

Органические соединения и взвесь в снежно-ледяном покрове и почвах в районах антарктических станций России

© 2015 г. И.А. Немировская, М.Д. Кравчишина, З.Ю. Реджепова

Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, Москва

nemir@ocean.ru

Organic compounds and suspension in snow-ice covers and soils in the vicinities of the Russian Antarctic stations

I.A. Nemirovskaya, M.D. Kravchishina, Z.U. Redzhepova

Shirshov Institute of Oceanology of RAS, Moscow

Статья принята к печати 3 марта 2015 г.

Антарктика, взвесь, озёра, подлёдная вода, почвы, снежно-ледяной покров, углеводороды, хлорофилл.

Antarctic continent, chlorophyll, hydrocarbons, lakes, suspension, snow-ice cover, soils, subglacial water.

Приводятся данные о содержании органических соединений: углеводородов, липидов, хлорофилла *a*, взвешенного органического углерода и взвеси в снежно-ледяном покрове и почвах в районе антарктических станций Новолазаревская, Прогресс, Дружная-4, Молодёжная, Мирный, Беллингаузен (2008–2014 гг.).

The paper presents data on concentration of organic compounds (hydrocarbons, lipids, chlorophyll *a*, suspended organic carbon) and suspension in the snow-ice cover of lakes and soils in the vicinities of the Antarctic Russian stations (Novolazarevskaya, Progress, Druzhnaya-4, Molodezhnaya, Mirny, Bellingshausen) obtained in 2008–2014.

Введение

Природа Антарктиды привлекает особое внимание исследователей — она наименее нарушена, а геохимические процессы здесь мало изучены. Ранее считалась, что удалённость района от промышленных центров позволяет изучать фоновые характеристики различных соединений [16]. Однако в настоящее время прибрежные районы антарктического континента не могут считаться экологически чистыми, так как деятельность научных станций, развитие туризма и активное использование транспорта приводят к их загрязнению, в том числе органическими соединениями [9–12, 19, 21–31]. Перегрузка и потребление топлива — штатные ситуации в Антарктиде. Так, на станции Мак-Мёрдо в летний сезон может находиться более 1000 человек [21, 28]. Это — крупнейшее поселение и исследовательский центр в Антарктике, который имеет три аэродрома, место для посадки вертолётов и более 100 строений. В связи с недостаточной изученностью экологии и с учётом низкой восстанавливаемости биоценозов основным экологическим условием деятельности человека в Антарктиде должно быть соблюдение принципа минимизации технологических и аварийных загрязнений [12].

Нефтепродукты содержат многие соединения, среди которых доминируют углеводороды (УВ), а в их составе — алифатические (АУВ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [10, 18]. Поэтому при изучении антропогенного воздействия на природу Антарктиды важная роль отводится исследованию концентраций и распределения различных органических соединений (ОС), а в их составе — УВ [12]. В первую очередь это относится к ПАУ [18, 21, 31], которые могут способствовать возникновению канцерогенных и мутагенных изменений в организмах. Для установления влияния деятельности антарктических станций России (Новолазаревская, Молодёжная, Прогресс, Дружная-4, Мирный и Беллингаузен) на окружающую территорию в 2008–2014 гг. в этих районах изучались концентрация и состав УВ в снеге, льдах, почвах, мхах и лишайниках (рис. 1). Концентрацию УВ определяли параллельно с концентрациями взвеси, липидов, хлорофилла *a* (хл *a*), органического углерода ($C_{орг}$), а во взвеси — взвешенного органического углерода (ВОУ).

При изучении углеводородного загрязнения необходимо учитывать, что распространение антропогенных УВ происходит на существующем биогенном углеводородном фоне [10]. Даже при низких температурах в природных объектах об-

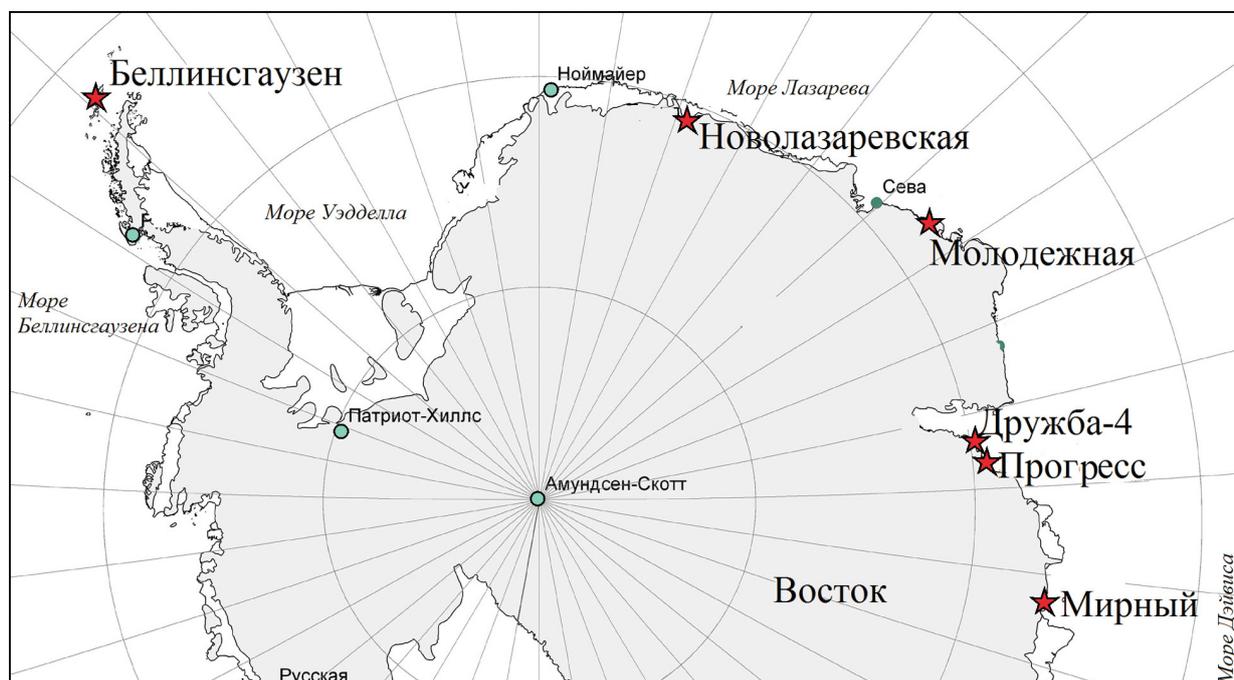


Рис. 1. Основные районы работ в Антарктиде (звёздочками отмечены станции, на которых проводили исследования)

Fig. 1. The main areas of researches in Antarctica (an asterisk indicates those stations at which the conducted researches)

разуются автохтонные ОС, а в их составе – УВ, синтезируемые фитопланктоном. Это в основном АУВ. О природном синтезе полиаренов не существует единого мнения [10, 14]. Кроме того, снег и лёд содержат терригенные ОС, поступающие с золовой взвесью. В частности, в атмосфере о. Кинг-Джордж обнаружены полихлорбифенилы, которые поступают с аэрозолями из Южной Америки [30].

Методика исследования

При отборе и анализе проб снега, льда и воды соблюдали меры, необходимые для предотвращения загрязнения. Керна льда отбирали с помощью ручного титанового кольцевого бура ($d = 14,5$ см). Лёд распиливали на части титановой пилой, учитывая его строение, и помещали в специальные баки для таяния. Для получения необходимого количества талой воды и репрезентативных результатов одновременно растапливали 5–8 образцов керна. Время плавления керна составляло 2–2,5 суток. Подлёдную воду отбирали специальной бутылкой с закрытой

пробкой, предотвращающей попадание льда [17]. Взвесь выделяли из воды методом мембранной фильтрации на предварительно отмытые (4%-й HCl, осч) поликарбонатные ядерные фильтры (диаметр пор 0,45 мкм) под вакуумом 400 мбар; концентрацию определяли гравиметрически (с точностью взвешивания до 0,01 мг).

Для определения содержания и состава ОС взвесь выделяли фильтрацией из воды под вакуумом 200 мбар на предварительно прокалённые при 450 °С стекловолкнистые фильтры GF/F фирмы Whatman (эффективный размер пор 0,7–1,2 мкм), которые используются в практике изучения ОС [8]. Липиды (суммарная экстрагируемая фракция) экстрагировали из подсушенных на воздухе проб взвесей, почв, лишайников и мхов метиленхлоридом на ультразвуковой бане «Сапфир» при 35 °С. Предварительно из проб почвы (представляющих собой суммарную пробу, отобранную на каждой станции в 3–4-х близлежащих точках) отсеиванием выделяли фракцию меньше 1 мм. АУВ выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле гексаном, а ПАУ – смесью гексана с бензолом. Концентрацию липидов

(до колоночной хроматографии) и АУВ (после колоночной хроматографии) определяли спектрофотометрическим методом в ИК-области на приборе IR-435 или IRAffinity-1 (Shimadzu). Стандарт приготовлен из ампулы стандартного раствора – ГСО 7248–96, разработчик: АОЗТ «Экрос». Чувствительность метода – 3 мкг/мл экстракта, точность 10–15 % отн. Этот метод используется в качестве арбитражного при анализе нефтяных углеводородов [15].

Содержание и состав ПАУ устанавливали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе «LC-20 Prominence» (Shimadzu) с колонкой «Envirosep PP» при температуре термостата колонки 40 °С в градиентном режиме (от 50% объёмной доли ацетонитрила в воде до 90%); скорость потока элюента – 1 см³/мин. Для определения индивидуальных ПАУ использовали флуоресцентный детектор «RF-20A» с программируемыми длинами волн поглощения и возбуждения. При расчёте использовали программное обеспечение «LC Solution». Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ производства фирмы «Supelco». В результате были идентифицированы следующие незамещённые полиарены: нафталин (Н), 1-метилнафталин (МН), аценафтен (АЦН), флуорен (ФЛР), фенантрен (Ф), антрацен (АЦ), флуорантен (ФЛ), пирен (П), бенз(а)антрацен (БААН), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБаАН), бенз(g,h,i)перилен (БПЛ), индено[1, 2, 3-с,d]пирен (ИП). Пороговая чувствительность метода, определённая по антрацену, составила 0,4 нг в пике.

Концентрацию ВОУ на фильтрах GF/F и $C_{орг}$ в пробах почв определяли методом сухого сжигания на отечественном анализаторе АН-7529 при 800 °С. Целый фильтр (или ½ его часть) или навеску почвы помещали в фарфоровый тигель, далее использовали обычные процедуры, применяемые при определении $C_{орг}$ в донных осадках [7]. Чувствительность метода составляла 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 % отн. Для пересчёта концентраций АУВ в концентрации ВОУ использовали коэффициент 0,5 [2], для почв, лишайников и мхов – 0,86 [8].

Концентрации хл а определяли флуориметрическим методом на предварительно отка-

либрованном флуориметре Trilogy (модель 1.1) (Turner Designs) в интервале 0,02–100 мкг/л. Для выделения хл а фильтры помещали в 90%-й ацетон и экстрагировали при 4 °С в темноте в течение 12–16 часов [20, 33]. Для коррекции концентрации хл а с учётом феопигмента экстракт подкисляли 1н HCl и снова определяли интенсивность флуоресценции.

Результаты и обсуждение

В снеге концентрации ОС и взвеси на материке в районах, удалённых от станций, были низкими (табл. 1). Антарктида закрыта ледовым щитом и собственных аэрозолей со снегом поступает мало [6]. По мере приближения к станциям их концентрации увеличивались, особенно при отсутствии снежного покрова на окружающих холмах. Поэтому содержание АУВ в снежном покрове морских акваторий, прилегающих к районам действующих и законсервированных в настоящее время станций (в частности, ст. Молодежная), не превышало 22 мкг/л (см. табл. 1). В районе *ледового барьера* (склон материкового ледникового щита) моря Лазарева в рыхлом фирнизированном мелкозернистом снеге содержание ОС оказалось ещё ниже. Концентрации АУВ в 2008 г. составили всего 3–4 мкг/л [11]. Эти данные можно использовать в качестве фоновых. Однако в 2001 г. в районе ледового барьера концентрация АУВ_в (во взвеси) в фирне достигала 84 мкг/л [9]. Это обусловлено интенсивной хозяйственной деятельностью на барьере и поступлением АУВ в результате перегрузки топлива с НЭС «Академик Федоров» на материк с помощью грузового наземного и воздушного транспорта.

В районе *ст. Дружная* отмечен рост концентраций АУВ_р (растворённая форма) в снежно-ледяном покрове в период с 2010 по 2014 г. (табл. 2). Концентрации АУВ_р увеличивались в снеге в районе дизельной электростанции до 256 мкг/л. В воде озёр концентрация АУВ_р была ниже ПДК для нефтяных углеводородов, особенно в оз. Ледяном, где происходит забор питьевой воды. В озёрах в районе *ст. Новолазаревская* рост концентраций УВ_в в снеге определялся их близостью к оазису Ширмахе-ра (рис. 2). Однако количество УВ_в не зависело

Таблица 1. Распределение органических соединений в снежно-ледяном покрове в районе антарктических станций

Местоположение, год	Объект	Горизонт, см	Липиды	АУВ	Хл а	ВОУ	Взвесь, мг/л
			мкг/л				
<i>Ст. Молодёжная, 67°40' ю.ш. 45°51' в.д.</i>							
Оз. Лагерное, 2010	Снег	0–10	10/17*	7/12	0,008	16	0,32
	Лёд	0–30	11/33	8/20	0,041	0	0,33
<i>Обсерватория Мирный, 66°34' ю.ш. 93°00' в.д.</i>							
2010	Фирн	0–10	17/18	6/8	0,009	0	0,09
	Лёд	0–30	15/120	7/73	0,232	132	0,23
<i>Ледовый барьер ст. Новолазаревская, 70°03' ю.ш. 11°35' в.д.</i>							
2010	Снег	0–10	18/33	20/10	0,004	78	0,18
		0–30	16/12	9/7	0,052	1	0,23
	Лёд	30–60	19/36	9/20	0,005	8	0,39
<i>Ст. Новолазаревская, 70°46' ю.ш. 11°50' в.д.</i>							
Оз. Станционное: 2008	Лёд	0–30	4/7	2/2	Не опр.		
	Подлёдная вода		20/32	9/10			
2010	Лёд	0–15	8/14	4/6	0,25	1,2	0,24
		15–30	26/47	13/17	0,24	0,2	0,25
	Подлёдная вода		/93	/47	1,25	90,4	1,25
2012	Снег	0–15	31/42	9/22	0,011	66	4,15
	Лёд	0–25	24/63	8/25	0,052	78	1,84
Оз. Верхнее: 2012	Снег	5–15	22/410	9/360	0,073	235,2	0,78
	Лёд	0–80	18/64	10/35	0,042	24,4	0,68
2014	Лёд	0–47	/5	/2	Не опр.		Не опр.
	Подлёдная вода		/25	/12			
Оз. Глубокое: 2012	Лёд	0–10	14/36	9/25	0,005	Не опр.	
2014	Лёд	0–43	/14	/5	Не опр.		
	Подлёдная вода		/40	/23			
<i>Ст. Прогресс, 69°22'97 ю.ш., 76°22'65 в.д.</i>							
Оз. Степед: 2008	Снег**	0–10	49/33	37/22	Не опр.		155
		10–20	31/134	26/82			312
	Лёд	0–20	50/119	42/50			
		20–40	54/224	35/12			
Подлёдная вода		12/57	4/29				
2010	Снег**	5–10	33/74	22/56	0,005		1,00
	Лёд	0–25	50/119	42/50	0,025		0,37
	Подлёдная вода		23/19	7/14	0,024		0,36
2012	Снег	5–15	29/33	11/15	0,010	17,6	0,67
	Лёд	0–30	39/33	12/15	1,22	0,9	0,50
	Подлёдная вода		19/19	6/12	0,596	132	0,72
2014	Снег	5–15	/31	/10	0,002	Не опр.	
	Лёд	0–60	/20	/6	0,008		
	Подлёдная вода		/16	/5	0,170		
<i>Ст. Беллинсгаузен, 62°11'689 ю.ш., 58°57'667 з.д.</i>							
Оз. Китеж, 2012	Снег**	0–20	14/35	7/19	0,203	73	4,21
	Шуга	0–3	10/14	5/7	0,230	61	7,02
	Лёд	0–20	15/24	7/12	0,182	0	1,81
	Подлёдная вода		8/41	4/20	1,259	14–55	1,27

*Растворённая/взвешенная формы. **Снег на берегу озера. Не опр. – не определяли.

Таблица 3. Изменчивость концентраций органических соединений в пробах почвы, лишайников, мхов в районе антарктических станций*

Станция	Местоположение	Время отбора проб, годы	Описание пробы	Липиды	АУВ	C _{орг} , %	Доля АУВ, в % от C _{орг}	
				мкг/г				
Прогресс	Оз. Степед	2003, 2008, 2010, 2012 2014	Почва на берегу	10–145	7–77	0,018–0,026	2,3–36,7	
			Мох	904–3499	110–1798	3,58	4,3	
			Лишайник	1220–4109	312–2708	18,00	1,3	
			Осадок	120–1409	77–265	17,7–23,5	0,04–0,10	
	Фиорд Нелла	2010, 2012	Почва на берегу	12–42	6–31	0,027–0,367	0,7–3,5	
Новолазаревская	Дизельная электростанция	2008, 2010, 2012, 2014	Почва	4253–15616	2463–9784	0,215–1,89	44,5–98,0	
	Водозабор	2008, 2010		289–1461	263–724	0,02–0,30	52,8–75,4	
	Продовольственный склад	2008, 2010, 2012		202–9072	161–196	0,02–0,59	2,5–86–5	
	Оз. Станционное	2008, 2010, 2012	Почва на берегу	20–272	14–140	0,01–0,25	2,1–80,3	
	Озера Глубокое, Поморник, Зуб	2010	Почва на берегу, мох, лишайник	93–366 1745–20861	69–79 301–482	0,70,85 7,55–31,63	0,8–3,2 0,1–0,6	
Молодежная	Электростанция	2010	Почва	15–215	5–43	0,003–0,015	17,7–28,3	
	Магнитный павильон			213–18	9–12	0,001–0,003	9,0–13,3	
	Вертолётная площадка			200–285	100–134	Не опр.		
	Сопка Метео	2012	Почва	Не опр.		16	0,033	4,2
	Оз. Песчаное			Не опр.		6	0,125	0,4
	Дружная	Гора Лендинг	2010, 2012, 2014	Почва	42–26	6–11	0,015–0,018	0,4–2,9
Камбуз, баня		Не опр.			20–79	0,25–0,35	0,9–1,0	
Пункт хранения отходов		555–700			6–12	0,02–0,03	3,0–4,3	
Дизельная электростанция, склад ГСМ		Не опр.			320–647	0,080–0,088	40,0–70,2	
Модульный пункт		2010	Компост	13461	452	21,8	0,21	
Беллинсгаузен	Оз. Китеж	2012	Почва на берегу	9–97	3–10	0,11–0,12	0,3–0,5	
			<i>Deshampsia Antarctica*</i>	1889	165	Не опр.		
			Мох, лишайник	304–1640	24–601	15,50–26,87	0,02–0,05	
Обсерватория Мирный	Оз. Хасуэлл	2003	Почва на берегу, мох	197,7 1378	12,0 109	0,42 23,96	0,3 0,04	
	Дом геофизиков	2008	Почва	31–47	23–35	Не опр.		
	Дом радио	2010		Не опр.		1631		
	Хранение бочек			2670	1045	1,09	8,2	
	Фоновый дом			57	28	0,03	7,8	

**Deshampsia Antarctica* – высшее сосудистое растение.

Первоначально предполагали, что столь высокие концентрации АУВ обусловлены влиянием станции, так как загрязнение нефтепродуктами было обнаружено здесь в отдельных пробах почвы. Количество АУВ превышало

2000 мкг/г при фоновых концентрациях в почвах 10–20 мкг/г сухого вещества (табл. 3). Кроме того, снег на льду оз. Верхнее имел более низкие значения рН (4,95–4,97) по сравнению со снегом других озёр, где значения рН изме-

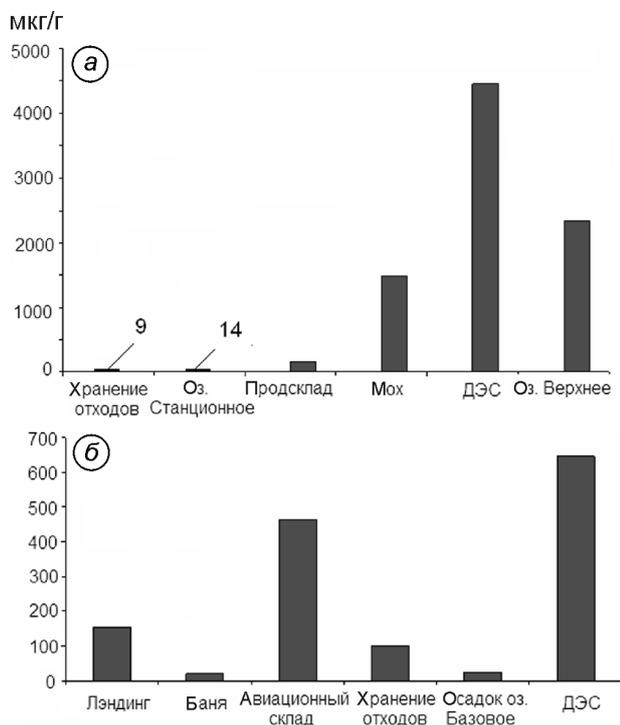


Рис. 3. Изменение концентраций алифатических углеводородов в почвах станций Новолозаревская (а) и Дружная (б) в 2012 г.

Fig. 3. Change of the concentrations of aliphatic hydrocarbons in soils of the stations Novolozarevskaya (a) and Druzhnaya (b), 2012

нялись в пределах 5,03–8,04. На ионы водорода приходится 38% ионного состава антарктического снега, и снеговая вода Антарктиды может рассматриваться как очень слабый раствор естественных кислот (в основном H_2SO_4 и HNO_3), содержащий малые количества нейтральных солей [5]. Поэтому уменьшение значений рН в населённых районах может служить показателем их загрязнённости, так как «кислые дожди» имеют рН = 4,0÷4,5. Однако в составе алканов снега оз. Верхнее доминировали природные биогенные соединения с максимумом при n-C₁₇. Роль терригенных гомологов в составе АУВ была минимальной, что свидетельствовало об их природном образовании, а нефтяные алканы не были обнаружены [9]. Континентальные озёра, несмотря на свою низкую биологическую продуктивность, представляют собой очаги жизни [4]. Так, в оз. Верхнее обнаружены водоросли, наличие которых вместе со взвесью способствовало образованию ОС, в том числе и АУВ.

В почвах ст. Новолозаревская максимальная концентрация АУВ установлена вблизи дизельной электростанции (2336–2463 мкг/г, см. табл. 3, рис. 3). Согласно данным 2012 г., концентрация $C_{орг}$ в почве в районе дизельной электростанции увеличивалась по сравнению с незагрязнённой почвой в 20 раз (с 0,01 до 0,21%), а количество АУВ – в 480 раз (с 9 до 4453 мкг/г), т.е. $C_{орг}$ практически полностью было представлено АУВ. Однако в последние годы (2010–2014 гг.) концентрация АУВ в районе дизельной электростанции (2300–2400 мкг/г) снизилась по сравнению с 2008 г. (9800 мкг/г), особенно по сравнению с 2001 г. (32 500 мкг/г) [9]. На берегах озёр, удалённых от ст. Новолозаревская, содержание АУВ в почвах изменялось в интервале 14–79 мкг/г (см. табл. 3). Эти величины выше фоновых концентраций АУВ в песчаных морских осадках – 10 мкг/г [10, 32]. Доля АУВ в составе $C_{орг}$ не превышала 0,8%, т.е. была ниже, чем в районах, загрязнённых нефтью [10].

В почвах ст. Дружная, которая функционирует только в летний сезон, концентрации АУВ были значительно ниже, чем в почвах ст. Новолозаревская (см. табл. 3, см. рис. 3). В районе ст. Дружная, за исключением почвы горы Лэндинг, концентрации АУВ практически не изменились по сравнению с 2010 г. На этой станции АУВ аккумулировались в компосте и цианобактериях, из которых состоял осадок оз. Базового (452 и 962 мкг/г соответственно), т.е. их присутствие обусловлено природными источниками. Поэтому в составе этих объектов их доля была незначительной (0,36–0,64%). Для сравнения, в почвах зарубежных антарктических станций концентрация АУВ также изменялась в широком интервале (табл. 4) и увеличивалась в районах хранения и перегрузки топлива с максимумом на ст. Касей, Земля Вилкиса [22]. На ст. Мак-Мёрдо 58% изученных проб содержали менее 100 мкг/г АУВ [29]. На периферии ст. Мак-Мёрдо содержание АУВ не превышало 15 мкг/г.

В почвах вблизи дизельной электростанции на ст. Новолозаревская также возрастали концентрации ПАУ (в 5–100 раз) по сравнению с фоном – 25 нг/г [21]. При этом в составе ПАУ доля нафталинов увеличивалась до 10–12%. Несмотря на это в составе ПАУ преобладали природные полиарены (фенантрен и хризен), на которые приходилось 62–64% (рис. 4).

Таблица 4. Суммирование данных по концентрациям алифатических углеводородов (мкг/г) в антарктических почвах*

Район	Интервал, мкг/г	Источник
Ст. Мак-Мёрдо, мыс Марбле	< 20–29 100	[19]
Ст. Мак-Мёрдо, о. Росс	Не обн.–26 782	[29]
Мыс Эванс, о. Росс	< 30–18 300	[21]
Ст. Скотта, о. Росс	< 2–17 488	[21]
Ст. Касей, Земля Вилкиса	Не обн.–59 000	[22]
Ст. Девис, Земля Принцессы Элизабет	0,24–220	[27]
Холмы Ларсеманн	Не обн.–12 830	[25]
Ст. Атлас-Кове, о. Хеанд	0,2–5520	[31]
Бангер Хиллз, Западная Антарктика	Не обн.–4580	[26]
Ст. Прогресс, оз. Степед	6–77	Настоящая работа
Ст. Новозазаревская, озера	14–32 503	
Ст. Молодёжная	6–134	
Ст. Дружная	8–463	
Ст. Беллинсгаузен	3–10	

*Не обн. – содержание ниже чувствительности аналитического метода определения.

В районе оз. *Степед*, расположенного между российской ст. Прогресс и китайской ст. Зонгшан, наблюдалась значительная межгодовая изменчивость в концентрациях всех изучаемых соединений (см. табл. 1, см. рис. 4, б). Влияние аэрозольных поступлений на распределение взвеси и ОС иллюстрируют данные, полученные для снега в 2008 г. [11]. Содержание АУВ в слое снега толщиной 11–20 см были почти в 4 раза выше, чем в свеженаметанном снеге в слое 0–10 см (см. табл. 1). Концентрации ПАУ изменялись в этих слоях снега почти вдвое: 467 и 959 нг/л соответственно. ПАУ в основном образуются при горении органического топлива [14]. В составе полиаренов в верхнем слое снега доля природных соединений составила 68%, а в нижнем – всего 23%. Состав ПАУ в верхнем слое льда также указывал на влияние пирогенных поступлений, так как отношение флуорантен/пирен составляло 0,74. К 2014 г. в снеге оз. Степед снизились концентрации всех соединений (см. табл. 1).

В 2008 г. лёд оз. Степед имел характерный жёлтый цвет и довольно высокие концентрации алифатических углеводородов – 35–82 мкг/л. Подлёдная вода была насыщена микроводорослями и имела характерный запах сероводоро-

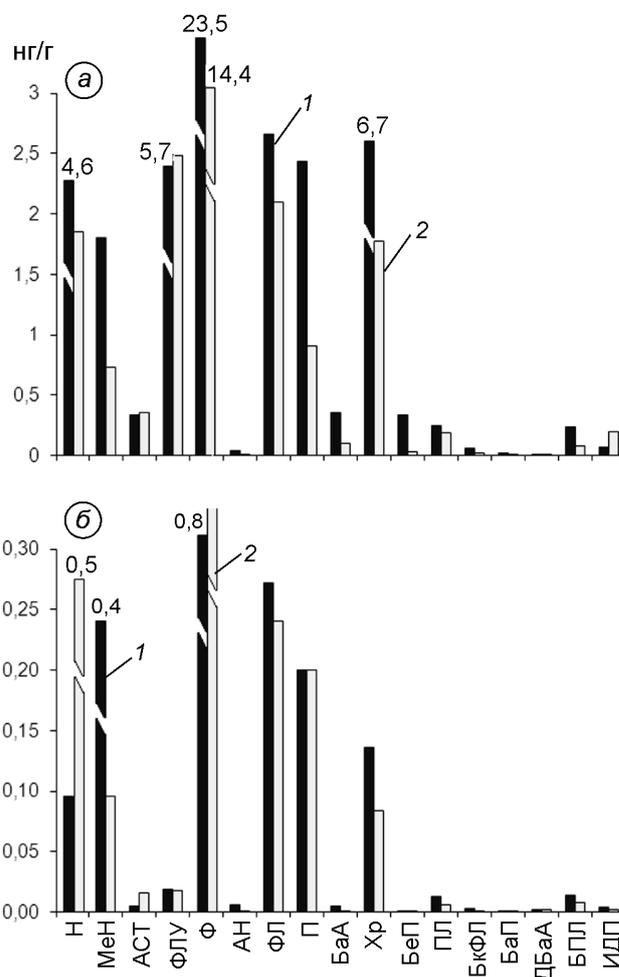


Рис. 4. Состав полициклических ароматических углеводородов:

а – в почвах ст. Новозазаревская, 2012 г.: проба 1 – район ДЭС; проба 2 – берег оз. Лагерное; б – в почве на берегу и в донном осадке оз. Степед, 2012 г.; 1 – проба 502; 2 – проба 504

Fig. 4. Composition of polycyclic aromatic hydrocarbons: а – in soils in region of Novozazarevskaya station, 2012: 1 – diesel power stations; 2 – lakeside of Lagernoe; б – in the soil at the shore and in bottom sediment in the lake Stepped in 2012; 1 – the sample 502; 2 – the sample 504

да. Всё это косвенно указывало на загрязнение озера бытовыми стоками с окружающих станций, которое вызвало дефицит растворённого в воде кислорода, появление сероводородного заражения и эвтрофикацию водоёма. В 2010 г. концентрация всех изучаемых ОС во льду и в воде снизилась (см. табл. 1). В подлёдной воде содержание АУВ (4–7 мкг/л) оказалось на грани чувствительности метода определения, что совпадало с данными 2001 и 2003 г. [9], при этом отсутствовал запах сероводорода и фиксиро-

вались единичные микроводоросли. Следовательно, к 2010 г., несмотря на низкие температуры, экосистема этого водоёма восстановилась. В подлёдной воде обнаружен зоопланктон (рачки и коловратки).

В марте 2012 г. лёд озера имел бело-серый цвет и содержал большое количество пузырьков воздуха, что косвенно указывало на нарастание льда как сверху, так и снизу. Содержание хл *a* во льду (1,22 мкг/л) и в подлёдной воде (0,60 мкг/л) озера оказалось довольно высоким (см. табл. 1), что свидетельствовало о высокой первичной продукции водоёма. Концентрации взвеси во льду и в снеге варьировали незначительно и составляли 0,67 и 0,72 мкг/л соответственно. Очевидно, что в составе взвеси во льду и в подлёдной воде преобладали биогенные (фитопланктоногенные) частицы. Несмотря на низкие температуры, водоросли активно развиваются как в однолетнем, так и в растущем льду [3, 4], что определило повышенную концентрацию хл *a* во льду по сравнению с подлёдной водой. В 2012 и 2014 гг. удалось отобрать пробы донных осадков из оз. Степпед, которые представляли собой органогенный ил, состоящий из детрита (с включениями фрагментов водорослей) чёрного цвета с характерным запахом сероводорода. Несмотря на высокие концентрации ОС в этих осадках (см. табл. 3), доля АУВ в составе $C_{\text{орг}}$ была низкой, что указывало на их природный источник. Только в почве на берегу оз. Степпед резко увеличивалась концентрация АУВ в составе $C_{\text{орг}}$ (см. табл. 3), а в составе ПАУ (см. рис. 4, б) преобладали метилированные гомологи нафталина ($H/мeH_{\text{почва}} = 0,25$; $H/мeH_{\text{осадок}} = 4,58$), что может указывать на свежее нефтяное загрязнение [10, 21, 31].

Эпишельфовое оз. Степпед образовано благодаря таянию ледников и заплеску солёных вод во время шторма. Поступление морских вод способствует восстановлению его экосистемы. Это явление характерно для многих озёр, имеющих временную связь с морем. В частности, влияние морских вод на состояние экосистемы прослежено для отделяющихся озёр Белого моря в районе Кандалакшского залива [13]. При отсутствии морских вод в водоёме образуется двухслойная структура: верхний распреснённый слой и нижний более солёный слой с пониженным содержанием кислорода. При незначительной глубине водоёма он превра-

щается в пресное озеро со следами осолонения пресной воды в понижениях рельефа дна, где образуется сероводород. Солёность воды в оз. Степпед не превышала 1,5 епс по данным 2014 г. Согласно гидрохимическим исследованиям [устное сообщение Н.И. Торгуновой и К.В. Артамоновой (ВНИРО), 2014 г.], в оз. Степпед наблюдались очень высокие концентрации аммонийного азота – 28,7 μM (восстановленная форма азота, которая образуется при разложении органического вещества в морских водах). Сравнение данных по аммонийному азоту, полученных в 2012–2014 гг. (57, 58 и 59 РАЭ), показало, что его концентрация увеличилась в 2 раза за период с 2012 по 2013 г. и в 25 раз – с 2013 по 2014 г., что указывает на эвтрофирование этого водоёма. В придонном слое концентрация сероводорода достигала 0,6 мл/л. Подобное явление вызвано не только поступлением загрязнённых вод (бытовых стоков), но в первую очередь естественными природными процессами, обусловленными взаимодействием вод озера и моря.

Необычное распределение взвеси и ОС установлено в снежно-ледяном покрове оз. Китеж (см. Беллинсгаузен, см. табл. 1). Снег содержал много взвеси минерального происхождения (из-за выветривания незащищённых снегом почв), поэтому и содержание хл *a* было низким. Максимальная концентрация взвеси установлена в шуге, которая аккумулирует её частицы при замерзании [11]. Подлёдная вода отличалась высокими концентрациями всех изучаемых ОС, что указывает на высокую интенсивность биологических процессов, протекающих в озере в период открытой воды. В почвах на берегу оз. Китеж установлены низкие концентрации АУВ (3–10 мкг/г, см. табл. 3), содержание которых не превышало 50% липидной фракции и 0,2–6,3% $C_{\text{орг}}$. Почвы вокруг ст. Беллинсгаузен (о. Кинг-Джордж) относятся к низкоантарктической тундро-пустоши [1]. Увеличение концентраций ОС отмечалось в пробах лишайников, мхов и шучки антарктической (высшее сосудистое растение *Deshampsia Antarctica*) (см. табл. 3, рис. 5, б). Несмотря на то, что в пересчёте на сухой вес в этих объектах содержание АУВ значительно выше, чем в почвах, доля АУВ в составе $C_{\text{орг}}$ в почвах выше (до 6,3%), чем в изученных объектах флоры. Очевидно, во мхах и лишай-

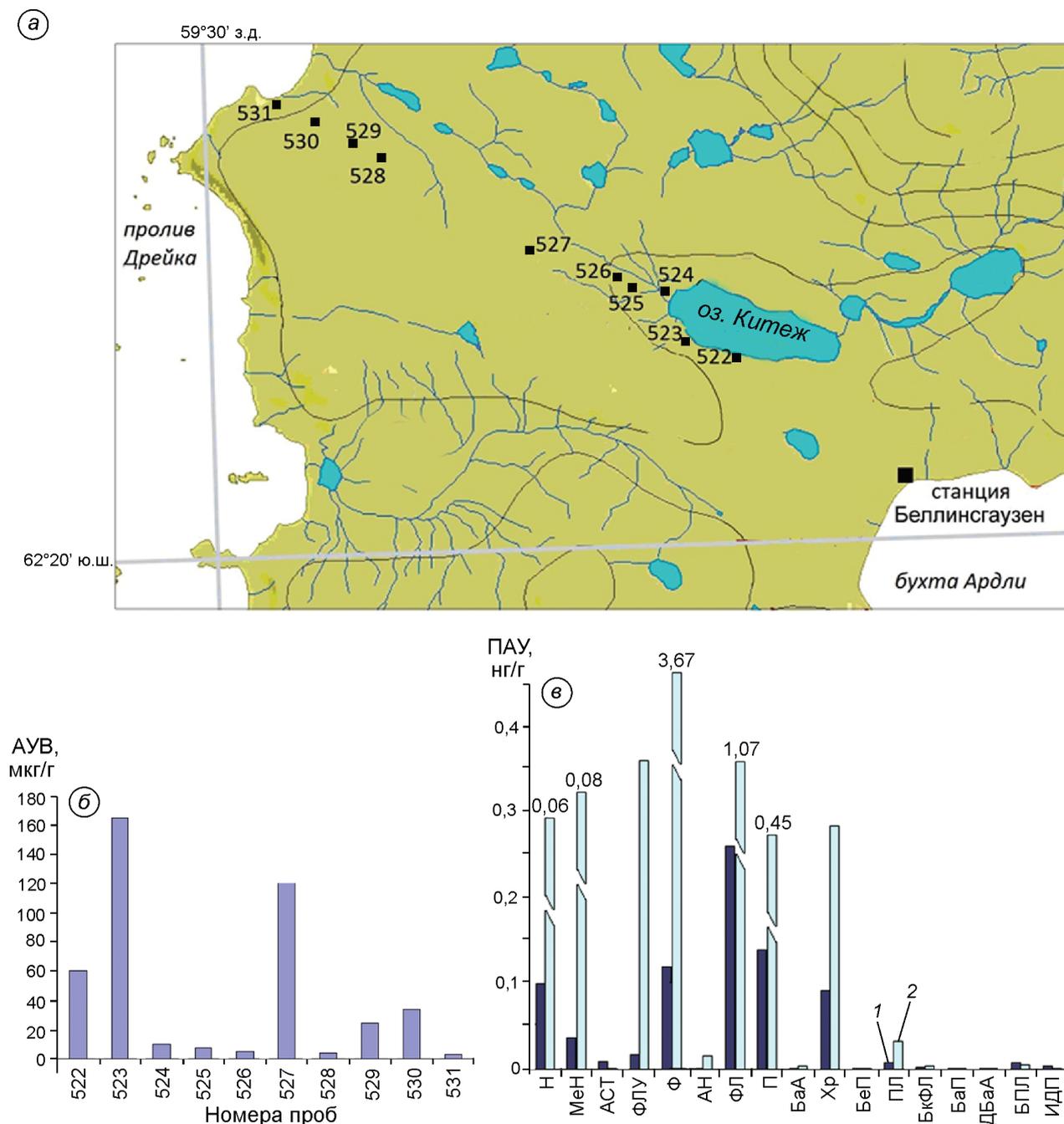


Рис. 5. Схема отбора проб в районе ст. Беллинсгаузен в 2012 г. (а), содержание алифатических углеводородов в пробах почв, лишайников и мхов (б) и состав полициклических ароматических углеводородов (в).

1 – проба 523; 2 – проба 529; 522 – мох (мкг/г × 10); 523 – *Deshampsia Antarctica*; 524 – почва чёрная с рыжими вкраплениями; 525 – почва рыжая; 526, 527, 529, 531 – почва чёрная; 528 – мох; 530 – лишайник

Fig. 5. Sampling scheme in the region Bellingshausen station, 2012 (а) АНС in soils, lichens and moss (б) and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (в).

1 – 523 sample; 2 – 529 sample; 522 – moss ($\mu\text{g/g} \times 10$); 523 – *Deshampsia Antarctica*; 524 – black soil interspersed with red; 525 – red soil; 526, 527, 528, 531 – black soil; 529 – moss; 530 – lichen

никах АУВ аккумулируются в меньшей степени по сравнению с другими ОС; так, концентрации $C_{\text{орг}}$ достигают 15,5–26,9% (см. табл. 3).

Содержание суммы ПАУ в пробах почвы в районе ст. Беллинсгаузен соответствует фоновому – 20–25 нг/г. Однако в их составе, наряду с

доминированием фенантрена и хризена, наблюдались повышенные доли нафталина и метилнафталина (см. рис. 5, в). Последнее может быть обусловлено влиянием локальных загрязнений от станции. Антарктическая почва представляет собой продукт выветривания горных пород. Ничтожное количество ОС, образующихся в результате жизнедеятельности мхов, лишайников и водорослей в условиях низких температур и малого количества влаги, разлагается крайне медленно. Они составляют верхний «гумусированный» горизонт почв. Лишайники, не имея корневой системы, питаются исключительно за счёт веществ, поступающих из атмосферы, поэтому содержание ОС в них значительно выше, чем в почвах (см. табл. 3).

В суровых условиях Антарктиды лишайники характеризуются достаточной биологической активностью, обеспечивающей нормальное протекание жизненных процессов, приводящих к образованию и накоплению химических веществ [1, 3, 4]. Особенно это характерно для мест поселения пингвинов. В мелкозёме из-под мхов и на старых пингвиньих базарах, состоящих преимущественно из минерального грубого материала, количество гумуса колеблется в пределах 0,4–0,8% [1]. Как показали данные, полученные ранее в районе поселения пингвинов на берегу эписельфового оз. Хасуэлл (о. Хасуэлл, море Дейвиса) [9], содержание АУВ в почве (12 мкг/г) и мхах (197 мкг/г) также соответствовало фоновому значению (см. табл. 3). Из-за массовой колонизации острова пингвинами, в условиях постоянного привноса органического вещества (около 100 т/год [1]), растительный покров развивается относительно интенсивно и, безусловно, влияет на строение и свойства подстилающих пород, элювия и мелкозёма. Здесь наблюдалась, как и следовало ожидать, особенно большая биологическая активность в мелкозёме, удобренном помётом птиц, пронизанным цианобактериями или покрытым чешуйками зелёной водоросли прازیола, богатой азотом. Содержание $C_{\text{орг}}$ под подушками лишайников на о. Хасуэлл составляло около 14,5%, а в самих мхах – 24% [9]. Для сравнения: в районе ст. Новолазаревская на берегах озёр в почвах концентрация $C_{\text{орг}}$ в среднем была равна всего 0,02%. Биологическая активность и почвообразовательные процессы распространены только на незна-

чительных участках острова [1]. Большая часть поверхности мелкозёма – это грунт (а не почва), где отсутствует биологическая активность.

Выводы

На материке в районе антарктических станций для снежного покрова характерны низкие концентрации ОС. Увеличение их концентраций (исключая хл *a*) и взвеси отмечается в районах, где на окружающих холмах отсутствует снежный покров. Колебания концентраций ОС обусловлены главным образом естественными природными процессами. Межгодовая изменчивость концентраций АУВ в снежном покрове озёр в районе ст. Новолазаревская обусловлена циркуляцией атмосферных потоков со стороны оазиса Ширмахера.

За период исследования (2008–2014 гг.) происходили изменения в величинах концентраций и распределении взвеси и ОС в системе «снег – лёд – вода – осадки» эписельфового оз. Степед. Это явление обусловлено не только антропогенной нагрузкой, но и интенсивностью заток морской воды в озеро. Установлено, что даже при низких антарктических температурах происходит достаточно быстрая трансформация ОС, в том числе АУВ.

Концентрация АУВ и ПАУ в почве антарктических станций, где хранится топливо или происходит его перегрузка, в основном определяется антропогенной нагрузкой. Именно поэтому в районе станций наблюдалась значительная изменчивость их концентраций (см. табл. 3, 4). При этом в почвах, загрязнённых нефтепродуктами, повышалась концентрация АУВ в составе $C_{\text{орг}}$. Установлено, что природные процессы также могут способствовать формированию довольно высоких концентраций АУВ (до 79 мкг/г) в почвах, однако их доля в составе $C_{\text{орг}}$ обычно не превышала 1%.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за помощь при отборе проб В.А. Артемьеву, А.А. Недоспасову, Д.А. Ульянову и К.А. Щербакову, а при проведении анализов – А.Б. Горничкову и Г.И. Сычковой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Антарктической экспедиции ААНИИ, гранта РФФИ № 14-05-00223-а, про-

граммы № 43 Президиума РАН, гранта Президента РФ НШ-2493.2014.5, Государственного задания Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН 14-27-00114.

Литература

1. *Абакумов У.В.* Источники и состав гумуса некоторых почв Западной Антарктиды // Почвоведение. 2010. № 5. С. 338–347.
2. *Агатова А.И., Аржанова Н.В., Лапина Н.М., Налетова И.А., Торгунова Н.И.* Руководство по современным биохимическим методам исследования водных систем, перспективных для промысла и марикультуры. М.: изд. ВНИРО, 2004. 124 с.
3. Антарктида – особенности пространственной дифференциации. Почвы, растительный и животный мир Антарктиды, 2012. www.geotron-moscow.ru
4. Атлас Антарктики. Т. 2. Л.: Гидрометеиздат, 1969. 598 с.
5. *Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.* Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 184 с.
6. *Лисицын А.П.* Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 1994. 448 с.
7. *Люцарев С.В.* Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704–708.
8. Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. 343 с.
9. *Немировская И.А.* Органические соединения в снежно-ледяном покрове Восточной Антарктиды // Геохимия. 2006. № 8. С. 891–901.
10. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
11. *Немировская И.А., Чернявский Н.Г.* Новые данные о распределении органических соединений в снежно-ледяном покрове Восточной Антарктиды // Лёд и Снег. 2010. № 2 (110). С. 109–117.
12. О мониторинге воздействия научной деятельности и операций, проводимых в Антарктике, на окружающую среду. XXIII АТСМ/WR 4 SEP II Agenda Item 6. COMNAP. 1999. 9 p.
13. *Пантюлин А.Н., Краснова Е.Д.* Отделяющиеся водоемы Белого моря: новый объект для междисциплинарных исследований // Геология океанов и морей: Т. 3. М.: ГЕОС, 2011. С. 241–245.
14. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
15. Руководство по методам анализа морских вод. РД 52.10. 243–92 / Под ред. С.Г. Орадовского. СПб: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
16. *Слевич С.Б., Короткевич Е.С.* Человек в Антарктиде. СПб.: Техническая книга, 1995. 200 с.
17. Справочники и руководства. № 15. МОК/ВМО. Париж: ЮНЕСКО, 1985. 12 с.
18. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.
19. *Aislabie J.M., Balks M.R., Foght J.M., Waterhouse E.J.* Hydrocarbon spills on Antarctic soils: effect and management // Environmental Science and Technology. 2004. V. 38. P. 1265–1274.
20. *Arar E.J., Collins G.B.* Method 445.0. In vitro determination of chlorophyll «a» and pheophytin «a» in marine and freshwater algae by fluorescence. Revision 1.2. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1997. 22 p.
21. *Balks M.R., Paetzold R.F., Kimble J.H.* Effects of hydrocarbons spills on the temperature and moisture regimes of Creosols in the Ross Sea region // Antarctic Science. 2002. V. 14 (4). P. 319–326.
22. *Deprez P.P., Arents M., Locher H.* Identification and assessment of contaminated sites at Casey station, Wilkes Land, Antarctica // Polar Record. 1999. V. 35. P. 299–316.
23. *Hodson A., Paterson H., Westwood K., Cameron K.* A blue-ice ecosystem on the margins of the East Antarctic ice sheet // Journ. of Glaciology. 2013. V. 59. № 214. P. 255–268.
24. *Hughes K.A., Thompson A.* Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by fecal coliforms, clostridium perfringens and fecal sterol markers // Environmental Pollution. 2004. V. 127. № 3. P. 315–321.
25. *Goldsworthy P.M., Cannino E.A., Ruddle M.J.* Soil and water contamination in Larsemann Hill, East Antarctica // Polar Record. 2003. V. 39. P. 319–337.
26. *Gore D.B., Reville A.T., Gulle D.* Petroleum hydrocarbons ten years after spillage at a helipad in Bunge Hills, East Antarctica // Antarctic Science. 1999. V. 11. P. 427–429.
27. *Green G., Nicols P.D.* Hydrocarbons and sterol in marine sediments and soil at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contamination // Antarctic Science. 1995. V. 7. P. 137–144.
28. *Kim M., Kennicutt II M.C., Qian Y.* Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminants at McMurdo Station, Antarctica // Marine Pollution Bulletin. 2006. V. 52. P. 1585–1590.
29. *Klein A.G., Sweet S.T., Wade T.L., Sericano J.L., Kennicutt M.C.* Spatial patterns of total petroleum hydrocarbons in the terrestrial environment at McMurdo Station, Antarctica // Antarctic Science. 2012. V. 24. P. 450–466.

30. *Montone R.C., Taniguchi S.* PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica // *Science of the Total Environment*. 2003. V. 308. P. 167–173.
31. *Stark S.C., Gardner D., Snape I., McIvor E.* Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons at Atlas Cove Station, Heard Island // *Polar Record*. 2003. V. 39. P. 397–414.
32. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Ville-neuve M.R., Bartocci J., Cattini C.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Marine Pollution Bulletin*. 2004. V. 48. P. 44–60.
33. UNEP (United Nations Environment Programme) Illegal oil discharge in European Seas // *Environment Allert Bulletin*. 2006. № 7. 4 p.

Summary

The snow cover in many places of the Antarctic continent is characterized by low concentrations of organic compounds (OC). It was found that the OC content (except chlorophyll *a*) and suspended matter increases in snowless areas on surrounding hills of station Novolazarevskaya (Schirmacher Oasis) and station Progress (Larsemann hills). Fluctuations in the OC concentrations are mainly controlled by natural processes. The inter-annual variability of concentrations of aliphatic hydrocarbons (AHC) in the snow cover on lakes near the Novolazarevskaya station correlates with different atmospheric flows from Schirmacher Oasis. During the period of investigations (2008–2014) changes in values of

concentrations and distribution of suspended matter and organic compounds in the system «snow–ice–water–sediments» of the epishelf lake Stepped were caused not only by an anthropogenic impact, but also by intensity of the seawater inflow to the lake. It had been found that organic compounds, including hydrocarbons (HC), are quite quickly disintegrated at even low Antarctic temperatures. The highest concentrations of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils were observed in the area of Antarctic stations near fuel tanks, diesel power stations and in places of the fuel reloading. At the same time increase of the AHC concentration in compounds of organic carbon takes place in the soils contaminated by petroleum products.

It was revealed that natural processes can generate relatively high concentrations of aliphatic hydrocarbons (about 79 µg/g in soils) with its low content in the organic matter. Therefore considerable variability of these components was observed near stations shown in Tables 3 and 4 in the paper. It was found that natural processes may also cause a formation of rather high AHC concentrations (up to 79 µg/g) in the soil. However, a part of AHC in the organic matter did not exceed 1%. Total content of PAHs in the soil samples in the area of Bellingshausen station corresponds to the background content – 20–25 µg/g. All investigated compounds were concentrated in mosses and lichens. Depending on the eluvium content natural processes in soils, lichens, and mosses may promote formation of rather high concentrations of aliphatic hydrocarbons in them.