

УДК 556.314

КОНЦЕНТРАЦИИ И ИСТОЧНИКИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕК СЕВЕРНЫХ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Волкова Наталья Андреевна^{1,2},
Volkovana@ipgg.sbras.ru

Иванова Ирина Сергеевна¹,
IvanovaIS_1986@mail.ru

Соколов Денис Александрович^{1,3},
sokolovdenis@mail.ru

Колубаева Юлия Викторовна¹,
Kolubaeva@inbox.ru

Чуйкина Дарья Ивановна¹,
ChuykinaDI@ipgg.sbras.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Институт химии нефти СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

³ Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8/2.

Актуальность. На территории Западной Сибири сосредоточены огромные запасы как пресных вод, так и углеводородов, добыча и разработка которых увеличивается с каждым годом. Нефть является одним из главных факторов экологического риска для природных экосистем Севера. Среди компонентов нефти выделяются полициклические ароматические углеводороды, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами и оказывающими негативное влияние на природные экосистемы. Однако источников поступления в окружающую среду данных органических поллютантов достаточно много, в том числе они могут быть как природного, так и антропогенного происхождения. Актуальность исследования содержания и состава данных компонентов обусловлена не только их токсичностью, но и их устойчивостью к химической и биологической трансформации, высокой миграционной активностью и способностью к накоплению в природных средах.

Целью данного исследования являлось изучение индивидуального состава и особенностей распределения полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек, установление возможных источников поступления полициклических ароматических углеводородов в водные объекты Арктической зоны Западной Сибири.

Объекты: речные воды и донные отложения, отобранные из 8 водотоков на территории Ямало-Ненецкого автономного округа. Объекты были выбраны таким образом, чтобы охватить реки различного порядка в пределах водосборных бассейнов основных рек ЯНАО.

Методы. Содержание и индивидуальный состав полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек определялось в лаборатории физико-химических исследований керн и пластовых флюидов Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (Томск) с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Статистическая обработка полученных данных проводилась при помощи пакетов программ Microsoft Office Excel и PAST V2.17.

Результаты. Изучены особенности распределения полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных территорий Западной Сибири. Общее содержание полициклических ароматических углеводородов в речных водах ЯНАО изменяется от 292,8 до 1098,0 нг/л. Минимальное содержание полициклических ароматических углеводородов, представленных в основном низкомолекулярными соединениями (главным образом фенантrenom), связанными с наземной высшей растительностью, установлено в р. Маханяд-Пусьяха, являющейся притоком р. Надым. Наибольшая концентрация изучаемых соединений, представленных в основном высокомолекулярными полициклическими ароматическими углеводородами, идентифицирована в воде р. Апоку-яха, опробованной вблизи разрабатываемых месторождений и относящейся к водосборному бассейну р. Пур. Источники идентифицированных соединений в данной пробе могут быть связаны как с петрогенными, так и пирогенными процессами. Общее содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях изменяется от 1900 до 20000 мкг/кг, что обусловлено наличием не только природного, но и антропогенного загрязнения. Максимальная концентрация данных соединений выявлена в донных отложениях р. Апоку-яха. При использовании статистического анализа были установлены индексы, диагностирующие источники ПАУ: для вод пригодными для идентификации источников полициклических ароматических углеводородов являются Flu/Pyr и $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$, для донных отложений рек ЯНАО – соотношения $BaA/(BaA+Chr)$, $Phen/(Phen+Chr)$ и $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$. На основе полученных данных установлено, что в реки полициклические ароматические углеводороды поступают, как правило, из природных источников. Вероятные источники поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения можно разделить на несколько групп: сжигание нефти, процессы горения, а также смешанные источники. Полициклические ароматические углеводороды, идентифицированные в воде и донных отложениях р. Апоку-яха, имеют антропогенный генезис. Проведенная экологическая оцен-

ка состояния рек, основанная на расчетах коэффициента опасности полициклических ароматических углеводородов и коэффициента донной аккумуляции, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения исследуемых объектов. Установлено, что наиболее интенсивное загрязнение характерно для рек, относящихся к водосборному бассейну р. Пур, где идет наиболее активная добыча углеводородного сырья.

Ключевые слова:

полициклические ароматические углеводороды, речные воды – донные отложения, источники, высокоэффективная жидкостная хроматография, Западная Сибирь.

Введение

На территории Российской Федерации сосредоточены огромные запасы водных ресурсов, однако более 90 % общего объема речного стока приходится на северные территории Европейской части, а также Сибири и Дальнего Востока. В Западной Сибири сосредоточены запасы не только пресных вод, но и углеводородов, добыча и разработка которых увеличивается с каждым годом. Более 500 месторождений, эксплуатируемых на территории Западной Сибири, являются источниками нефтяных загрязнений природных сред. Установлено, что воды большинства рек на территории нефтедобывающих комплексов загрязнены нефтепродуктами, фенолами [1, 2]. Объемы органических поллютантов, поступающих в природу при освоении нефтегазовых месторождений, делают данный вид загрязнения особенно актуальным для северных территорий Западной Сибири. В связи с этим экологические проблемы северных территорий становятся все более актуальными, поскольку природные факторы и интенсивная хозяйственная деятельность человека оказывают значительное влияние на экосистемы северных районов [3, 4].

Нефть – один из основных компонентов, способствующих загрязнению природных экосистем Севера. В ее состав входят токсичные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – большая группа органических соединений, структуру которых образуют два и более ароматических кольца. Данные соединения устойчивы к химической и биологической трансформации и характеризуются высокой миграционной активностью. Так, попадая в водоемы, ПАУ сорбируются взвешенными частицами, оседают и накапливаются в донных отложениях, что способствует включению ПАУ в пищевые цепи гидробионтов, а также может привести к вторичному загрязнению вод водоемов [5].

Актуальность исследования содержания и состава данных компонентов заключается в том, что некоторые индивидуальные ПАУ, а также продукты их деградации и биотрансформации обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, оказывающими негативное влияние на природные экосистемы [6–9]. Однако их содержание в водах не регламентируется российским законодательством, за исключением бенз(а)пирена и нафталина [10, 11]. В питьевых водах установлены ПДК на уровне 10 мкг/л для нафталина и 10 нг/л для бенз(а)пирена [10], в водах рыбохозяйственного значения нормируется лишь нафталин (4 мкг/л) [11]. Для донных отложений в отличие от природных вод нормативы содержания индивидуальных ПАУ отсутствуют, существуют лишь нормы для бенз(а)пирена в почве – 0,02 мг/кг [10]. Авторами данного исследования также проводилось изучение

распределения ПАУ в почвах Крайнего Севера, результаты которого представлены в [4, 12].

Источники поступления ПАУ в окружающую среду достаточно многочисленны и имеют как природное (естественное), так и антропогенное (техногенное) происхождение. К природным источникам относят лесные пожары и горение торфа (пирогенные источники), биохимическую и абиогенную трансформацию органического сырья (биогенные), приток нефти с нижележащих горизонтов (петрогенные) [13]. Также в естественных условиях может протекать высокотемпературный синтез ПАУ, следствием чего является поступление в окружающую среду пирогенных полиаренов, образующихся при относительно высоких температурах до 650–690 °С [14].

К антропогенными источниками относятся такие процессы, как сжигание ископаемого топлива, автомобильные выбросы (пирогенные источники), разливы нефти и продуктов ее переработки (петрогенные источники). В высоких широтах и при низких температурах Арктики процессы осаждения становятся более значительными, чем испарение [15], способствуя суммарному осаждению ПАУ в поверхностные воды, почвы и отложения.

ПАУ природного и антропогенного происхождения существенно различаются по составу, что позволяет определить их источники поступления в экосистемы. Природные ПАУ представлены в основном петрогенными 2-3-ядерными соединениями (нафталин, фенантрен) и их алкилированными соединениями. ПАУ антропогенного происхождения представлены преимущественно пирогенными 4-6-ядерными соединениями с незамещенной структурой. Флуорантен, пирен и антрацен могут использоваться как маркеры процессов горения угля [4, 16]. Бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен и бенз(ghi)перилен также упоминаются как маркеры выбросов при горении бензинового и дизельного топлива [17].

Цель данного исследования – изучение особенностей распределения ПАУ и их индивидуального состава в воде и донных отложениях рек, установление возможных источников поступления ПАУ в водные объекты Арктической зоны Западной Сибири.

Объекты и методы исследования

Площадь Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) составляет 769,3 тыс. км², где более 17 % покрыто водными объектами (озерами и болотами). Речная сеть представлена в основном малыми реками и ручьями, питание которых в основном происходит за счет снеговых осадков, а также за счет болотно-грунтовых вод [18]. Наиболее крупными реками являются Обь, Таз, Надым и Пур.

В сентябре 2020 г. на территории ЯНАО были проведены экспедиционные работы, в результате которых были отобраны воды и донные отложения из восьми рек, которые относятся к большим рекам –

Таз (983), Пур (1005); средним – Тьяха (1018); и малым – Халытахояха (990), Лимбьяха (999), Ханмей (1008), Маханяд-Пусьяха (1017), Апоку-яха (1029). Схема отбора проб представлена на рис. 1.

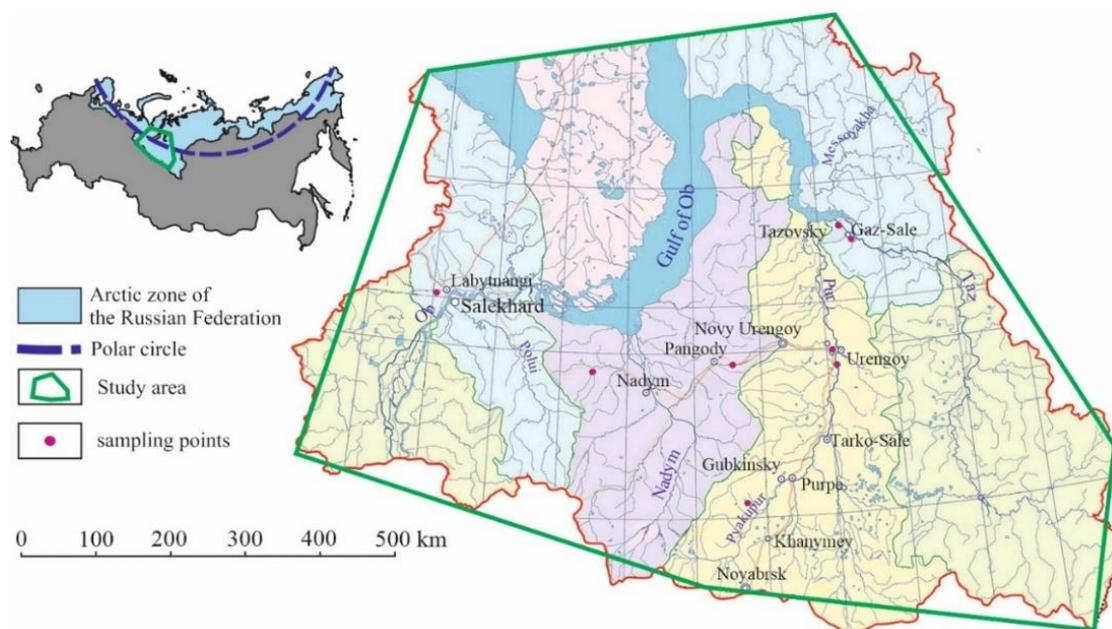


Рис. 1. Схема отбора проб речных вод и донных отложений на территории ЯНАО

Fig. 1. Scheme of sampling of surface waters and bottom sediments on the territory of the Yamalo-Nenets Autonomous District (YaNAD)

Для изучения ПАУ пробы воды отбирались в стеклянные емкости объемом 1 л, предварительно трижды промытые исследуемой водой, консервировались гексаном. До момента доставки в лабораторию пробы воды хранились в защищенном от света месте при температуре около 4 °С. Пробы донных отложений, представленных во всех водотоках песком (за исключением пробы, отобранной из р. Апоку-яха, донные отложения которой сложены торфом), отбирались дночерпателем с ненарушенного поверхностного слоя отложений (глубина 0–10 см) и хранились в замороженном состоянии.

Определение содержания ПАУ в речной воде проводили в соответствии с действующей методикой, допущенной для целей государственного экологического контроля [19]. Экстракцию ПАУ проводили с использованием гексана. Полученный экстракт упаривали до едва заметных следов гексана, далее доводили объем до 1 мл ацетонитрилом [4]. Пробы донных отложений были высушены при комнатной температуре (не более 25 °С), растерты в ступе до однородного порошка и просеяны через сито. Экстракцию ПАУ из донных отложений проводили по методике [20]. Навеску пробы (10 г) трижды экстрагировали смесью гексана и ацетонитрила, взятых в соотношении 10:1. Экстракты отфильтровывали и концентрировали на вакуумном роторном испарителе до объема 0,5 мл. Далее полученный экстракт очищали методом тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия и доводили объем исследуемого образца до 1 мл ацетонитрилом [4].

Аналитические работы выполнялись в лаборатории физико-химических исследований керн и пластовых флюидов Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (г. Томск) с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu LC-20 с диодно-матричным и флуоресцентным детектором. Разделение проводилось на обращенно-фазовой колонке 15×4,6 мм SupelcoSil LC-PAH, фаза C₁₈, размер частиц 5 мкм. В качестве элюента использовали ацетонитрил (1 сорт) и бидистиллированную воду. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил/вода=(50:50)–(100:0) первые 20 минут, 100 % ацетонитрила с 20-й по 40-ю минуту анализа. Скорость потока растворителя – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 20 мкл, рабочая температура колонки – 40 °С. Время анализа в выбранных условиях составляло 32 минуты. Спектры снимали в интервале 190–500 нм, для количественного определения сигнал регистрировали на длине волны 254 нм. Идентификацию и расчет концентраций ПАУ в исследуемых образцах проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровку прибора проводили с использованием государственных стандартных образцов индивидуальных ПАУ («Экросхим») и их смесей. В пробах речных вод и донных отложениях были количественно определены в порядке выхода на хроматограммах следующие индивидуальные ПАУ: нафталин (*Naph*), 2-метилнафталин (*2-MeNaph*), флуорен (*Flu*), фенантрен (*Phen*), антрацен (*Antr*), флуорантен (*Flt*), пирен (*Pyr*), бенз(а)антрацен (*BaA*), хризен

(Chr), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а,һ)антрацен (DBA) [4].

Статистическая обработка данных проводилась при помощи пакетов программ Microsoft Office Excel и PAST V2.17. При проведении статистической обработки к пробам были добавлены буквы: В – образец воды, Д – образец донных отложений, поскольку и пробы воды, и пробы донных отложений имели одинаковую нумерацию. Методы многомерного анализа данных использовались применительно к процентному соотношению ПАУ, так как суммарное содержание и концентрации идентифицированных соединений ПАУ в исследуемых образцах различались на несколько порядков. Для проведения кластерного анализа был использован коэффициент близости Евклидово расстояние, который позволил разделить исследуемые объекты на группы по составу ПАУ. Также был использован алгоритм одиночной связи (метод ближайшего соседа). С целью выявления индивидуальных ПАУ, определяющих характерные для рассматриваемых объектов диагностические соотношения, был использован метод главных компонент.

Результаты и обсуждение

Исследуемые речные воды, минерализация которых минимальная в водах малых рек, а максимальная – в водах крупных рек, являются ультрапресными. Значения рН вод также характеризуются значительным разбросом: от кислых до более щелочных. В химическом составе преобладает гидрокарбонат-ион и кальций, редко появляется натрий и магний. По сравнению с болотными и озерными водами региона, речные воды характеризуются наиболее низкими концентрациями Сорг. Более подробно химический со-

став речных вод и содержание в них растворенных органических веществ описаны в работах [21–23]. Помимо гумусовых кислот, в природных водах имеется ряд других органических соединений, в том числе и канцерогенные ПАУ, изучению которых посвящена данная работа.

Распределение ПАУ в речных водах ЯНАО. Содержание ПАУ в водной среде зависит от их молекулярной массы и физико-химических свойств. Известно, что низкомолекулярные ПАУ обладают более высокой растворимостью в ультрапресных и пресных водах, которая повышается при увеличении температуры [24, 25]. Общее содержание полициклических ароматических углеводородов в речных водах ЯНАО изменяется от 292,8 до 1098,0 нг/л при среднем значении 753,7 нг/л. Минимальное содержание ПАУ установлено в р. Маханяд-Пусьяха (1017), относящейся к водосборному бассейну р. Надым (рис. 2, а). Среди рассматриваемых водотоков данная река относится к средним. В индивидуальном составе ПАУ речных вод присутствуют низкомолекулярные 2-3-ядерные соединения (от 116,1 до 427,0 нг/л), представленные преимущественно фенантrenom (табл. 1, рис. 2, б), происхождение которого связано с наземной высшей растительностью. Однако в пробах воды, отобранных из рек, находящихся вблизи разрабатываемых месторождений, – р. Лимбяха (999) и р. Тыяха (1018), преобладающими соединениями являются нафталин, 2-метилнафталин, флуорантен, что можно объяснить их высокой растворимостью в воде [26]. Природа образования этих соединений может быть связана как с петрогенными, так и пирогенными процессами.

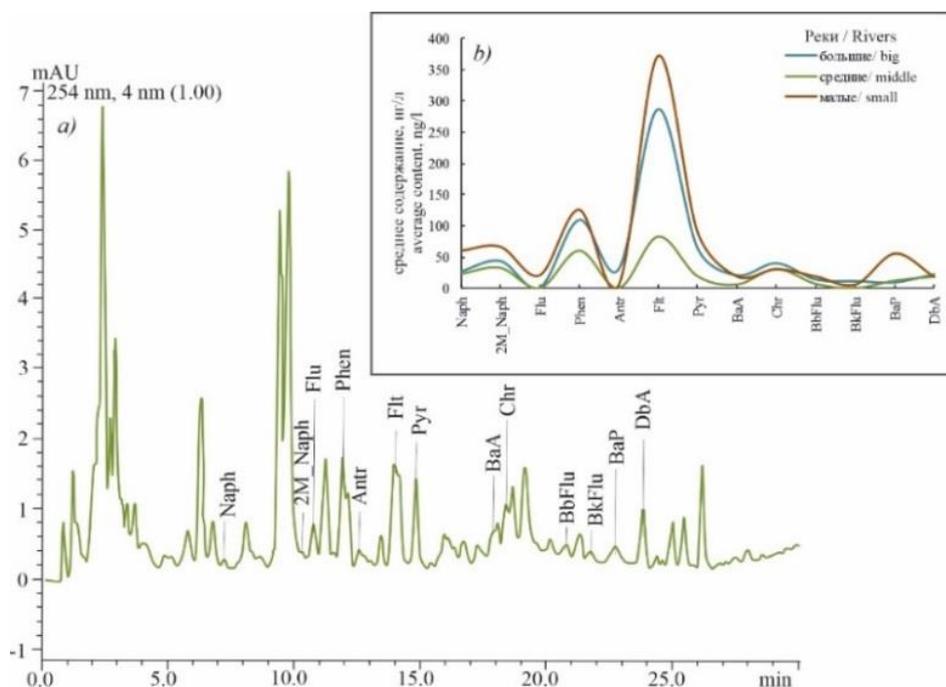


Рис. 2. Хроматограмма экстракта воды р. Маханяд-Пусьяха (а) и среднее содержание ПАУ в речных водах (б) ЯНАО
Fig. 2. Chromatogram of extract from water of r. Makhanyad-Pusyakh (a) and the average content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river waters (b) in YANAD

Наибольшая концентрация изучаемых соединений (Σ ПАУ, табл. 1) идентифицирована в воде р. Апоку-
 яха (1029) – малого притока р. Пякупур, относящегося к водосборному бассейну р. Пур, воды которой ха-

рактеризуются минимальным значением минерализа-
 ции. В целом отмечена тенденция снижения суммарного содержания ПАУ с ростом общей минерализа-
 ции.

Таблица 1. Содержание индивидуальных ПАУ в речных водах ЯНАО, нг/л

Table 1. Content of individual PAHs in the river waters of the YaNAD, ng/l

Соединения/Compounds	990	983	999	1005	1008	1018	1017	1029
Naph	41,4	27,2	118,9	24,9	34,5	73,7	23,1	29,1
2-MeNaph	–	85,6	146,5	–	10,5	172,4	32,7	–
Flu	–	–	69,7	–	31,1	–	–	–
Phen	71,2	131,7	91,8	85,7	99,4	115,6	60,4	247,5
Antr	20,3	46,4	–	13,0	–	–	–	–
Flt	603,8	168,1	76,5	404,9	433,8	176,3	83,0	570,4
Pyr	39,1	36,9	207,4	89,7	41,1	101,8	19,2	57,0
BaA	38,0	39,8	9,7	–	5,2	14,7	6,0	23,7
Chr	28,6	60,2	14,8	17,9	44,4	22,1	30,9	38,7
BbF	11,5	26,2	56,7	–	8,6	–	6,7	13,0
BkF	9,9	21,2	–	–	5,8	–	–	10,1
BaP	14,1	17,3	37,4	–	31,5	82,8	12,1	108,6
DBA	–	43,1	19,0	–	37,0	30,7	18,8	–
Σ НМ ПАУ/ Σ ВМ ПАУ/LMW PAHs/ HMW PAHs ratio	0,2	0,7	1,0	0,2	0,3	0,8	0,7	0,3
Σ ПАУ/ Σ ПАHs	878,0	703,5	848,4	636,2	782,8	790,1	292,8	1098,0

Примечание: «–» соединение отсутствует; нафталин (Naph), 2-метилнафталин (2-MeNaph), флуорен (Flu), фенантрен (Phen), флуорантен (Flt), пирен (Pyr), антрацен (Antr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорантен (BbFlu), бенз(к)флуорантен (BkFlu), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а,в)антрацен (DBA).

Note: «–» no chemical compound; naphthalene (Naph), 2-methylnaphthalene (2-MeNaph), fluorene (Flu), phenanthrene (Phen), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), anthracene (Antr), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), dibenz(a,h)anthracene (DBA).

Наибольшую опасность для водных экосистем представляют высокомолекулярные четырех-
 шестиядерные ПАУ (ВМ ПАУ) [27], наличие которых считается показателем техногенного загрязнения. Большая часть высокомолекулярных ПАУ способствует развитию мутагенных и тератогенных процессов в живых организмах. Для природных вод среди ПАУ выделяют сильно канцерогенные (бензфлуорантен, бенз(а)пирен), слабо канцерогенные (бензперилен и фениленпирен) и токсичные углеводороды (флуорантен и бензфлуорантен) [4]. В исследуемых речных водах в основном обнаружены ВМ ПАУ, доля которых составляет от 50 до 85 % и варьируется в пределах 176,7–821,4 нг/л. Максимальные концентрации ВМ ПАУ установлены в р. Апоку-яха (1029) и в

р. Халытаохяха (990). Преобладающими соединениями являются флуорантен и пирен, которые образуются в основном при протекании пиролитических процессов.

Распределение ПАУ в донных отложениях рек ЯНАО. Общее содержание ПАУ в донных отложениях существенно варьирует (от 1900 до 20000 мкг/кг), что может быть обусловлено как разнообразием естественных источников ПАУ (влияние верховых и низинных болот, а также продуктов разложения древесной и травяной растительности), так и наличием антропогенных источников, связанных с добычей нефти и газа на исследуемой территории (табл. 2, рис. 3, а, б). Значения средних концентраций в 1,4 раза превышают значения медианных, что также свидетельствует о наличии аномальных концентраций ПАУ.

Таблица 2. Содержание индивидуальных ПАУ в донных отложениях, мкг/кг

Table 2. Content of individual PAHs in the river bottom sediments, µg/kg

Соединения/Compounds	990	983	999	1005	1008	1018	1017	1029
Naph	64,5	–	–	139,7	–	63,9	158,4	930,5
2-MeNaph	12,4	–	–	16,4	–	18,7	187,2	933,4
Flu	46,8	440,3	571,6	546,8	238,8	549,3	442,0	504,4
Phen	943,7	1157,1	890,5	1666,0	683,4	1853,1	848,9	1950,5
Antr	17,7	–	70,1	–	29,2	127,6	74,3	68,1
Flt	169,0	1158,7	595,9	2179,5	416,8	1464,3	289,4	1992,5
Pyr	218,7	396,2	274,9	458,8	63,4	741,1	236,6	514,9
BaA	136,3	191,1	87,6	51,0	93,6	133,0	56,6	86,0
Chr	226,7	628,3	235,9	379,9	336,2	262,1	299,3	13,3
BbF	13,5	256,1	–	231,6	46,3	145,1	63,6	153,0
BkF	56,7	53,9	–	131,9	18,6	59,9	115,9	41,4
BaP	154,6	–	29,1	1647,6	–	–	–	12249,4
DBA	58,2	1317,7	13,8	158,6	47,6	279,2	287,7	–
Σ НМ ПАУ/LMW PAHs	1085,2	1597,4	1532,1	2368,9	951,4	2612,6	1710,8	4386,9
Σ ВМ ПАУ/HMW PAHs	1033,7	4002,1	1237,1	5238,8	1022,4	3084,7	1349,0	15050,5
Σ ПАУ/Total PAHs	2118,9	5599,4	2769,2	7607,7	1973,9	5697,2	3059,8	19437,3

Примечание: «–» соединение отсутствует/Note: «–» no chemical compound.

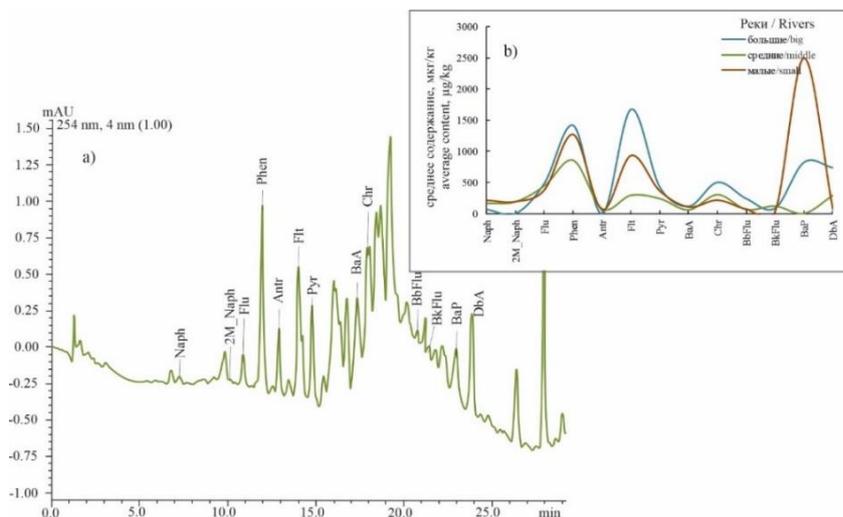


Рис. 3. Хроматограмма экстракта донных отложений р. Маханяд-Пусьяха (а) и среднее содержание ПАУ в донных отложениях (б) рек ЯНАО

Fig. 3. Chromatogram of extract from bottom sediments of r. Makhanyad-Pusyakha (a) and the average content of PAHs in river bottom sediments (b) in YaNAD

В то же время при анализе индивидуальных ПАУ отмечается, что средние и медианные значения остаются на одном уровне для Flu, Phen, Antr, Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF и BkF; отличаются от 2,5 до 10 раз для Naph, 2-МеNар и DBA, что может быть обусловлено наличием загрязнения пластовыми водами; более чем на два порядка отличаются для BaP. Последнее служит подтверждением проявления антропогенного загрязнения.

Содержание низкомолекулярных (НМ) полициклических углеводородов (нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен, антрацен) в образцах донных отложений определено в диапазоне от 951,4 до 4386,9 мкг/кг, преобладают фенантрен и флуорантен. Наиболее высокая концентрация НМ ПАУ обнаружена в донных отложениях р. Апоку-яха (1029) – 4386,9 мкг/кг. Общее содержание высокомолекулярных (ВМ) ПАУ в донных отложениях рек варьирует от 1022,4 до 15050,5 мкг/кг. Практически во всех образцах среди ВМ соединений преобладает флуорантен. По литературным данным, это соединение образуется в основном в результате протекания пирогенных процессов (исключение составляют реки Хальтахояха и Апоку-яха). В первом случае доминируют пирен и хризен, а во втором зафиксировано максимальное содержание бенз(а)пирена. Максимальная концентрация ВМ ПАУ

выявлена в донных отложениях р. Апоку-яха – 15050,5 мкг/кг.

Статистическая обработка результатов оценки содержания ПАУ в водах и донных отложениях рек ЯНАО. ПАУ широко распространены в природных средах, что обусловлено их образованием при протекании как природных, так и техногенных процессов. Для идентификации источников данных соединений были введены маркеры и индикаторные соотношения, рассчитываемые по концентрациям индивидуальных ПАУ [28]. На основе полученных соотношений можно сделать вывод об основных антропогенных источниках загрязнения водных объектов.

На основе кластерного анализа, который проводился с использованием индекса Евклидова расстояния и метода одиночной связи (ближайшего соседа), было выделено две группы объектов: воды и донные отложения (рис. 4). При этом был обособлен образец донных отложений с максимальной концентрацией ПАУ (1029Д). В группе донных отложений более близкую связь между собой продемонстрировали пробы 1008Д и 1018Д. В группе водных проб 1005В и 1008В, а также 1018В и 1017В.

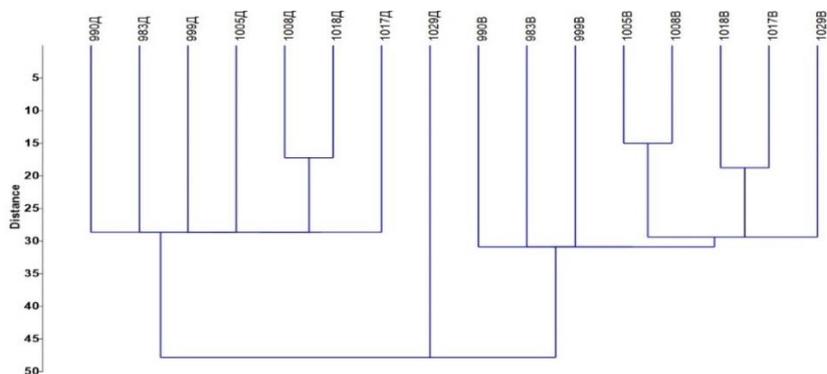


Рис. 4. Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (индекс Евклида, метод одиночной связи)

Fig. 4. Dendrogram of hierarchical clustering of research objects (Euclidean distance, single-linkage clustering)

Таблица 3. Корреляционная связь главных компонент и содержания индивидуальных ПАУ

Table 3. Correlation between the main components and the content of individual PAHs

Соединения Compounds	Компонента 1 (30,5 % дисперсии) Component 1 (30,5 % variance)	Компонента 2 (19,6 % дисперсии) Component 2 (19,6 % variance)	Компонента 3 (12,3 % дисперсии) Component 3 (12,3 % variance)	Компонента 4 (10,1 % дисперсии) Component 4 (10,1 % variance)
Naph	-0,78	0,46	0,21	0,15
2-MeNaph	-0,59	0,59	0,28	0,20
Flu	0,43	0,32	-0,58	-0,10
Phen	0,75	0,15	-0,38	0,40
Antr	0,38	0,10	0,66	0,10
Flt	-0,28	-0,87	0,26	-0,29
Pyr	-0,63	0,47	-0,28	0,04
BaA	0,66	0,19	0,46	0,15
Chr	0,85	0,25	-0,04	-0,10
BbF	-0,17	0,72	0,13	-0,28
BkF	0,53	0,17	0,37	0,35
BaP	-0,31	-0,16	-0,22	0,62
DBA	0,29	0,45	0,00	-0,59

Примечание. Цветом выделены достоверные значения
 Note. Reliable values are highlighted in color.

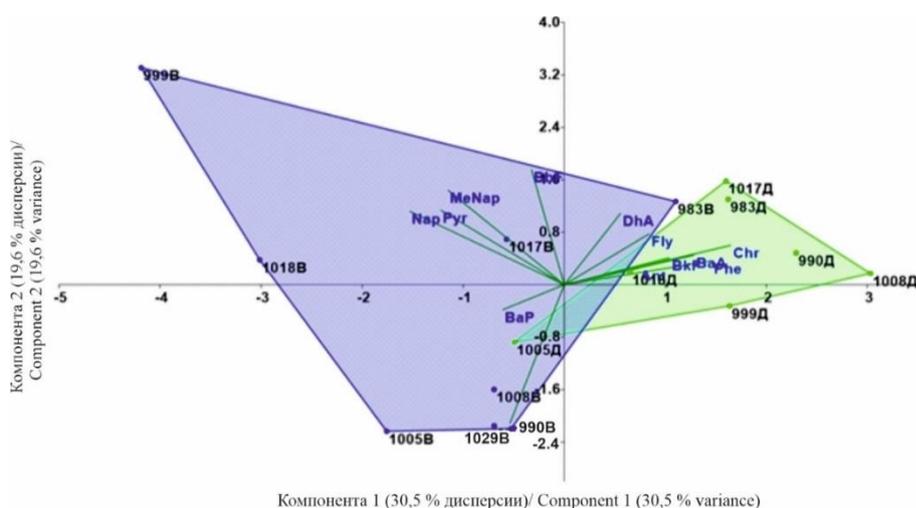


Рис. 5. Распределение объектов исследований в пространстве двух главных компонент
Fig. 5. Distribution of research objects in the space of two principal components

Как правило, для идентификации источников используют соотношения, состоящие из ПАУ одной или близких молекулярных масс [29, 30]. Однако наиболее распространенное соотношение $Antr/(Antr+Phen)$, используемое для выявления природы источников, не может быть использовано по причине отсутствия связи $Antr$ с первой и второй компонентами, описываемыми более 50 % дисперсии. Не менее часто упоминающееся в литературе $Flt/(Flt+Pyr)$ также не может быть использовано для донных отложений, поскольку Flt не коррелирует с первой компонентой. В противном случае применение этих индексов приводит к тому, что все исследуемые пробы имеют петрогенную, как в случае с $Antr/(Antr+Phen)$, или пирогенную, как в случае с $Flt/(Flt+Pyr)$, природу (табл. 4).

По результатам анализа данных, проведенного с использованием метода главных компонент (табл. 3), было установлено, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеют такие соединения, как Chr , $Phen$ и BaA . Обратную корреляцию с первой главной компонентой демонстрируют $Naph$ и Pyr . Вторая компонента тесно связана с BbF и Flt . Третья компонента коррелирует с $Antr$, четвертая – с BaP .

При оценке расположения объектов исследований в пространстве двух главных компонент (рис. 5) отмечается, что по отношению к первой главной компоненте донные отложения находятся в области положительных значений, водные пробы – в отрицательной. При этом в локализации водных проб помимо ПАУ, определяющих первую главную компоненту (Chr , $Phen$, BaA , $Naph$ и Pyr), участвуют также полиароматические соединения, коррелирующие со второй компонентой (Flt и BbF).

Исходя из особенностей распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент, установлено, что ключевыми показателями для речных вод являются ПАУ, коррелирующие с первой и второй главной компонентой, для донных отложений рек – с первой главной компонентой. Данные соединения и определяют набор соотношений, диагностирующих их источники и степень «техногенности».

Для донных отложений исследуемых рек единственным пригодным из соотношений с одинаковой молекулярной массой является $BaA/(BaA+Chr)$. Оно показывает, что пирогенная природа ПАУ ($>0,35$) [31] характерна для проб 990Д и 1029Д (рис. 6, табл. 4). ПАУ в пробах 1005Д и 1017Д имеют петрогенный генезис (т. к. $<0,2$). Значения диагностических соотношений в интервале 0,2–0,35 в некоторых источниках относят к смешенному петрогенному и пирогенному генезису. Тем не менее представляется очевидным, что в донных отложениях рек происходит накопление пирогенных ПАУ, имеющих природное происхождение, поскольку имеются сведения о близости состава нефтяных проб и углеводородов торфа [32]. Исключением являются донные отложения р. Апоку-яха

(1029Д), в которых происходит аккумуляция пирогенных ПАУ, имеющих техногенный источник, что вполне можно объяснить наличием эксплуатируемого месторождения углеводородов выше по течению реки.

Перспективными для оценки антропогенного влияния для донных отложений являются соотношения различных по молекулярной массе ПАУ. Так, применение индекса $(\text{Pyr}+\text{BaP})/(\text{Chr}+\text{Phen})$ показывает явную антропогенную природу ПАУ в донных отложениях р. Апоку-яха [33], в то же время донные отложения р. Пур характеризуется пограничным соотношением ПАУ (табл. 4). Наиболее тесно связанные с первой главной компонентой ПАУ присутствуют в индексе $\text{Phen}/(\text{Phen}+\text{Chr})$, высокие значения которого свидетельствуют о природных источниках ПАУ в донных отложениях (рис. 6). При этом индекс $\text{Phen}/(\text{Phen}+\text{Chr})$ представляется нами более перспективным, чем $(\text{Pyr}+\text{BaP})/(\text{Chr}+\text{Phen})$, поскольку в последнем присутствует BaP, имеющий достоверную связь только с четвертой компонентой и отсутствующий в трех пробах из восьми.

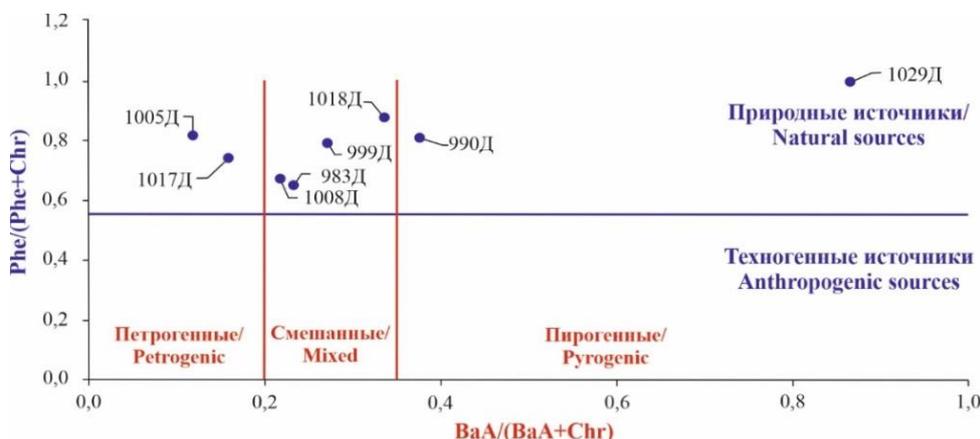


Рис. 6. Диаграммы соотношений приоритетных ПАУ в пробах донных отложений
 Fig. 6. Diagrams of ratios of priority PAHs in samples of bottom sediments

В силу того, что область проб вод в пространстве двух главных компонент формирует большее число полиаренов (рис. 5), для идентификации их источников в водах можно использовать также и другие индексы (табл. 5). Наряду с уже описанными нами выше соотношениями могут быть использованы также $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$, Flt/Pyr , а также $(\text{Pyr}+\text{Flt})/(\text{Chr}+\text{Phen})$. Однако по причине высокой концентрации Flt в водах, индексы, включающие только Flt и Pyr, демонстрируют противоположные результаты. Соотношение $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ показывает, что ПАУ всех, за исключением 999В, проб имеет пирогенное происхождение, Flt/Pyr, наоборот, петрогенное. По всей видимости, по той же причине все исследуемые пробы имеют пирогенный генезис при использовании индекса $(\text{Pyr}+\text{Flt})/(\text{Chr}+\text{Phen})$. Сложности также возникают при идентификации источников при помощи соотношения $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$, что, вероятно, связано с различной растворимостью Chr и BaA в воде, а также с большей податливостью BaA к фотохимической трансформации.

Таблица 4. Диагностические соотношения, используемые для идентификации источников ПАУ в донных отложениях исследуемых рек

Table 4. Diagnostic ratios used to identify sources of PAHs in bottom sediments of the studied rivers

Номер пробы Sample number	Antr/ (Antr+Phen)	Flt/ (Flt+Pyr)	BaA/ (BaA+Chr)	Phen/ (Phen+Chr)	(Pyr+BaP) (Chr+Phen)
990Д	0,02	0,44	0,38*	0,81	0,32
983Д	«-»	0,75	0,23	0,65	0,22
999Д	0,07	0,68	0,27	0,79	0,27
1005Д	«-»	0,83	0,12	0,81	1,03
1008Д	0,04	0,87	0,22	0,67	0,06
1018Д	0,06	0,66	0,34	0,88	0,35
1017Д	0,08	0,55	0,16	0,74	0,21
1029Д	0,03	0,79	0,87	0,99	6,50

Примечание. Жирным выделены значения, свойственные для пирогенных и техногенных источников; «-» – данные отсутствуют.

Note. Bold values are typical for pyrogenic and technogenic sources; «-» – no data available.

Таблица 5. Диагностические соотношения, пригодные для идентификации источников ПАУ в водах исследуемых рек

Table 5. Diagnostic ratios suitable for identifying PAHs sources in the river waters

Номер пробы Sample number	BaA/ (BaA+Chr)	Flt/ (Flt+Pyr)	Flt/Pyr	Phen/ (Phen+Chr)	(Pyr+Flt)/ (Chr+Phen)	(Pyr+BaP)/ (Chr+Phen)
990В	0,57	0,94	15,0	0,70	6,40	0,50
983В	0,40	0,81	4,3	0,68	1,11	0,32
999В	0,50	0,28	0,4	0,90	2,90	2,50
1005В	«-»	0,82	4,4	0,82	4,45	0,82
1008В	0,20	0,91	10,8	0,71	3,36	0,50
1018В	0,33	0,64	1,8	0,86	2,00	1,29
1017В	0,25	0,80	4,0	0,67	1,11	0,33
1029В	0,33	0,90	9,5	0,86	2,17	0,59

Примечание. Жирным выделены значения, свойственные для пирогенных и техногенных источников; «-» – данные отсутствуют.

Note. Values in bold are typical for pyrogenic and technogenic sources; «-» – no data available.

Индексы, отражающие степень «техногенности» (Phen/(Phen+Chr) и (Pyr+BaP)/(Chr+Phen)) объектов исследования, указывают на природное происхождение ПАУ в водах. Исключением в случае с (Pyr+BaP)/(Chr+Phen) являются пробы, отобранные в реках Тьяха и Лимбьяха. Учитывая то, что последняя из всех ис-

следуемых проб характеризуется максимальной концентрацией Pyr и минимальной Flt, можно сделать вывод о антропогенном генезисе ПАУ, содержащихся в водах данных рек. В итоге диаграмма соотношений приоритетных ПАУ в водных пробах рек ЯНАО будет выглядеть следующим образом (рис. 7).

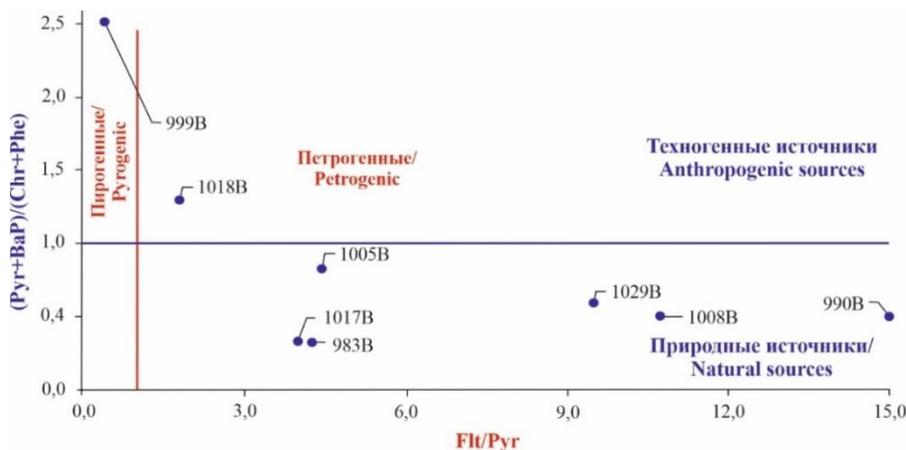


Рис. 7. Диаграммы соотношений приоритетных ПАУ в пробах вод исследуемых рек
 Fig. 7. Diagrams of ratios of priority PAHs in river waters

Оценка экологического состояния рек ЯНАО. На основе полученных данных о составе ПАУ можно провести оценку загрязнения исследуемых рек ЯНАО, методика расчета которой предложена в ряде опубликованных работ [34–36]. Степень канцерогенности донных отложений оценивалась с использованием коэффициента опасности ПАУ ($K_{\text{ПАУ}}$), расчет которого основывается на индексе токсичности (I_i) и концентрации ПАУ в донных отложениях (C_i , мкг/кг):

$$K_{\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^n (I_i \times C_i),$$

где I_i – индекс токсичности индивидуального ПАУ, выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена; для исследуемых веществ он равен: 0,001 – для нафталина, флуорена, фенантрена, 0,01 – антрацена, 0,08 – пирена, 1 для

бенз(а)пирена, 0,034 – флуорантена, 0,033 – бенз(а)антрацена, 0,26 – хризена, 0,1 – бенз(б)флуорантена, 0,01 бенз(к)флуорантена и 1,4 дифенз(а,h)антрацена [37]. Результаты расчета коэффициента опасности представлены на рис. 8, а.

На основе полученных данных установлено, что значение $K_{\text{ПАУ}}$ зависит от содержания НМ и ВМ соединений. Чем выше концентрация ВМ ПАУ, тем больше значение коэффициента опасности. Высокое значение $K_{\text{ПАУ}}$ зафиксировано в р. Апоку-яха (1029). Так, при одинаковой суммарной концентрации ПАУ в донных отложениях, $K_{\text{ПАУ}}$ для донных отложений, отобранных в р. Халытахояха (990), выше, чем для отложений р. Ханмей (1008), что обусловлено высоким содержанием ВМ соединений. Аналогичная картина прослеживается в образцах р. Таз (983) и р. Тьяха (1018).

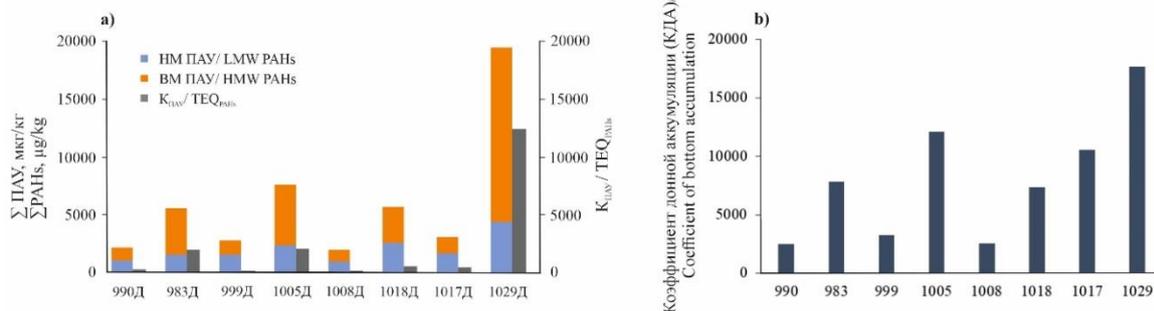


Рис. 8. Коэффициент опасности ПАУ (а) и коэффициент донной аккумуляции общего содержания ПАУ (б) в реках ЯНАО
 Fig. 8. PAHs hazard coefficient (a) and coefficient of bottom accumulation of total PAHs content (b) in YaNAD rivers

В качестве ориентировочно-допустимой величины для $K_{\text{ПАУ}}$ А.Ю. Опекунов в своей работе предложил использовать ПДК бенз(а)пирена в почве 20 мкг/кг [34]. Таким образом, полученные значения $K_{\text{ПАУ}}$ для

исследуемых рек ЯНАО превышают ориентировочно-допустимую величину от 8 (999, р. Лимбьяха) до 620 (1029, р. Апоку-яха) раз.

Для характеристики процессов, происходящих в водных объектах, был использован коэффициент донной аккумуляции (КДА), отражающий способность загрязняющих веществ накапливаться в донных отложениях. Данный коэффициент рассчитан для всех исследуемых образцов по формуле:

$$КДА = \frac{C_{до}}{C_{вода}}$$

где $C_{до}$ – концентрация загрязняющего вещества в донных отложениях, мг/кг или мкг/кг; $C_{вода}$ – концентрация загрязняющего вещества в воде, отобранной одновременно в этом же створе, мг/л или мкг/л [27].

Как правило, данный коэффициент используется для оценки экологического неблагополучия водных объектов, подвергающихся техногенному воздействию. Принято считать, что чем больше значение КДА, тем более сильному антропогенному воздействию подвергается водный объект [27]. Однако данный коэффициент стоит рассматривать в совокупности с другими показателями, характеризующими экологическое состояние водных объектов. Нами также были рассчитаны КДА для исследуемых рек ЯНАО, значения которых представлены на рис. 8, б.

Во всех случаях полученные коэффициенты свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения исследуемых объектов [27]. Однако стоит отметить, что наиболее интенсивное загрязнение характерно для рек, относящихся к водосборному бассейну р. Пур, где идет активная добыча углеводородного сырья. При сравнении расчетных значений коэффициентов КПАУ и КДА отмечается схожий характер распределения их величин.

Заключение

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что в донных отложениях рек содержание ПАУ выше, чем в поверхностных водах, что связано со способностью гидрофобных органических веществ, в том числе и ПАУ, накапливаться в донных отложениях. Однако и сам торф может быть источником данных соединений, поскольку установлено, что

ПАУ входят в состав почвенных липидов, в которых также обнаружены флуорантен, фенантрен, пирен, бензфлуорантены, хризен, бензпирен, бензантрацен, перилен.

Особенности распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент позволили выбрать индексы, диагностирующие источники ПАУ. Для донных отложений рек ЯНАО пригодными для идентификации источников ПАУ являются BaA/(BaA+Chr), Phen/(Phen+Chr) и (Pyr+BaP)/(Chr+Phen), для вод – Flt/Pyr и (Pyr+BaP)/(Chr+Phen). На основе полученных расчетных соотношений установлено, что источники поступления ПАУ в водотоки исследуемой территории имеют как природное, так и техногенное происхождение.

Оценка содержания и состава полициклических ароматических углеводородов в водах и донных отложениях рек ЯНАО, выполненная при помощи статистических методов, показала, что ПАУ поступают в речные воды в основном из природных петрогенных источников. Исключением являются реки Лимбьяха (999) и Тьяха (1018), в водах которых данные соединения, вероятнее всего, имеют пирогенный и петрогенный источник техногенного происхождения. Также ПАУ, идентифицированные и в воде, и в донных отложениях р. Апоку-яха (1029), имеют пирогенный источник, указывающий на антропогенное загрязнение, связанное, скорее всего, с процессами сжигания нефтей.

Проведенная экологическая оценка состояния рек, основанная на расчетах коэффициента опасности ПАУ и коэффициента донной аккумуляции, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения исследуемых объектов. Установлено, что наиболее интенсивное загрязнение характерно для рек, относящихся к водосборному бассейну р. Пур, где идет наиболее активная добыча углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (номер соглашения в ГИИС «Электронный бюджет» 075-15-2022-241).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорошавин В.Ю., Моисеенко Т.И. Вынос нефтяных углеводородов реками с территорий нефтегазодобывающих районов севера Западной Сибири // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 5. – С. 518–529.
2. Экологическое состояние водных объектов на территории нефтедобывающих комплексов Среднего Приобья / Л.К. Алтунина, Л.И. Сваровская, И.Г. Ященко, Е.А. Ельчанинова // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 3. – С. 340–345.
3. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic / J.E. Balmer, H. Hung, Y. Yu, R.J. Letcher, D.C.G. Muir // Emerging Contaminants. – 2019. – V. 5 – P. 128–142.
4. Содержание полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях оз. Кирилл-Выселор (ХМАО, Россия) / Н.А. Волкова, И.С. Иванова, Д.И. Чуйкина, И.С. Король // XXIII Всероссийское совещание по подземным водам востока России с международным участием. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2021. – С. 321–325.
5. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. – Ростов-на-Дону: НОК, 2008. – 222 с.
6. Yu H. Environmental carcinogenic polycyclic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity // J. Environ. Sci. Health Part C – Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. – 2002. – V. 20 (2). – P. 149–183.
7. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the dissolved phase, particulate matter, and sediment of the Sele River, Southern Italy: a focus on distribution, risk assessment, and sources / P. Montuori, E. De Rosa, F. Di Duca, B. De Simone, S. Scippa, I. Russo, P. Sarnacchiaro, M. Triassi // Toxics. – 2022. – V. 10. – 401.
8. PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China: occurrence, source, and probabilistic risk assessment / L. Dong, L. Lin, J. He, X. Pan, X. Wu, Y. Yang, Z. Jing, S. Zhang, G. Yin // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – V. 164. – P. 208–218.
9. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of a shallow, lowland dammed reservoir (on the example of the reservoir Blachownia, South Poland) / A. Pohl, M. Kostecki, I. Jureczko, M. Czaplicka, B. Łozowski // Archives of Environmental Protection. – 2018. – V. 44. – P. 10–23.
10. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 15.08.2022).

11. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13.12.2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями и дополнениями). URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения 15.08.2022).
12. Полициклические ароматические углеводороды в торфяных олиготрофных почвах северных территорий Западной Сибири / Д.А. Соколов, И.С. Иванова, С.В. Морозов, Т.Г. Пчельникова, Е.А. Солдатова // Почвоведение. – 2022. – № 10. – С. 1228–1240.
13. Халиков И.С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. – 2018. – Т. 27. – № 2. – С. 76–85.
14. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior / S. Baek, R. Field, M. Goldstone, P. Kirk, J. Lester, R. Perry // Water, Air, and Soil Pollution. – 1991. – V. 60. – P. 279–300.
15. Sharpe M. 10th anniversary lecture: looking to the future of POPs // Journal of Environmental Monitoring. – 2008. – V. 10. – P. 1259–1260.
16. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahuofang Reservoir, Northeast China / T. Lin, Y.W. Qin, B.H. Zheng, Y.Y. Li, Y. Chen, Z.G. Guo // Environmental Monitoring and Assessment. – 2013. – V. 185. – P. 945–953.
17. Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed / Y.Z. Tian, W.H. Li, G.L. Shi, Y.C. Feng, Y.Q. Wang // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – V. 248. – P. 89–96.
18. Доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2020 году». – М.: Росводресурсы, НИИ-Природа, 2022. – 510 с.
19. ПНД Ф 14.1.2:4.70-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (издание 2012 г.). – М., 1999. – 27 с.
20. НДИ 05.12-2007. Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. – Ростов-на-Дону, 2007. – 13 с.
21. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia / I.S. Ivanova, O.G. Savichev, N.S. Trifonov, Yu.V. Kolubaeva, N.A. Volkova // Water. – 2021. – V. 13. – 3107.
22. Растворенные формы миграции гумусовых кислот в поверхностных водных объектах Ямало-Ненецкого автономного округа / О.Е. Лепкурова, И.С. Иванова, Н.С. Трифонов, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 56–69.
23. Особенности формирования химического состава поверхностных вод арктических территорий Западной Сибири / Е.А. Солдатова, И.С. Иванова, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 11. – С. 1142–1156.
24. Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean // Bioaccumulation in marine organisms. – Amsterdam: Elsevier Science, 2002. – P. 241–318.
25. Reza J., Trejo A., Vera-Avila L.E. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method // Chemosphere. – 2002. – V. 47 (9). – P. 933–945.
26. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment / H. Yu, Y. Liu, C. Han, H. Fang, J. Weng, X. Shu, Y. Pan, L. Ma // Science of the Total Environment. – 2020. – V. 752. – 141764.
27. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34. – № 3. – С. 337–344.
28. Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 4 (36). – С. 92–96.
29. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // Organic Geochemistry. – 2002. – V. 33. – P. 489–515.
30. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. – 2017. – № 1. – С. 57–67.
31. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – V. 25. – P. 107–123.
32. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геоэкология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2005. – № 9–10. – С. 79–82.
33. Немировская И.А. Особенности распределения и состава углеводородов в донных осадках Штокманского месторождения (Баренцево Море) // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 452. – № 2. – С. 196–201.
34. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Опекунова М.Г. Технологическая трансформация состава донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2017. – № 4. – С. 48–61.
35. Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга / А.Ю. Опекунов, Е.С. Митрофанова, В.В. Спасский, М.Г. Опекунова, Н.А. Шейнман, А.В. Чернышова // Водные ресурсы. – 2020. – Т. 47. – № 2. – С. 196–207.
36. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: Sediment-water partitioning, source identification and environmental health risk assessment / C. Sun, J. Zhang, Q. Ma, Y. Chen, H. Ju // Environmental Geochemistry and Health. – 2016. – V. 39. – P. 63–74.
37. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга / А.Ю. Опекунов, Е.С. Митрофанова, С. Санни, Р. Коммедал, М.Г. Опекунова, А.С. Баги // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2015. – Т. 7. – № 4. – С. 98–109.

Поступила 08.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 12.01.2023 г.

Информация об авторах

Волкова Н.А., младший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; аспирант лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН.

Иванова И.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Соколов Д.А., доктор биологических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; ведущий научный сотрудник Института почвоведения и агрохимии СО РАН.

Колубаева Ю.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Чуйкина Д.И., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314

CONCENTRATIONS AND SOURCES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER AND SEDIMENTS OF RIVERS OF NORTHERN OIL AND GAS PRODUCING TERRITORIES OF WESTERN SIBERIA

Natalia A. Volkova^{1,2},
VolkovaNA@ipgg.sbras.ru

Irina S. Ivanova¹,
IvanovaIS_1986@mail.ru

Denis A. Sokolov^{1,3},
sokolovdenis@mail.ru

Yuliya V. Kolubaeva¹,
Kolubaeva@inbox.ru

Daria I. Chuikina¹,
ChuykinaDI@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS,
8/2, Ac. Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance. Huge reserves of both fresh water and hydrocarbons are concentrated on the territory of Western Siberia, the extraction and development of which is increasing every year. Oil is one of the main environmental risk factors for the natural ecosystems of the North. Among the components of oil, polycyclic aromatic hydrocarbons stand out, which have carcinogenic and mutagenic properties and have a negative impact on natural ecosystems. However, there are quite a lot of sources of these organic pollutants entering the environment, including they can be of both natural and anthropogenic origin. The relevance of the study of the content and composition of these components is caused not only by their toxicity, but also by their resistance to chemical and biological transformation, high migration activity and ability to accumulate in natural environments.

The aim of this work was to study the individual composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of rivers, and to identify possible sources of polycyclic aromatic hydrocarbons entering water bodies of the Arctic zone of Western Siberia.

Objects: river waters and bottom sediments taken from eight watercourses in the territory of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug. The objects were chosen in such a way as to cover rivers of various orders within the catchment basins of the main rivers of the Yamalo-Nenets Autonomous District.

Methods. The content and individual composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of rivers were determined in the laboratory of physical and chemical studies of core and reservoir fluids of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS (Tomsk) using high-performance liquid chromatography. Statistical processing of the obtained data was carried out using the Microsoft Office Excel and PAST V2.17 software packages.

Results. The features of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of the rivers of the northern territories of Western Siberia have been studied. The total content of polycyclic aromatic hydrocarbons in the river waters of the Yamalo-Nenets Autonomous District varies from 292,8 to 1098,0 ng/l. The minimum content of polycyclic aromatic hydrocarbons, represented mainly by low molecular weight compounds (mainly phenanthrene), associated with terrestrial higher vegetation, was established in the Mahanyad-Pusyakh River, which is a tributary of the Nadym River. The highest concentration of the studied compounds, represented mainly by high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons, was identified in the water of the Apoku-yakha River, tested near the developed deposits and related to the catchment area of the Pur River. The sources of identified compounds in this sample can be associated with both petrogenic and pyrogenic processes. The total content of polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments varies from 1900 to 20000 µg/kg, which is due to the presence of not only natural, but also anthropogenic pollution. The maximum concentration of these compounds was found in the bottom sediments of the Apoku-yakha River. Using statistical analysis, indices diagnosing polycyclic aromatic hydrocarbon sources were established: for water – ratios Flt/Pyr and $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$, for bottom sediments – ratios $BaA/(BaA+Chr)$, $Phen/(Phen+Chr)$ and $(Pyr+BaP)/(Chr+Phen)$. On the basis of the data obtained, it was found that polycyclic aromatic hydrocarbons enter the rivers, as a rule, from natural sources. The probable sources of polycyclic aromatic hydrocarbons entering bottom sediments can be divided into several groups: oil burning, combustion processes, as well as mixed sources. Polycyclic aromatic hydrocarbons identified in water and bottom sediments of the Apoku-yakha River have an anthropogenic genesis. The environmental assessment of the state of the rivers, based on the calculation of the polycyclic aromatic hydrocarbon hazard coefficient and the bottom accumulation coefficient, indicates a high level of chronic pollution of the studied objects. It was established that the most intense pollution is characteristic of the rivers belonging to the catchment area of the Pur River, where the most active hydrocarbon production takes place.

Key words:

polycyclic aromatic hydrocarbons, river waters – bottom sediments, sources, high-performance liquid chromatography, Western Siberia.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2022-241).

REFERENCES

- Khoroshavin V.Y., Moiseenko T.I. Petroleum hydrocarbon runoff in rivers flowing from oil-and-gas-producing regions in Northwestern Siberia. *Water Resources*, 2014, vol. 41, no. 5, pp. 532–542.
- Altunina L.K., Svarovskaya L.I., Yaschenko I.G., El'chaninova E.A. Ecological state of water bodies in middle Ob oil-producing areas. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 5, pp. 452–456.
- Balmer J.E., Hung H., Yu Y., Letcher R.J., Muir D.C.G. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. *Emerging Contaminants*, 2019, vol. 5, pp. 128–142.
- Volkova N.A., Ivanova I.S., Chuykina D.I., Korol I.S. Soderzhanie politsiklicheskih aromaticshekikh uglevodorodov v vode i donnykh otlozheniyakh oz. Kirill-Vyslor (KhMAO, Rossiya) [The content of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of the Kirill-Vyslor lake (KhMAO, Russia)]. *XXIII Vserossiyskoe soveshchanie po podzemnym vodam vostoka Rossii s mezhdunarodnym uchastiyem* [XXIII Russian Conference by Groundwater in the East of Russia with International Participation]. Irkutsk, Institute of the Earth's Crust SB RAS Publ., 2021. pp. 321–325.
- Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. *Problemy nefianogo zagriazneniya presnovodnykh ekosistem* [Issues of oil pollution in the fresh-water ecosystems]. Rostov-on-Don, NOK Publ., 2008. 222 p.
- Yu H. Environmental carcinogenic polycyclic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *J. Environ. Sci. Health Part C – Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, 2002, vol. 20 (2), pp. 149–183.
- Montuori P., De Rosa E., Di Duca F., De Simone B., Scippa S., Russo I., Sarnacchiaro P., Triassi M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the dissolved phase, particulate matter, and sediment of the Sele River, Southern Italy: a focus on distribution, risk assessment, and sources. *Toxics*, 2022, vol. 10, 401.
- Dong L., Lin L., He J., Pan X., Wu X., Yang Y., Jing Z., Zhang S., Yin G. PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China: occurrence, source, and probabilistic risk assessment. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, vol. 164, pp. 208–218.
- Pohl A., Kostecki M., Jureczko I., Czaplicka M., Łozowski B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of a shallow, lowland dammed reservoir (on the example of the reservoir Blachownia, South Poland. *Archives of Environmental Protection*, 2018, vol. 44, pp. 10–23.
- Sanitarnye pravila i normy SanPiN 1.2.3685-21. *Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya* [Sanitary rules and norms SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (accessed 15 August 2022).
- Prikaz Ministerstva selskogo khozyaystva RF ot 13.12.2016 g. N 552 «Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predelno dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya» (s izmeneniyami i dopolnениyami) [Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 N 552 «Water quality standards for fishery waterbodies, including maximum concentration limits of pollutants in the water» (as amended and supplemented)]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (accessed 15 August 2022).
- Sokolov D.A., Ivanova I.S., Morozov S.V., Pchelnikova T.G., Soldatova E.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oligotrophic peat soils of the northern territories of Western Siberia. *Eurasian Soil Science*, 2022, no. 10, pp. 1228–1240. In Rus.
- Khalikov I.S. Identification of natural objects contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons with the use of molecular relations. *Ekologicheskaya khimiya*, 2018, vol. 27, no. 2, pp. 76–85. In Rus.
- 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.
- Sharpe M. 10th anniversary lecture: looking to the future of POPs. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, vol. 10, pp. 1259–1260.
- Lin T., Qin Y.W., Zheng B.H., Li Y.Y., Chen Y., Guo Z.G. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dahofang Reservoir, Northeast China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, vol. 185, pp. 945–953.
- 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. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, vol. 248, pp. 89–96.
- Doklad «O sostoyanii i ispolzovanii vodnykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2020 godu» [Report «On the state and use of water resources of the Russian Federation in 2020»]. Moscow, Rosvodresursy, NIA-Priroda Publ., 2022. 510 p.
- PND F 14.1:2:4.70-96. *Kolichestvenny khimicheskii analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy politsiklicheskih aromaticshekikh uglevodorodov v pit'evykh, prirodnykh i stokhnykh vodakh metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii (izdaniye 2012 g.)* [Quantitative chemical analysis of waters. Methodology for measuring mass concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking, natural and waste waters by high performance liquid chromatography (edition 2012)]. Moscow, 1999. 27 p.
- NDI 05.12-2007. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli politsiklicheskih aromaticshekikh uglevodorodov v probakh pochv i donnykh otlozheniy presnykh i morskikh vodnykh obyektov* [Method for measuring the mass fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and bottom sediment samples of fresh and marine water bodies]. Rostov-on-Don, 2007. 13 p.
- Ivanova I.S., Savichev O.G., Trifonov N.S., Kolubaeva Yu.V., Volkova N.A. Major-Ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia. *Water*, 2021, vol. 13, 3107.
- Lepokurova O.E., Ivanova I.S., Trifonov N.S., Kolubaeva Y.V., Sokolov D.A. Dissolved forms of migration of humic substances in surface water bodies of the Yamal-Nenets autonomous district. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 56–69. In Rus.
- Soldatova E.A., Ivanova I.S., Kolubaeva Yu.V., Sokolov D.A. // Features of the formation of the chemical composition of surface water in the arctic territories of Western Siberia // *Geochemistry International*, 2022, vol. 67, no. 11, pp. 1142–1156. In Rus.
- Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean. *Bioaccumulation in marine organisms*. Amsterdam, Elsevier Science, 2002. pp. 241–318.
- Reza J., Trejo A., Vera-Avila L.E. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, 2002, vol. 47, no. 9, pp. 933–945.
- Yu H., Liu Y., Han C., Fang H., Weng J., Shu X., Pan Y., Ma L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 752, 141764.
- Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. Chronic pollution of fresh-water bodies: data on accumulation of pesticides, oil products, and other toxic substances in bottom deposits. *Water Resources*, 2007, vol. 34, no. 3, pp. 314–320.

28. Khaustov A.P., Redina M.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons as a geochemical markers for oil pollution of the environment. *Exposition Oil & Gas*, 2014, no. 4, pp. 92–96. In Rus.
29. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell 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.
30. Khaustov A.P., Redina M.M. Geochemical markers based on concentration ratios of PAH in oils and oil-polluted areas. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55, no. 1, pp. 98–107.
31. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, vol. 25, pp. 107–123.
32. Bachurin B.A., Odintsova T.A. Problemy diagnostiki i kontrolya neftyanykh zagryazneniy prirodnykh geosystem [Problems of diagnostics and control of oil pollution of natural geosystems]. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2005, no. 9–10, pp. 79–82.
33. Nemirovskaya I.A. Osobennosti raspredeleniya i sostava uglevodorodov v donnykh osadkakh Shtokmanskogo mestorozhdeniya (Barentsevo More) [Features of the distribution and composition of hydrocarbons in the bottom sediments of the Shtokman field (Barents Sea)]. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 452, no. 2, pp. 196–201.
34. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Opekunova M.G. Technogenic transformation of the bottom sediments of rivers and canals of St. Petersburg. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, 2017, no. 4, pp. 48–61. In Rus.
35. Opekunov A.Y., Spasskii V.V., Opekunova M.G., Sheinerman N.A., Chernyshova A.V., Mitrofanova E.S. Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg. *Water Resources*, 2020, vol. 47, no. 2, pp. 282–293.
36. Sun C., Zhang J., Ma Q., Chen Y., Ju H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: Sediment-water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, vol. 39, pp. 63–74.
37. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Sanni S., Kommedal R., Opekunova M.G., Bagi A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of rivers and canals of Saint Petersburg. *Vestniks of Saint Petersburg University*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 98–109. In Rus.

Received: 8 November 2022.

Reviewed: 12 January 2023.

Information about the authors

Natalia A. Volkova, junior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS.

Irina S. Ivanova, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Denis A. Sokolov, Dr. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; leading researcher, Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS.

Yuliya V. Kolubaeva, Cand. Sc., researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Daria I. Chuikina, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.