	0.3	0.1	0.1	0	0	100.0	99.5	0.5
15	86.0	0	3.9	5.5	0.2	1.5	1.5	0.3	0.6	0	0.2	0.3	0	0	100.0	99.5	0.5
16	56.3	0	13.3	15.4	1.2	6.9	4.6	0.6	1.1	0	0.3	0.3	0	0	100.0	99.4	0.6
17	71.9	0	6.5	3.6	0.8	7.0	5.2	1.8	2.3	0	0.8	0	0	0	100.0	99.2	0.8
18	66.2	0	6.1	12.3	0.5	3.6	4.0	0.2	1.5	1.5	0.3	0.5	0	3.2	100.0	94.4	5.6
19	70.9	0	6.8	3.6	0.8	3.0	12.6	0.6	1.8	0	0	0	0	0	100.0	100.0	0.0
20	75.8	0	5.9	7.8	0.6	2.9	5.8	0.3	0.8	0	0	0	0	0	100.0	100.0	0.0
21	86.7	0	4.8	4.5	0.3	1.3	1.5	0.2	0.4	0	0.1	0.2	0	0	100.0	99.7	0.3

\* Сокращения: нафталин (НАФТ), аенафтен (АЦЕ), флуорен (ФЛУ), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТ), флуорантен (ФЛА), пирен (ПИР), бенз[а]антрацен (БаАНТ), хризен (ХРИ), бенз[б]флуорантен (БбФЛА), бенз[к]флуорантен (БкФЛА), бенз[а]пирен (БаПИР), дибенз[а,h]антрацен (ДБаhАНТ), бенз[ghi]перилен (BghiПЕР)



**Рис. 2.** Уровни поступления суммы полициклических ароматических углеводородов (мкг/м<sup>2</sup>) в снежном покрове г. Воркуты и пригородов. Точки отбора проб сгруппированы по зонам влияния определенных предприятий ТЭК: 8, 1-3 – ЦВК и автотранспорт; 4-7 – ТЭЦ-1 и шахта Воркутинская; 9, 10 – цементный завод; 11-15, 18-21 – ТЭЦ-2; 17, 16 – условный фон).

трубой с внутренним диаметром 4.5 см и площадью сечения 15.9 см<sup>2</sup>. Во избежание загрязнения образцов снега частицами почвы нижнюю часть кернов (1–2 см) отбрасывали. Пробы снежного покрова взвешивали с точностью 0.005 кг и хранили в морозильных камерах до проведения анализа в твердом состоянии при температуре –20°C.

Полученную из снега талую воду (не менее 1 кг) фильтровали через мембранный фильтр “Millipore” диаметром 47 мм с размером пор 0.45 мкм.

Содержание полициклических ароматических углеводородов определяли как сумму в образцах талой воды и твердом остатке после ее фильтрации. Экстракцию ПАУ с фильтров проводили при температуре 25°C хлористым метилом (квалификация “ос. ч.”) с УЗ-обработкой экстракционной системы на УЗ-ванне Branson 5510 (США). Из талых вод ПАУ экстрагировали н-гексаном с помощью механического экстрактора ЭЛ-1 (“Сибэкоприбор”, Россия). Полученные экстракты объединяли и упаривали на концентраторе Кудерна-Даниша (“Supelco”, США).

Для удаления примесей, мешающих определению ПАУ, проводили разделение экстрактов методом колоночной хроматографии, используя оксид алюминия 2 степени активности по Брокману (“Sigma-Aldrich”, ЕС). Для приготовления аттестованных смесей ПАУ использовали стандартную смесь 16 ПАУ (“Supelco”, США) с концентрациями каждого компонента 100-2000 мкг/см<sup>3</sup>.

Измерение осуществляли методом обращенно-фазовой ВЭЖХ в градиентном режиме и спектрофлуориметрическим детектированием на жидкостном хроматографе “Люмахром” в ЦКП “Хроматография” Института биологии Коми НЦ УрО РАН по аттестованному мето-

диком количественного химического анализа (ПНД Ф 14.1:2:4.70-96 (издание 2012 г.) и ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09). Хроматографирование выполняли при температуре 30°C на колонке “Supelco” Supelcosil™ LC-PAH 5 мкм (25 см x 2.1 мм).

Для более корректной интерпретации результатов эксперимента полученные результаты содержания исследуемых компонентов в талой воде (нг/дм<sup>3</sup>) пересчитывали в соответствующие значения уровней поступления веществ на поверхность в мкг/м<sup>2</sup> по формуле:

$$P = \frac{10 \times \rho \times V}{S \times n},$$

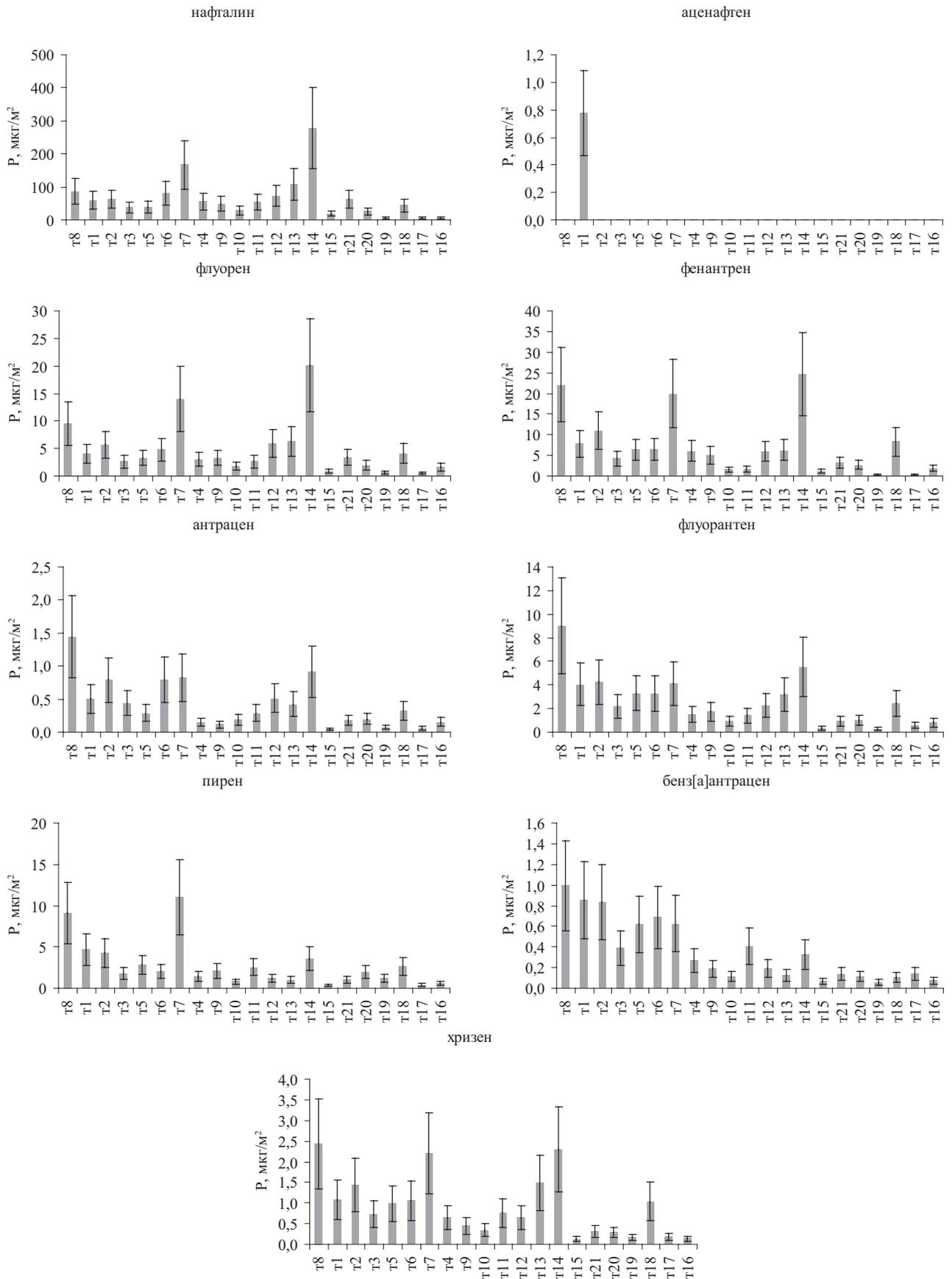
где  $P$  – масса определяемого компонента, поступившего на единицу площади поверхности земли за весь период сохранения снежного покрова, мкг/м<sup>2</sup>;  $\rho$  – массовая концентрация компонента в талой воде, нг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем талой воды всей пробы, дм<sup>3</sup>;  $S$  – площадь внутреннего поперечного сечения трубы для отбора проб снега, см<sup>2</sup>;  $n$  – число колонок снега, отобранных в данной точке; 10 – коэффициент для согласования размерности.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

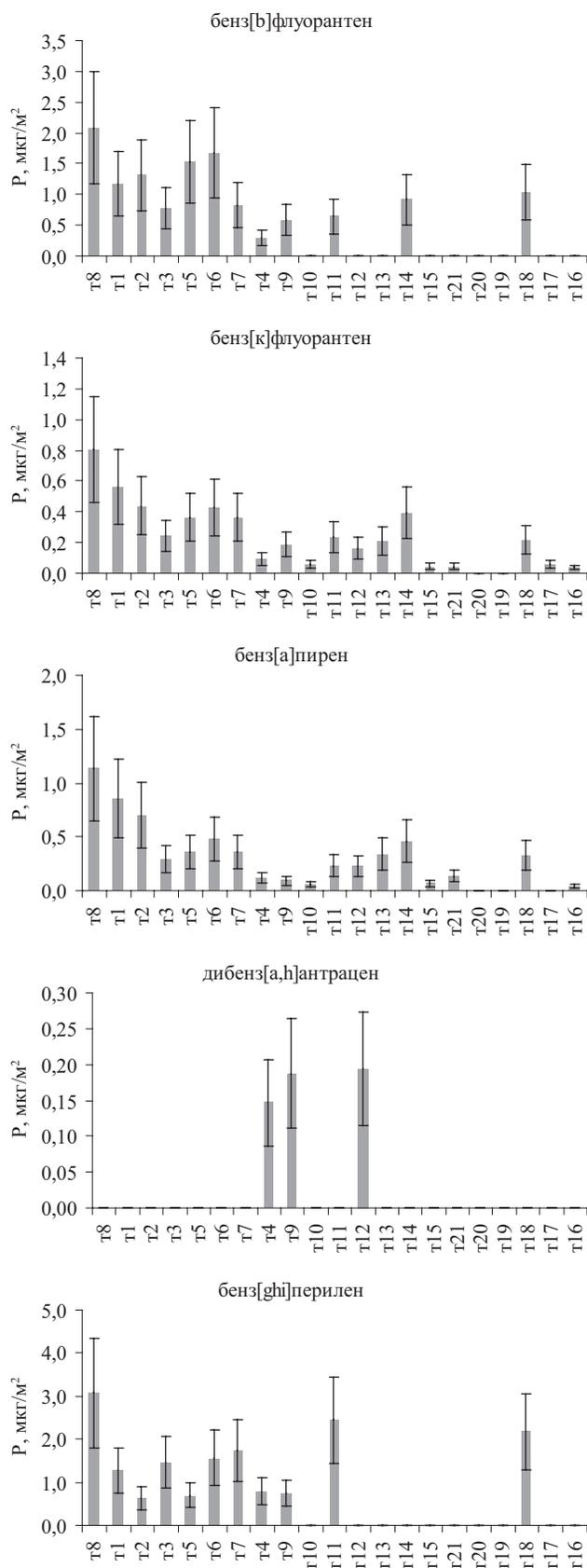
Анализ результатов по распределению ПАУ в снежном покрове территорий близ предприятий ТЭК в г. Воркута показал наличие всего спектра полиаренов (по мере убывания массовой доли): нафталин, фенантрен, флуорен, флуорантен, пирен, бенз[ghi]перилен, хризен, бенз[b]флуорантен, антрацен, бенз[a]антрацен, бенз[a]пирен, бенз[k]флуорантен. Отсутствовал в снежном покрове 6-ядерный индено[1,2,3-cd]пирен, а такие полиароматические углеводороды, как аценафтен и дибенз[a,h]антрацен, были идентифицированы только в единичных пробах в следовых количествах (табл. 1). Следует отметить, что доля тяжелых полиаренов в пробах на фоновых и удаленных от города точках минимальна (0-0.8% от суммы ПАУ); в т. 11, прилегающей к ТЭЦ-2, и в т. 18 (11.2 км к В от ТЭЦ-2), она существенно больше (до 5.3-5.6% от суммы ПАУ). По всей территории города в зонах влияния автотранспорта, ТЭЦ-1, ЦВК (кроме т. 7) было установлено повышенное содержание тяжелых полиаренов (2.0-5.3% от суммы ПАУ).

Суммарное поступление ПАУ в “фоновых” точках 16 и 17 составляло 8-12 мкг/м<sup>2</sup>, в зоне влияния ТЭЦ-1 и г. Воркуты уровень ПАУ повышался до 150-220 мкг/м<sup>2</sup> (т. 7, 8), в зоне влияния находящейся на расстоянии 8 км от города ТЭЦ-2 (т. 14, до 3 км на СЗ от ТЭЦ-2) – 338 мкг/м<sup>2</sup> (рис. 2).

Нафталин, флуорен, фенантрен являются преобладающими компонентами (рис. 3), их уров-



**Рис. 3.** Уровни поступления 2-4-ядерных полициклических ароматических углеводородов (мкг/м<sup>2</sup>) в снежном покрове г. Воркуты и пригородов.



**Рис. 4.** Уровни поступления 5-6-ядерных полициклических ароматических углеводородов ( $\text{мкг}/\text{м}^2$ ) в снежном покрове г. Воркуты и пригородов.

ни поступления в снежном покрове составляли соответственно 5.6-278.5; 0.5-20.1; 0.3-24.7  $\text{мкг}/\text{м}^2$  (минимум-максимум). Содержание вышеперечисленных компонентов возрастало от т. 3 на окраине города в сторону городской территории и ЦВК с максимумом в т. 8. В северном направлении количество их также увеличивалось от ТЭЦ-1 к т. 7 и уменьшалось в 1.5 км от города (т. 4). Следует отметить, что т. 7 находится в импактной зоне ТЭЦ-1, пылевых выбросов шахты “Воркутинская” и транспорта с урбанизированной территории. В составе угля шахты “Воркутинская” преобладают именно нафталин и флуорантен – 78% от суммы ПАУ [12]. В т. 9 и 10 около цементного завода, не функционировавшего на момент пробоотбора, количество нафталина, флуорена и фенантрена находилось на уровне окраин г. Воркуты.

В зоне влияния ТЭЦ-2 доля наиболее легколетучих полиаренов значительно возросла в северо-западном направлении к т. 14 (максимум) и в 2-2.5 раза превысила максимальные количества в городской черте; в т. 20, 21 и 18 также был отмечен некоторый локальный максимум их накопления. Пробы с самых дальних точек 16 и 17 (условный фон) и т. 19 содержали малые количества легких ПАУ.

Концентрации антрацена, флуорантена, хризена в снежном покрове в 1-2 порядка меньше, чем наиболее летучих ПАУ: 0.1-1.4; 0.3-9.0; 0.1-2.4  $\text{мкг}/\text{м}^2$  соответственно. На северо-западной окраине города от т. 3 и 4 в сторону ЦВК (т. 1 и 2) количество этих соединений возросло приблизительно в 2-3 раза, максимум определен в т. 8 в черте города. В зоне влияния ТЭЦ-2 наблюдались те же закономерности, как у нафталина, флуорантена и фенантрена, но при этом максимальные концентрации ПАУ не превышали таковых в черте Воркуты.

Пирен, как правило, относят к соединениям антропогенного генезиса [17]. Его присутствие в снеге достаточно ощутимо – 0.3-11.0  $\text{мкг}/\text{м}^2$ . В черте г. Воркуты зафиксировано 2 максимума концентрации пирена, обусловленные, по-видимому, выбросами автотранспорта (т. 8) и значительной массовой долей пирена в угольной пыли (5%) шахты “Воркутинская” (т. 7). Около ТЭЦ-2 локальные максимумы отмечены в т. 11-14, 18, 20, минимальные уровни загрязнения – в т. 16, 17, 19, 21, 15. В целом выбросы пирена около городских территорий примерно в 2 раза превышают его накопление в зоне влияния ТЭЦ-2.

Среди низкомолекулярных ПАУ содержание бенз[а]антрацена было самым низким – 0.1-1.0  $\text{мкг}/\text{м}^2$ . Повышенные концентрации 0.6-1.0  $\text{мкг}/\text{м}^2$  наблюдались в черте города (т. 1, 2, 5-8); а также 0.3-0.4  $\text{мкг}/\text{м}^2$  около ТЭЦ-2 (т. 11-14). На окраинах города

**Таблица 2.** Коэффициенты корреляции между полиаренами и другими компонентами талых вод ( $n = 21$ ,  $P = 0.95$ ,  $r(кр.) = 0.44$ )

ПАУ	НСО <sub>3</sub> -	DOC*	NO <sub>3</sub> -	Zn	Cu	V	НП**	Фенол
Нафталин	<b>0.56</b>	-0.06	<b>0.68</b>	<b>0.84</b>	<b>0.67</b>	0.26	0.06	<b>0.90</b>
Аценафтен	-0.08	<b>0.54</b>	-0.07	0.16	-0.13	<b>0.68</b>	0.06	-0.12
Флуорен	<b>0.53</b>	-0.04	<b>0.66</b>	<b>0.81</b>	<b>0.63</b>	0.27	0.17	<b>0.87</b>
Фенантрен	<b>0.47</b>	0.09	<b>0.58</b>	<b>0.68</b>	<b>0.51</b>	0.36	0.40	<b>0.73</b>
Антрацен	<b>0.54</b>	0.21	<b>0.46</b>	<b>0.57</b>	0.43	<b>0.51</b>	<b>0.61</b>	<b>0.49</b>
Флуорантен	<b>0.50</b>	0.29	<b>0.47</b>	<b>0.59</b>	<b>0.45</b>	<b>0.56</b>	<b>0.65</b>	<b>0.52</b>
Пирен	0.43	0.33	0.32	0.19	0.27	<b>0.44</b>	<b>0.56</b>	0.33
Бенз[а]антрацен	0.41	0.35	0.09	0.10	0.13	<b>0.76</b>	<b>0.57</b>	0.00
Хризен	<b>0.57</b>	0.26	<b>0.64</b>	<b>0.70</b>	<b>0.63</b>	<b>0.46</b>	0.40	<b>0.73</b>
Бенз[б]флуорантен	0.37	<b>0.45</b>	0.35	0.12	0.29	<b>0.54</b>	<b>0.52</b>	0.12
Бенз[к]флуорантен	<b>0.53</b>	<b>0.44</b>	0.38	0.40	0.36	<b>0.73</b>	<b>0.64</b>	0.31
Бенз[а]пирен	0.42	<b>0.51</b>	0.33	0.43	0.28	<b>0.79</b>	<b>0.66</b>	0.23
Дибенз[а, h]антрацен	-0.05	-0.12	-0.03	0.10	0.05	-0.21	-0.05	-0.05
Бенз[ghi]перилен	<b>0.51</b>	<b>0.62</b>	0.43	-0.19	0.28	0.37	<b>0.44</b>	-0.06
Легкие ПАУ	<b>0.56</b>	-0.02	<b>0.67</b>	<b>0.83</b>	<b>0.66</b>	0.30	0.13	<b>0.88</b>
Тяжелые ПАУ	<b>0.52</b>	<b>0.61</b>	<b>0.44</b>	0.05	0.33	<b>0.57</b>	<b>0.58</b>	0.07
Сумма ПАУ	<b>0.57</b>	-0.01	<b>0.68</b>	<b>0.82</b>	<b>0.66</b>	0.31	0.14	<b>0.88</b>

\*DOC - растворенный органический углерод

\*\*НП - нефтепродукты

(т. 3, 4) и удаленных фоновых точках от ТЭЦ-2 количество бенз[а]антрацена в снеге минимально – 0.1-0.2 мкг/м<sup>2</sup>.

Таким образом, легкие ПАУ присутствуют практически во всех пробах снега на исследуемых точках с максимумами в определенных зонах влияния ТЭЦ-1, ТЭЦ-2, ЦВК и г. Воркуты. Наиболее обогащенными легкими ПАУ были пробы снега, отобранные в 3 км от ТЭЦ-2. Легкие ПАУ переносятся на большие расстояния как с аэрозолями воздуха, адсорбируясь на мелких частицах пыли, так и в газовой фазе, вследствие своей высокой летучести (особенно 2-ядерный нафталин), и поэтому присутствовали в снеге даже на расстоянии 24.6 км (т. 16).

Высокомолекулярные ПАУ содержались в снежном покрове г. Воркуты и его окрестностей в гораздо более низких концентрациях, не превышавших 1.0-3.0 мкг/м<sup>2</sup> (рис. 4). Уровень накопления бенз[б]флуорантена максимален в городской черте (т. 5, 6, 8), а также в зоне влияния ЦВК (т. 1, 2), на окраинах города (т. 3 и 7) его содержание – до 0.8 мкг/м<sup>2</sup>, а в 1.5 км на север (т. 4) – 0.3 мкг/м<sup>2</sup>. Такое распределение бенз[б]флуорантена характеризует его преимущественно как продукт выбросов автомобильного транспорта. Возле ТЭЦ-2 бенз[б]флуорантен

количественно определен только в т. 9, 11, 14, 18 на уровне 0.6-1.0 мкг/м<sup>2</sup>.

Распределение бенз[к]флуорантена и бенз[а]пирена в осадках на исследованной территории практически полностью повторило распространение легких антрацена, флуорантена и хризена, но количество их гораздо меньше – 0-1.1 мкг/м<sup>2</sup>. Уровни поступления данных тяжелых полиаренов возрастают от окраин города (т. 3, 0.2-0.3 мкг/м<sup>2</sup>) к центру (т. 8, 0.8-1.1 мкг/м<sup>2</sup>), от ТЭЦ-1 на север в черте города примерно на одном уровне (0.4-0.5 мкг/м<sup>2</sup>) с понижением в т. 4 до 0.1 мкг/м<sup>2</sup>. Загрязнение в зоне влияния ТЭЦ-2 находилось на уровне ТЭЦ-1 с небольшим возрастанием в т. 14 до 0.4-0.5 мкг/м<sup>2</sup> и присутствием в т. 18 (0.2-0.3 мкг/м<sup>2</sup>). Дибенз[а, h]антрацен обнаружен только в т. 4, 9, 12 на уровне 0.1-0.2 мкг/м<sup>2</sup>.

Бенз[ghi]перилен присутствовал в пробах снега в городской черте около ЦВК (т. 8) и в зоне влияния ТЭЦ-2 (т. 11 и 18), но полностью отсутствовал как в “фоновых” и удаленных точках 18-21, так и вблизи ТЭЦ-2 (т. 12-15).

В целом, все тяжелые ПАУ были обнаружены в городской черте и в зонах влияния обеих теплоэлектростанций, включая локальные максимумы загрязнения от ТЭЦ-2, а в удаленных точках

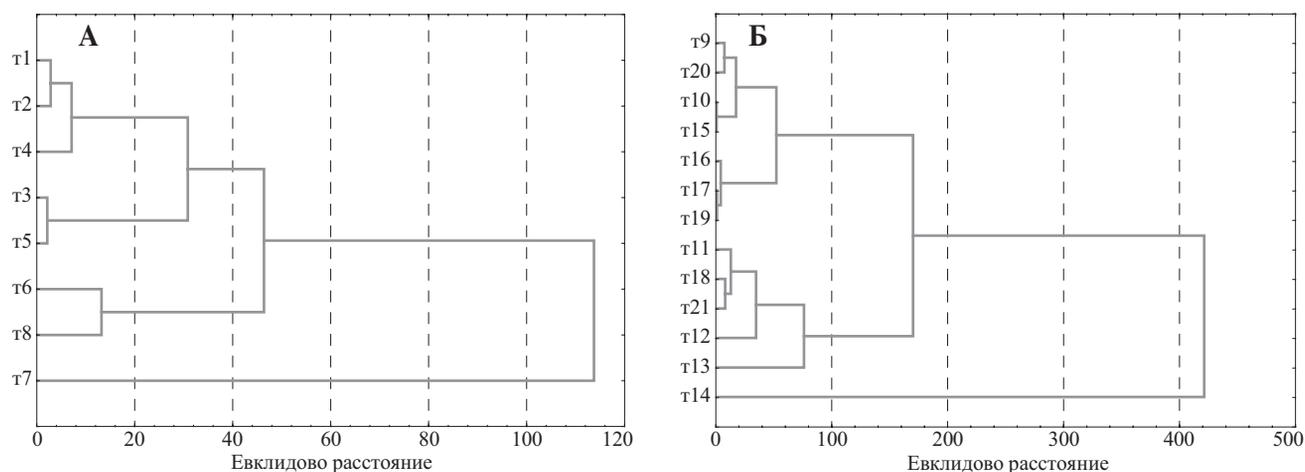
отсутствовали, т.е. они не подвержены переносу на расстояния больше 11.2 км. Область повышенного накопления тяжелых ПАУ расположена в 3-километровой зоне, прилегающей к ТЭЦ-2. Это может свидетельствовать о концентрировании высокомолекулярных ПАУ на более крупных частицах аэрозолей воздуха, оседающих на близком расстоянии от источников выброса. В работах [21, 23] доказано, что высокомолекулярные ПАУ, обладающие низкой летучестью, концентрируются на твердых частицах, особенно в условиях низких температур, тогда как низкомолекулярные летучие ПАУ, характеризующиеся низким давлением пара, сосредотачиваются, как правило, в газовой фазе.

Проведен *корреляционный анализ* уровней концентрации полиароматических углеводородов и других органических и неорганических соединений в снежном покрове Воркутинской агломерации [5]. Наибольшая статистическая взаимосвязь в накоплении как легких, так и тяжелых ПАУ отмечается с ванадием (индикатор угольной пыли и золы), а также с нефтепродуктами (выбросы автотранспорта и ЦВК) (табл. 2). Содержание наиболее летучих низкомолекулярных ПАУ (особенно нафталина, флуорена, фенантрена) наиболее связано с фенолом, тоже обладающим повышенной летучестью. Вышеперечисленные соединения, по-видимому, образуются в процессах пиролиза органических веществ [9] и выпадают на поверхность на аналогичных расстояниях от источников выбросов. Значимые коэффициенты корреляции легких полиаренов наблюдаются с гидрокарбонатами, нитратами, цинком и медью, данные компоненты могут содержаться в мелкодисперсной фракции пыли, переносимой на большие расстояния [6, 8]. С тяжелыми полиаренами наибольшая корреляционная взаимосвязь наблюдается с растворенным органическим

углеродом (DOC) – органическими веществами, проникающими через мембранный фильтр 0.45 мкм при фильтрации. Возможно, высокомолекулярные ПАУ адсорбируются в большей степени на кристаллах льда и снега и выпадают на более близких расстояниях от источников.

*Кластерный анализ распределения ПАУ* в снежном покрове территорий г. Воркуты (рис. 5А) показал, что состав снежного покрова вблизи шахты “Воркутинская” значительно отличался от состава снежного покрова других участков, что, вероятно, связано с загрязнением снежного покрова угольной пылью, состоящей из крупных твердых частиц, не способных перемещаться на дальние расстояния. В отдельный блок выделяются пробы снега с т. 6 и 8, что во многом связано с их близостью к городу, где огромный вклад в загрязнение вносят выхлопы от автомобильного транспорта. Состав снежного покрова на остальных точках с невысокими уровнями поступления ПАУ довольно близок, его формирование связано с распространением ПАУ от трех источников – автотранспорта, ТЭЦ-1 и ЦВК. Высокая взаимосвязь выявлена между пробами с точек 3 и 5. Т. 5 находится вблизи ТЭЦ-1 и городской территории. В т. 3 сказывается значительное воздействие ЦВК, но полиареновое загрязнение от города, по-видимому, также оказывает значительное влияние на формирование профиля загрязняющих веществ в снежном покрове в этом районе в связи с преобладающим направлением ветров. Состав ПАУ в т. 1 и 2 в основном обусловлен деятельностью ЦВК.

Кластерный анализ данных, полученных для снежного покрова удаленных от города районов (рис. 5 Б), где расположены ТЭЦ-2 и поселки Северный и Цементнозаводский, также позволил выделить ряд отдельных групп, сформированных,



**Рис. 5.** Кластерные диаграммы распределения ПАУ в снежном покрове (А - территория г. Воркуты, Б - в зоне влияния ТЭЦ-2).

вероятно, на основании нескольких источников ПАУ. Так, в отдельную группу выделены пробы с точек 11, 18 и 21, основные источники ПАУ на которых – деятельность ТЭЦ-2 и, возможно, переносы поллютантов с юга от г. Воркуты. Отдельно обособлены пробы с точек 12, 13 и особенно с т. 14 с максимальным загрязнением, так как именно на расстоянии 3 км происходит основной перенос ПАУ от ТЭЦ-2 в северо-западном направлении согласно розе ветров. Такое дальнейшее распространение во многом связано со значительной высотой трубы предприятия. Еще в одну группу можно объединить снежный покров точек 9, 10, 15 и 20, на загрязнение которого, по-видимому, оказывает влияние не только ТЭЦ-2, но и деятельность пос. Северный. Фоновые точки формируют отдельный кластер, снежный покров данных территорий очень близок по составу, не испытывает значительного воздействия каких-либо антропогенных факторов, и содержание ПАУ в котором минимально.

Индикаторные соотношения ПАУ в снежном покрове г. Воркуты отражены на рис. 6.

Для выявления антропогенной эмиссии использовали отношение количеств “техногенных” ПАУ к “природным”  $(П+БП)/(Ф+ХР)$ , где П, БП, Ф, ХР – модули поступления пирена, бенз[а]пирена, фенантрена, хризена соответственно. Значение данного отношения больше 1 свидетельствует о наличии полиаренов, поступивших из антропогенных источников. Согласно данным рис. 6, техногенная нагрузка наиболее существенна на территории санитарно-защитной зоны ТЭЦ-2.

Соотношение количеств 4-ядерных полиаренов  $(ФЛ+П)/ХР$ , а также количеств 3-ядерного фенантрена к 4-ядерному хризену  $Ф/ХР$  использовали для оценки однородности состава ПАУ [7]. Установлено, что имеются значительные колебания в составе полиаренов, что обусловлено разнообразием возможных источников эмиссии.

Для ПАУ с относительной молекулярной массой 178 отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена  $(АН)/(АН+Ф)$  или  $АН/178 < 0.10$  является индикатором нефтяного происхождения этих соединений, в то время как отношение  $АН/178 > 0.10$  указывает на образование ПАУ в результате пирогенеза [26]. Для городских и близлежащих территорий к ЦВК, работающей на мазуте, отмечается влияние полиаренов нефтяного происхождения. Возле ТЭЦ-2 эти соотношения показывают влияние пирогенеза.

Для соединений с молекулярной массой 202 – флуорантена и пирена  $(ФЛ)/(ФЛ+П)$  или  $ФЛ/202$  – значения показателя  $< 0.5$ , как правило, характерны для нефтяного источника поступления этих соединений в окружающую среду, а отношения

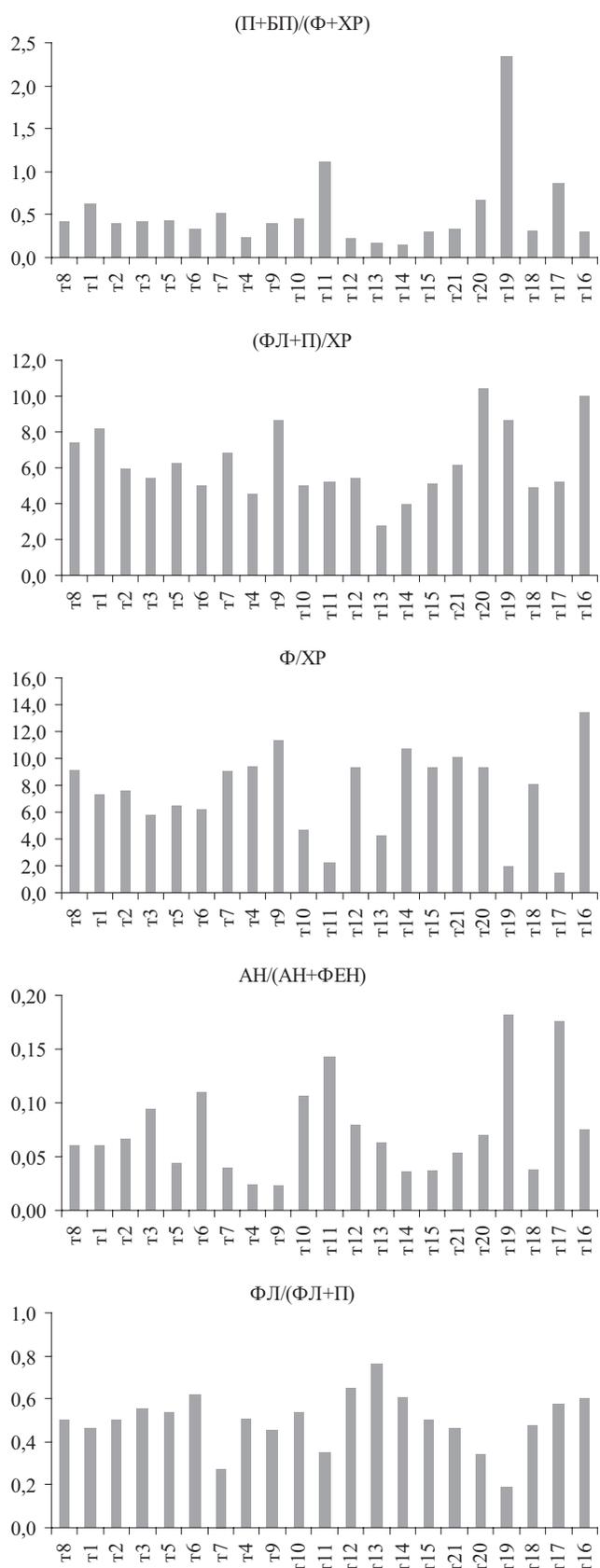


Рис. 6. Индикаторные соотношения полициклических ароматических углеводородов в снежном покрове г. Воркуты и пригородов.

$>0.5$  – для горения органических материалов (растительность, древесина, уголь), соотношение  $ФЛ/202 = 0.4 \div 0.5$  больше характеризует горение жидкого топлива. Данное соотношение для территории исследования преимущественно указывает на преобладание полиаренов в результате сжигания органических материалов.

### ВЫВОДЫ

Проведено исследование качественного и количественного состава полициклических ароматических углеводородов в снежном покрове г. Воркуты (Республика Коми) в зоне влияния выбросов топливно-энергетического комплекса, установлены “контрольные” уровни аэротехногенного загрязнения города и прилегающих территорий для последующего экологического мониторинга. Наибольшая статистическая взаимосвязь в накоплении большинства ПАУ отмечается с ванадием (индикатор угольной пыли и золы), а также нефтепродуктами (выбросы автотранспорта и ЦВК). Легкие ПАУ присутствуют практически во всех исследуемых точках с максимумами в определенных зонах влияния ТЭЦ-1, ТЭЦ-2, ЦВК и территории г. Воркуты. Они подвержены переносу на большие расстояния как вследствие высокой летучести, так и с аэрозолями воздуха, адсорбируясь на мелких частицах пыли, содержащими в своем составе фенол, ионы гидрокарбонатов, нитратов, цинка и меди. Тяжелые ПАУ обнаруживаются в городской черте и в зонах влияния обеих теплоэлектроцентралей, включая локальные максимумы загрязнения от ТЭЦ-2 на расстоянии 3.0, 11.2 км соответственно, при этом повышается их доля от суммы ПАУ. На расстояниях более 11.2 км высокомолекулярные полиарены отсутствуют, что может свидетельствовать о концентрировании ПАУ на более крупных частицах аэрозолей воздуха, а также кристаллах льда и снега, оседающих на определенных расстояниях от источников выброса.

Кластерный анализ позволил выделить ряд отдельных территориальных групп, позволяющих разделить поступление ПАУ в снежный покров из различных источников (ТЭК, автотранспорт, деятельность угольных шахт). Индикаторные соотношения ПАУ в снежном покрове г. Воркуты указывают преимущественно на их пирогенный генезис.

**Источник финансирования.** Работа выполнена в рамках государственного задания № гр. ААА-А-17-117122290011-5 и АААА-А17-117120140139-8.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов Е.В., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Крыленков В.А. Содержание полициклических ароматических углеводородов в почвах Антарктиды на примере российских полярных станций // Гигиена и санитария. 2014. № 1. С. 30-34.

2. Атлас по климату и гидрологии Республики Коми / Департамент по охране окруж. среды М-ва природ. ресурсов и охраны окруж. среды Республики Коми, ИБ Коми НЦ УО РАН. М.: Дрофа, 1997. 115 с.
3. Белых Л.И., Янченко Н.И. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе «снежный покров – источник выбросов» // XXI век. Техносферная безопасность. 2016. Т. 1. № 4. С. 10-22.
4. Василевич М.И., Безносиков В.А., Габов Д.Н. Полициклические ароматические углеводороды в снеговом покрове фоновых территорий Европейского северо-востока России // Геоэкология. 2014. № 4. С. 337-343.
5. Василевич М.И., Щанов В.М., Василевич Р.С. Применение спутниковых методов исследований при оценке загрязнения снежного покрова вокруг промышленных предприятий в тундровой зоне // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2015. Т. 12. № 2. С. 50-60.
6. Куимова Н.Г., Сергеева А.Г., Шумилова Л.П., Павлова Л.М., Борисова И.Г. Эколого-геохимическая оценка аэротехногенного загрязнения урбанизированной территории по состоянию снежного покрова // Геоэкология. 2012. № 5. С. 422-435.
7. Немировская И.А. Углеводороды Белого моря (пути поступления, формы миграции, генезис) // Геохимия. 2005. № 5. С. 542-554.
8. Рапута В.Ф., Кокочкин С.В., Морозов С.В. Экспериментальное исследование и численный анализ процессов распространения загрязнения снегового покрова в окрестностях крупной автомагистрали // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 1. С. 63-70.
9. Филиппов С.П., Павлов П.П., Кейко А.В., Горшков А.Г., Белых Л.И. Экспериментальное определение выбросов сажи и ПАУ котельными и домовыми печами // Известия Академии наук. Энергетика. 2000. № 3. С. 107-117.
10. Хаустов А.П., Редина М.М. Индикаторные соотношения концентраций полициклических ароматических углеводородов для геоэкологических исследований природных и техногенных объектов // Геоэкология. 2016. № 3. С. 220-233.
11. Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 788-802.
12. Яковлева Е.В., Габов Д.Н. Влияние угледобывающей промышленности на изменение содержания полиаренов в тундровых фитоценозах // Матер. I

- национального симпозиума «Единое здоровье» (Ростов-на-Дону, 30-31 марта 2017 г.). Под ред. Г.В. Карантыш. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2017. С. 117-128.
13. Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J., Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991. V. 60. P. 279-300.
  14. Bayraktar H., Paluoloğlu C., Turalioğlu F. S., Gaga E. O. A multipoint (49 points) study of dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Erzurum, Turkey by using surrogated snow surface samplers // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23. P. 12400-12413. DOI: 10.1007/s11356-016-6427-5.
  15. Birks S.J., Chob S., Taylor E., Yi Y., Gibson J.J. Characterizing the PAHs in surface waters and snow in the Athabasca region: Implications for identifying hydrological pathways of atmospheric deposition // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 603-604. P. 570-583.
  16. Dvorská A., Lammel G., Klánová J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe // *Atmospheric Environment*. 2011. V. 45. P. 420-427.
  17. Kuoppamäki K., Setälä H., Rantalainen A.L., Kotze D.J. Urban snow indicates pollution originating from road traffic // *Environmental Pollution*. 2014. V. 195. P. 56-63.
  18. Lin T., Qin Y.W., Zheng B.H., Li Y.Y., Chen Y., Guo Z.G. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahuofang Reservoir, Northeast China // *Environ. Monit. Assess.* 2013. V. 185. P. 945-953.
  19. Mackay D., Shiu W.-Y., Ma K.-C., Lee S.C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. CRC Press, 2006. 880 p.
  20. 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 // *Environmental Pollution*. 2017. V. 223. P. 665-675.
  21. Pratt G.C., Herbrandson C., Krause M.J., Schmitt C., Lippert C.J., McMahon C.R., Ellickson K.M. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites // *Atmospheric Environment*. 2018. V. 179. P. 268-278.
  22. Tian Y.Z., Li W.H., Shi G.L., Feng Y.C., Wang Y.Q. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 248. P. 89-96.
  23. Wang R., Liu G., Sun R., Yousaf B., Wang J., Liu R., Zhang H. Emission characteristics for gaseous- and size-segregated particulate PAHs in coal combustion flue gas from circulating fluidized bed (CFB) boiler // *Environmental Pollution*. 2018. V. 238. P. 581-589.
  24. Wie Y., Liu S.-S., Wang Zh., 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 Pollution*. 2017. V. 228. P. 233. DOI: 10.1007/s11270-017-3409-2.
  25. Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M., Dubrovskiy Y.A. Accumulation of PAHs in Tundra Plants and Soils under the Influence of Coal Mining // *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2017. V. 37. Is. 2-3. The 25th Int. Symp. on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC 25). P. 203-218. DOI: 10.1080/10406638.2016.1244089.
  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 // *Organic Geochemistry*. 2002. V. 33. P. 489-515.

## REFERENCES

1. Abakumov, E.V., Lodygin, E.D., Gabov, D.N., Krylenkov, V.A. *Soderzhanie politsyklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v pochvakh Antarktity na primere rossiiskikh polyarnykh stantsii* [Polycyclic aromatic hydrocarbons content in Antarctica soils as exemplified by the Russian polar stations]. *Gigiena i sanitariya*. 2014, no. 1, pp. 30-34. (in Russian)
2. *Atlas po klimatu i gidrologii Respubliki Komi* [Atlas on climate and hydrology of the Komi Republic]. Moscow, Drofa, 1997, 115 p. (in Russian)
3. Belykh, L.I., Yanchenko, N.I. *Raspredelenie politsyklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v sisteme «snegzhnyy pokrov – istochnik vybrosov»* [Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the «snow cover - emission source» system] // *XXI vek. Tekhnosfernaya bezopasnost'*. 2016, vol. 1, no. 4, pp. 10-22. (in Russian)
4. Vasilevich, M.I., Beznosikov, V.A., Gabov, D.N. *Politsyklicheskie aromaticheskie uglevodorody v snegovom pokrove fonovykh territorii Evropeiskogo severo-vostoka Rossii* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in snow of the taiga zone background territories of the European northeast of Russia]. *Geoekologiya*, 2014, no. 4, pp. 337-343. (in Russian)
5. Vasilevich, M.I., Shchanov, V.M., Vasilevich, R.S. *Primenenie sputnikovyykh metodov issledovaniy pri otsenke zagryazneniya snezhnogo pokrova v okrug promyshlennykh predpriyatii v tundrovoi zone* [Application of satellite methods to assessing snow cover pollution around industrial enterprises in the tundra zone]. *Sovremennye problemy distantsionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa*, 2015, vol. 12, no. 2, pp. 50-60. (in Russian)
6. Kuimova, N.G., Sergeeva, A.G., Shumilova, L.P., Pavlova, L.M., Borisova, I.G. *Ekologo-geokhimicheskaya otsenka aerotekhnogennoy zagryazneniya urbanizirovannoy territorii po sostoyaniyu snezhnogo*

- pokrova* [Ecological and geochemical estimation of aerotechnogenic pollution of the urban territory by the snow cover condition] // *Geoekologiya*. 2012, no. 5, pp. 422-435. (in Russian)
7. Nemirovskaya, I.A. Hydrocarbons in the White Sea: Routes and forms of migration and genesis. *Geochemistry International*, 2005, vol. 43, no. 5, pp. 493-504.
  8. Raputa, V.F., Kokovkin, S.V., Morozov, S.V. *Eksperimental'noe issledovanie i chislennyi analiz protsessov rasprostraneniya zagryazneniya snegovogo pokrova v okrestnostyakh krupnoi avtomagistrali* [Experimental investigation and numerical analysis of snow cover pollution propagation near a major highway]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2010, vol. 18, no. 1, pp. 63-70. (in Russian)
  9. Filippov, S.P., Pavlov, P.P., Keiko, A.V., Gorshkov, A.G., Belykh L.I. *Eksperimental'noe opredelenie vybrosov sazhi i PAU kotel'nymi i domovymi pechami* [Experimental determination of soot and PAH discharge by boiler houses and stoves]. *Izvestiya Akademii nauk. Energetika*. 2000, no. 3, pp. 107-117. (in Russian)
  10. Khaustov, A.P., Redina, M.M. *Indikatornye sootnosheniya kontsentratsii politsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov dlya geoekologicheskikh issledovaniy prirodnykh i tekhnogennykh ob'ektov* [Indicator ratios of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations for geoenvironmental studies in natural and technogenic objects]. *Geoekologiya*. 2016, no. 3, pp. 220-233. (in Russian)
  11. Tsi bart, A.S., Gennadiev, A.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review). *Eurasian Soil Science*, 2013, vol. 46, issue 7, pp. 728-741. <https://doi.org/10.1134/S1064229313070090>.
  12. Yakovleva, E.V., Gabov, D.N. Vliyanie ugledobyvayushhei promyshlennosti na izmenenie sodержaniya poliarenov v tundrovyykh fitotsenozakh. *Materialy I natsional'nogo simpoziuma «Edinoe zdorov'e»* [Proc. 1<sup>st</sup> national symposium on public health]. Karantysh, G.V. (Ed.), Rostov-on-Don, DGTU, 2017. pp. 117-128. (in Russian.)
  13. Baek, S., Field, R., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991, vol. 60, pp. 279-300.
  14. Bayraktar, H., Paluloğlu, C., Turalioğlu, F.S., Gaga, E.O. A multipoint (49 points) study of dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Erzurum, Turkey by using surrogated snow surface samplers. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, vol. 23, pp. 12400-12413. DOI: 10.1007/s11356-016-6427-5.
  15. Birks, S.J., Chob, S., Taylor, E., Yi, Y., Gibson, J.J. Characterizing the PAHs in surface waters and snow in the Athabasca region: Implications for identifying hydrological pathways of atmospheric deposition. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 603-604, pp. 570-583
  16. Dvorská, A., Lammel, G., Klánová, J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, pp. 420-427.
  17. Kuoppamaki, K., Setala, H., Rantalainen, A.L., Kotze, D.J. Urban snow indicates pollution originating from road traffic. *Environmental Pollution*, 2014, vol. 195, pp. 56-63.
  18. Lin, T., Qin, Y.W., Zheng, B.H., Li, Y.Y., Chen, Y., Guo, Z.G. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahuofang Reservoir, Northeast China. *Environ. Monit. Assess.*, 2013, vol. 185, pp. 945-953.
  19. Mackay, D., Shiu, W.-Y., Ma, K.-C., Lee, S.C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC Press, 2006. 880 p.
  20. 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. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 223, pp. 665-675.
  21. Pratt, G.C., Herbrandson, C., Krause, M.J., Schmitt, C., Lippert, C.J., McMahon, C.R., Ellickson, K.M. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. *Atmospheric Environment*, 2018, vol. 179, pp. 268-278.
  22. Tian, Y.Z., Li, W.H., Shi, G.L., Feng, Y.C., Wang, Y.Q. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed. *J. Hazard. Mater.*, 2013, vol. 248, pp. 89-96.
  23. Wang, R., Liu, G., Sun, R., Yousaf, B., Wang, J., Liu, R., Zhang, H. Emission characteristics for gaseous- and size-segregated particulate PAHs in coal combustion flue gas from circulating fluidized bed (CFB) boiler. *Environmental Pollution*, 2018, vol. 238, pp. 581-589.
  24. Wie, Y., Liu, S.-S., Wang, Zh., 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 Pollution*, 2017, vol. 228, pp. 233. DOI: 10.1007/s11270-017-3409-2.
  25. Yakovleva, E.V., Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Kondratenok, B.M., Dubrovskii, Y.A. Accumulation of PAHs in tundra plants and soils under the influence of coal mining. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2017, vol. 37, issue 2-3, pp. 203-218. DOI: 10.1080/10406638.2016.1244089.
  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. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 489-515.

# ACCUMULATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SNOW COVER NEAR FUEL AND ENERGY ENTERPRISES OF THE VORKUTA CITY

D. N. Gabov<sup>1,\*</sup>, E. V. Yakovleva<sup>1</sup>, M. I. Vasilevich<sup>1</sup>, R. S. Vasilevich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Biology, Komi Science Centre, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,  
Kommunisticheskaya ul. 28, Syktyvkar, Komi Republic, 167982 Russia*

*\*E-mail: gabov@ib.komisc.ru*

The paper deals with the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in snow cover near the city of Vorkuta (Komi Republic, Russia) in the impact zone of the fuel and energy complex. It includes the results on background aero technogenic pollution levels of Vorkuta and its suburbs for subsequent ecological monitoring and on precipitation areas of different PAH fractions within the impact zones of combined heat-and-power plants, the central water boiler plant, and the territory of Vorkuta. "Light" (easily mobile) PAHs are present at almost any test site and attain extreme values in the impact zones of heat-and-power plant 1, heat-and-power plant 2, the central water boiler plant, and the territory of Vorkuta. They are transported at large distances because of high volatility. In addition, light PAHs are transported with air aerosols as they get adsorbed on fine dust particles. "Heavy" PAHs are present on the territory of the city and in the impact zones of the both energy-and-power plants with local pollution extremes from heat-and-power plant 2 at distances of 0.5, 3.0, 11.2 km but are not transported outside 11.2 km. There are interlinks between accumulation of PAHs and other organic and inorganic pollutants. Concerning analyses of PAHs from snow cover, there exist certain territorial groups which allow for understanding pollution sources (fuel and energy complex, auto transport, coal mining). Indicating ratios of PAHs in snow cover of Vorkuta evidence their pyrogenic genesis.

**Keywords:** *polycyclic aromatic hydrocarbons, indicators, snow cover, monitoring, fuel and energy complex.*

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019124-37>