

**Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского**  
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**  
**Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского**  
**Российской академии наук**

при поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований



**МЕТАН В МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМАХ**  
тезисы и программа  
Всероссийской научно-практической конференции,  
посвящённой 25-летию обнаружения струйных метановых  
газовыделений в Чёрном море

**13–15 октября 2014 г.**  
**Севастополь, Россия**

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОТОКОВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЕМОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАРКЕРОВ ПАУ

Хаустов А.П., Редина М.М.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия,

[akhaustov@yandex.ru](mailto:akhaustov@yandex.ru)

В настоящее время формируется новое научное направление – экологическая седиментология, в которой донные осадки рассматриваются как компонент окружающей среды (ОС), точнее аквальной геосистемы [1]. Условно оно подразделяется на изучение природного и техногенного седиментогенеза. Учитывая разнообразие взаимодействия компонентов, сложность геохимических процессов и обстановок, дискретность их взаимодействия, провести четко грань между двумя этими разновидностями седиментогенеза чрезвычайно трудно. Задача усложняется, когда в качестве загрязнителя выступают углеводородные (УВ) соединения, как формирующиеся в естественных условиях, так и являющиеся продуктами техногенеза.

Практически все операции с нефтью и нефтепродуктами сопровождаются УВ-загрязнениями ОС. На сегодня во всем мире это самый распространенный загрязнитель. Для проведения мониторинга и оценки процессов загрязнений, а, следовательно, и обоснования подходов к управлению качеством сред, предложены различные подходы. Один из них основан на контроле загрязнений с помощью геохимических маркеров, в роли которых могут выступать вещества, с одной стороны, устойчивые в ОС и, с другой стороны – экологически значимые. Такими свойствами обладают полициклические ароматические УВ (ПАУ): они являются компонентами нефти (до 4 и более %), устойчивы в ОС (часть отнесена к категории стойких органических загрязнителей) и представляют безусловный интерес с точки зрения воздействий на ОС (оказывают мутагенный и канцерогенный эффект). Однако еще важнее, что соотношения концентраций ПАУ позволяют идентифицировать происхождение загрязнителей и, таким образом, разделять антропогенные и природные потоки УВ.

Идентификация природы ПАУ возможна на основе анализа индикаторных соотношений для ПАУ одной молекулярной массы, либо по соотношениям концентраций исходных соединений и продуктов трансформации (например алкилзамещенных), либо по соотношениям суммы легких ПАУ и тяжелых. Наиболее распространены соотношения концентраций ПАУ одной молекулярной массы: это позволяет избежать влияния

«мешающих факторов». Преобладания того или иного соединения в соотношении характеризует источник ПАУ (его близость к точке отбора проб), сформировавший ПАУ процесс, а в ряде случаев – возраст загрязнения. Наиболее распространенные соотношения (с соответствующими граничными значениями) включают [2]:

- фенантрен/ антрацен (Ph/ An):  $Ph/ An > 10$  – петрогенные;  $Ph/ An < 10$  – пирогенные;

- антрацен/(сумма изомеров массой 178),  $An/(Ph + An)$ :  $An/(Ph + An) > 0,10$  – петрогенные (дизельное масло, сланцевое масло, уголь, сырая нефть);  $An/(Ph + An) < 0,10$  – пирогенные (лигнит, выбросы дизельного топлива и мазута и др.);

- флуорантен/ пирен,  $Flu/ Py$ :  $Flu/ Py > 1$  – петрогенные (Юнкер, 2002),  $Flu/ Py < 0,4$  – петрогенные (Сакари, 2011, и др.);  $Flu/ Py < 1$  – пирогенные (Юнкер, 2002),  $Flu/ Py > 0,4$  – пирогенные (Сакари, 2011, и др.);

- флуорантен/ (флуорантен + пирен):  $Flu/ (Flu + Py) < 0,50$  – петрогенные (большинство нефтепродуктов и продуктов их сгорания);  $Flu/ (Flu + Py) > 0,50$  – пирогенные (сжигание керосина, травы, угля, древесины; креозот);

- бенз(а)антрацен/ (бенз(а)антрацен + хризен (трифенилен)),  $BaA/228$ :  $BaA/228 < 0,20$  – петрогенные;  $BaA/228 > 0,35$  (иногда  $BaA/228 > 0,50$ ) – пирогенные;

- индено(1,2,3-cd)пирен/ индено (1,2 3-cd)пирен + бенз(ghi)перилен,  $IP/ (IP + Bghi)$ :  $IP/ (IP + Bghi) < 0,2$  - петрогенные;  $IP/ (IP + Bghi) > 0,5$  сжигание травы, древесины и угля, древесная сажа, креозот;  $IP/ (IP + Bghi) < 0,5$  пожары в саванне; продукты сгорания нефтепродуктов и сырой нефти и др.

В России наиболее изучено поведение ПАУ в донных отложениях арктических морей, где по последним данным В.И. Петровой и И.В. Литвиненко [3] зафиксированы значительные вариации ПАУ – от 20 (фон) нг/г до 7500 нг/г (район развития голоценовых угленосных отложений о. Шпицберген). В районах явно выраженного влияния техногенза (Кольский залив суммарные концентрации ПАУ) зафиксированы до 2500 нг/г. Наибольшие концентрации свойственны для фракции 1-10 мкм с преобладанием в составе ПАУ фенантрена.

Нами использованы различные данные о концентрациях 16 ПАУ (список ЕРА) в образцах донных отложений ручьев (с разбивкой на фракции различного диаметра), рек, акваторий портов, заливов и приустьевых зон (всего 57 проб). Влияние техногенеза на данные объекты различно – от минимального (регион оз. Байкал) до активных воздействий (Тайвань, район морского порта; Персидский залив после военной агрессии США, приведшей к экологической катастрофе в конце 2000-х гг. и др. объекты). Из рассмотренных проб минимальные концентрации ПАУ свойственны донным отложениям акватории оз. Байкал; максимальные – донным от-

ложениям из загрязненных ручьев в штате Алабама (фракция б. 2800 мкм – крупные фрагменты органического происхождения). Часть данных – концентрации ПАУ на донных отложениях различных фракций (от 45 до 2800 мкм). Для всех фракций и разновидностей ПАУ отмечено снижение емкостных свойств в интервале 180-1400 мкм и два максимума 1400-2800 с резким ростом концентраций на фракциях более 2800 мкм. В химическом составе преобладают 3,4-бензпирен (от 40 до 2330 мкг/кг) и инденопирен (от 0,9 до 1774 мкг/кг). Таким образом, прослеживается избирательная сорбция ПАУ в зависимости от размера фракций загрязняемых отложений.

Для индикаторных соотношений ПАУ также выявленная зависимость их значений от диаметра частиц, что свидетельствует о необходимости учета фракционного состава отложений при использовании индикаторных соотношений (вариации возможны до 1,4 раз относительно принятых граничных значений индикаторов).

Анализ данных показал, что информативность индикаторных соотношений различна и не всегда удовлетворительна [4]. Так, даже традиционно информативные соотношения  $Flu/(Flu + Py)$  и  $An/(Ph + An)$  не позволяют провести уверенно разграничение на пирогенную и петрогенную группы.

Для выявления закономерностей генезиса и распределения ПАУ, а также оценки информативности индикаторных соотношений, применялся многомерный статистический анализ. С помощью метода главных компонент (МГК) выявлена факторная структура признаков–маркеров и проведена типизация объектов выборки. МГК позволил выявить практически одинаковую способность к генетическому распознаванию у таких маркеров как  $Ph/An$ ,  $Flu/(Flu + Py)$ , а также  $BaA/228$  и  $(Py + Flu)/(Chr + Ph)$ .

Более четкое генетическое деление объектов дает диаграмма факторных значений (собственных векторов) в плоскости двух первых факторов, подтверждающая приведенные доводы о значительных различиях содержаний ПАУ и позволяющая выделить группы объектов в соответствии с происхождением ПАУ в донных осадках. Весьма четко выделились группы техногенных источников ПАУ (районы влияния промышленного порта и устье интенсивно загрязняемой реки на Тайване; специфические загрязнения в районе Персидского залива, точки нефтяного загрязнения рек и донные отложения, формировавшиеся под влиянием ливневого стока). «Аномальными» стали наименее загрязненные объекты – донные отложения региона оз. Байкал.

Сложность и многообразие процессов генезиса донных отложений не позволяет без предварительной оценки информативности применять индикаторные соотношения и механически переносить установлен-

ные границы. Для различных геохимических условий требуется выявление релевантных соотношений ПАУ [5]. В ряде случаев невозможно однозначно отнести ПАУ в донных осадках к петрогенным либо пирогенным.

Для различных природных и техногенных сред не должно быть единых граничных и универсальных значений индикаторов. Попытки механического переложения приведенные выше границ для идентификации происхождения ПАУ в разных объектах, показали, что в каждом случае необходима их «индивидуальная настройка» [6]. Кроме того, при интерпретации коэффициентов - индикаторов необходимо вводить коррективы с учетом методики определения, характера анализируемой среды, возраста загрязнения, природы самого источника ПАУ, их концентраций и моделей поведения. В противном случае возможны весьма значительные искажения и ошибки в определении источников загрязнений.

Максимальный эффект идентификации ПАУ в седиментах достигается при рассмотрении комплекса коэффициентов, который должен быть оптимизирован с учетом информативности индикаторов генезиса ПАУ.

Учитывая возможное число пространственно-временных состояний компонентов природной среды и разнообразие условий и видов источников воздействия в системе «доза – эффект» в предлагаемые индикаторные коэффициенты возможно внесение региональных и средовых коррективов.

1. *Опекунов А.Ю.* Экологическая седиментология: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2012 – 224 с.
2. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al.* 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.
3. *Петрова В.И., Литвиненко И.В. и др.* Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков восточно-арктического шельфа // *Океанология*. – 2008. – Т. 48. – №. 2. – С. 215-223.
4. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды// *Экспозиция. Нефть. Газ*. 2014, №4(36). – С. 92-97.
5. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимическая модель трансформации и индикация нефтепродуктов при их вертикальной миграции в ландшафтах/ *Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской)*. Докл. Всеросс. научн. конф. Москва, 4-6.04.2012. – М.: Географический ф-т МГУ, 2012. – С. 342-344.
6. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Трансформация нефтепродуктов как источник токсичных загрязнений природных сред// *Экология и промышленность России*, 2012, №12. – С. 38-44.